

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 835 576**

51 Int. Cl.:

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.06.2015** **PCT/US2015/037134**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.12.2015** **WO15200294**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.06.2015** **E 15733985 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.10.2020** **EP 3161020**

54 Título: **Composiciones de poliolefina y usos de las mismas**

30 Prioridad:

27.06.2014 US 201414316877

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

22.06.2021

73 Titular/es:

DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)

2040 Dow Center

Midland, MI 48674, US

72 Inventor/es:

KABABIK, DAVID W.;

PLETCHER, KATHLEEN E.;

WANG, JIAN;

BRODIL, JASON C.;

TAMBLING, TROY M.;

REIB, ROBERT N. y

KAPUR, MRIDULA

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 835 576 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 poliolefina y usos de las mismas

Campo técnico

- 5 Las realizaciones de la presente divulgación se refieren en general a composiciones de poliolefina y, más particularmente, a composiciones de poliolefina adecuadas para aplicaciones de moldeo por inyección y usos de las mismas.

Antecedentes

- 10 Generalmente se conoce el uso de composiciones de polietileno, tales como polietilenos lineales de baja densidad y/o polietilenos de alta densidad, en la fabricación de artículos moldeados por inyección. Se puede emplear cualquier método convencional, tal como un proceso en fase gaseosa, proceso en suspensión o proceso en disolución, para producir dichas composiciones de polietileno. Además, se puede emplear cualquier método convencional, como el proceso de moldeo por inyección, para producir dichos artículos moldeados por inyección.

- 15 A pesar de los esfuerzos investigadores para mejorar las propiedades de los artículos moldeados por inyección, todavía se demanda una mejora de las propiedades organolépticas para conferir mejores propiedades de sabor y olor en los dispositivos de almacenamiento de alimentos al tiempo que se minimiza cualquier impacto negativo en las propiedades mecánicas de dichos dispositivos y/o proceso de almacenamiento de alimentos para su elaboración.

Por consiguiente, es posible que se demanden composiciones de poliolefina alternativas apropiadas para aplicaciones moldeadas por inyección que tengan propiedades organolépticas mejoradas con un impacto mínimo en las propiedades mecánicas.

Sumario

- 20 En las realizaciones de la presente memoria se divulgan composiciones de polietileno lineal de baja densidad apropiadas para aplicaciones de moldeo por inyección. Las composiciones comprenden menor o igual que un 100 por ciento en peso de unidades derivadas del etileno, menos de un 35 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina, en las que dicha composición de polietileno lineal de baja densidad se caracteriza por una densidad dentro del intervalo de 0,912 a 0,925 g/cm³, una distribución de peso molecular (M_w/M_n) dentro el intervalo de 2,5 a 4,5, un índice de fluidez (I_2) dentro del intervalo de 15 a 30 g/10 minutos, una distribución de peso molecular (M_z/M_w) dentro del intervalo de 1,9 a 3, una insaturación vinílica de menos de 0,1 vinilos por cada mil átomos de carbono presentes en la composición de polietileno lineal de baja densidad y una relación de viscosidad de a cizalladura nula (ZSVR) dentro del intervalo de 1 a 1,2.

- 30 También se divulgan en las realizaciones de la presente memoria artículos para almacenar objetos. Los artículos comprenden un recipiente y una tapa adaptados para su fijación de manera fiable al recipiente. El recipiente y la tapa se conforman a partir de una composición de polietileno lineal de baja densidad que comprende menor o igual que un 100 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno, menos de un 35 por ciento en peso de las unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina, en los que dicha composición de polietileno lineal de baja densidad se caracteriza por una densidad dentro del intervalo de 0,912 a 0,925 g/cm³, una distribución de peso molecular (M_w/M_n) dentro del intervalo de 2,5 a 4,5, un índice de fluidez (I_2) dentro del intervalo de 15 a 30 g/10 minutos, una distribución de peso molecular (M_z/M_w) dentro del intervalo de 1,9 a 3, una insaturación vinílica de menos de 0,1 vinilos por cada mil átomos de carbono presentes en la cadena principal de dicha composición y una relación de viscosidad a cizalladura nula (ZSVR) dentro del intervalo de 1 a 1,2.

- 40 En algunas realizaciones de la presente memoria, la composición de polietileno lineal de baja densidad tiene una densidad dentro del intervalo de 0,912 a 0,925 g/cm³, una distribución de peso molecular (M_w/M_n) dentro del intervalo de 2,5 a 4,5, un índice de fluidez (I_2) dentro del intervalo de 15 a 30 g/10 minutos, una distribución de peso molecular (M_z/M_w) dentro del intervalo de 1,9 a 3, una insaturación vinílica de menos de 0,1 vinilos por cada mil átomos de carbono presentes en la composición de polietileno lineal de baja densidad y una relación de viscosidad a cizalladura nula (ZSVR) dentro del intervalo de 1 a 1,2. La composición de polietileno lineal de baja densidad se puede caracterizar además por tener una densidad dentro del intervalo de 0,915 a 0,922 g/cm³ y un índice de fluidez (I_2) dentro del intervalo de 18 a 28 g/10 minutos.

En las realizaciones de la presente memoria, las composiciones de polietileno lineal de baja densidad pueden tener una fracción extraíble en hexano dentro del intervalo de un 0,5 a un 2 por ciento en peso, basado en el peso de la composición de polietileno lineal de baja densidad.

- 50 También se divulgan en las realizaciones de la presente memoria artículos moldeados por inyección. Los artículos moldeados por inyección comprenden las composiciones de polietileno lineal de baja densidad descritas en la presente memoria. Los artículos moldeados por inyección pueden ser un dispositivo de almacenamiento o un dispositivo de cierre.

Las características y ventajas adicionales de las realizaciones se expondrán en la descripción detallada siguiente, y en parte resultarán evidentes de forma sencilla para los expertos en la técnica a partir de esa descripción o serán

reconocibles mediante la práctica de las realizaciones descritas en la presente memoria, incluida la descripción detallada siguiente, así como en las reivindicaciones.

Se debe entender que tanto la descripción anterior como la siguiente describen diversas realizaciones y están destinadas a proporcionar una visión general o marco para comprender la naturaleza y el carácter de la materia
5 objetivo reivindicada.

Descripción detallada

A continuación, se hace referencia en detalle a realizaciones de composiciones de poliolefina y usos de las mismas. Las composiciones de poliolefina descritas en la presente memoria pueden resultar apropiadas para su uso en aplicaciones de moldeo por inyección, moldeo, moldeo rotativo y moldeo por soplado, estructuras de multicapa y
10 artículos fabricados a partir de las mismas. Se debe entender, no obstante, que esto es simplemente una implementación ilustrativa de las composiciones divulgadas en la presente memoria. Las composiciones pueden resultar de aplicación a otras tecnologías que sean susceptibles de problemas similares a los comentados con anterioridad. Por ejemplo, las composiciones de poliolefina pueden resultar apropiadas para su uso en aplicaciones de revestimiento por extrusión o laminado por extrusión.

En las realizaciones de la presente memoria, se divulga una composición de poliolefina. La composición de poliolefina es una composición de polietileno lineal de baja densidad apropiada para aplicaciones de moldeo por inyección que comprende menor o igual que un 100 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno y menos de un 35 por
15 ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina. Todos los valores y subintervalos individuales se incluyen y divulgan en la presente memoria.

En algunas realizaciones, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender al menos un 65 por ciento, al menos un 70 por ciento, al menos un 75 por ciento, al menos un 80 por ciento, al menos un 85 por ciento, o al menos un 90 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno. En otras realizaciones, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender un 65 por ciento – 99 por ciento, un 70 por ciento - 99 por ciento, un 75 por ciento - 95 por ciento o un 80 por ciento - 95 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno.

En algunas realizaciones, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender menos de un 30 por ciento, menos de un 25 por ciento, menos de un 20 por ciento, menos de un 15 por ciento, menos de un 14 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina. En otras realizaciones, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender un 1 por ciento - 35 por ciento, un 1 por ciento - 30 por ciento, un 1 por ciento - 25 por ciento, un 2 por ciento - 20 por ciento, un 2 por ciento - 15 por ciento o un 5 por ciento - 15 por
25
30 ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina.

Típicamente, los comonómeros de α -olefina no tienen más de 20 átomos de carbono. Por ejemplo, en algunas realizaciones, los comonómeros de α -olefina pueden tener de 3 a 10 átomos de carbono (que también se pueden indicar como C3-C10) o de 3 a 8 átomos de carbono (C3-C8). Los ejemplos de comonómeros de α -olefina pueden incluir, sin limitación, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno y 4-metil-1-penteno. En algunas realizaciones, el uno o más comonómeros de α -olefina se pueden seleccionar, por ejemplo, entre el grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno; o como alternativa, entre el grupo que
35 consiste en 1-hexeno y 1-octeno.

El etileno y, opcionalmente, uno o más comonómeros de α -olefina se pueden (co)polimerizar para formar la composición de polietileno lineal de baja densidad. Los términos (co)polimerizar, (co)polimerizado, (co)polimerización se refieren todos tanto a la polimerización de etileno como a la copolimerización de etileno y uno o más comonómeros de α -olefina.

La composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender además menor o igual que 100 partes en peso de residuos de hafnio que quedan procedentes del catalizador de metaloceno basado en hafnio por cada millón de partes de la composición de polietileno lineal de baja densidad. Todos los valores individuales y subintervalos menores o iguales que 100 ppm se incluyen y divulgan en la presente memoria; por ejemplo, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender además menor o igual que 10 partes en peso de residuos de hafnio que quedan procedentes del catalizador de metaloceno basado en hafnio por cada millón de partes de composición de polietileno lineal de baja densidad; o como alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender además menor o igual que 8 partes en peso de residuos de hafnio que quedan procedentes de catalizador de metaloceno basado en hafnio por cada millón de partes de composición de polietileno lineal de baja densidad; o como alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender además menor o igual que 6 partes en peso de residuos de hafnio que quedan procedentes del catalizador de metaloceno basado en hafnio por cada millón de partes de composición de polietileno lineal de baja densidad; o como alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender además menor o igual que 4 partes en peso de residuos de hafnio que quedan procedentes del catalizador de metaloceno basado en hafnio por cada millón de partes de composición de polietileno lineal de baja densidad; o como alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender además menor o igual que 2 partes en peso de residuos de hafnio que quedan procedentes del catalizador de metaloceno basado en hafnio por cada millón de partes de
45
50
55

- composición de polietileno lineal de baja densidad; o como alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender además menor o igual que 1,5 partes en peso de residuos de hafnio que quedan procedentes del catalizador de metalloceno basado en hafnio por cada millón de partes de composición de polietileno lineal de baja densidad; o como alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender además menor o igual que 1 parte en peso de residuos de hafnio que quedan procedentes del catalizador de metalloceno basado en hafnio por cada millón de partes de composición de polietileno lineal de baja densidad; o como alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender además menor o igual que 0,75 partes en peso de residuos de hafnio que quedan procedentes del catalizador de metalloceno basado en hafnio por cada millón de partes de composición de polietileno lineal de baja densidad; o como alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender además menor o igual que 0,5 partes en peso de residuos de hafnio que quedan procedentes del catalizador de metalloceno basado en hafnio por cada millón de partes de composición de polietileno lineal de baja densidad; la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender además menor o igual que 0,25 partes en peso de residuos de hafnio que quedan procedentes del catalizador de metalloceno basado en hafnio por cada millón de partes de composición de polietileno lineal de baja densidad.
- Los residuos de hafnio que quedan procedentes del catalizador de metalloceno basado en hafnio en la composición de polietileno lineal de baja densidad se pueden medir mediante fluorescencia de rayos X (XRF), que se calibra con patrones de referencia. Los gránulos de resina polimérica se moldearon por compresión a temperatura elevada en placas que tenían un espesor de aproximadamente 3/8 de pulgada (0,95 cm) para la medición por rayos X en un método preferido. A concentraciones muy bajas de metal, tales como por debajo de 0,1 ppm, ICP-AES sería un método apropiado para determinar los residuos metálicos presentes en la composición de polietileno lineal de baja densidad. En algunas realizaciones, la composición de polietileno lineal de baja densidad no tiene sustancialmente contenido de cromo, circonio o titanio, es decir, nada o únicamente lo que los expertos en la técnica considerarían como trazas de estos metales presentes, tal como, por ejemplo, menos de 0,001 ppm.
- La composición de polietileno lineal de baja densidad está sustancialmente libre de cualquier ramificación de cadena larga y, en algunas realizaciones, la composición de polietileno lineal de baja densidad está libre de cualquier ramificación de cadena larga. Sustancialmente libre de cualquier ramificación de cadena larga, como se usa en la presente memoria, se refiere a una composición de polietileno lineal de baja densidad sustituida con menos de aproximadamente 0,1 ramificaciones de cadena larga por cada 1000 carbonos totales y, en algunas realizaciones, menos de aproximadamente 0,01 ramificaciones de cadena larga por cada 1000 carbonos totales.
- La composición de polietileno lineal de baja densidad puede tener una densidad dentro del intervalo de 0,912 a 0,925. Todos los valores individuales y subintervalos de 0,912 a 0,925 g/cm³ se incluyen y divulgan en la presente memoria; por ejemplo, en algunas realizaciones, la densidad puede estar dentro del intervalo de 0,912 a 0,923 g/cm³ o 0,915 a 0,922 g/cm³.
- La composición de polietileno lineal de baja densidad puede tener una distribución de peso molecular (M_w/M_n) (medida según el método convencional de cromatografía de permeabilidad de gel (GPC)) dentro del intervalo de 2,5 a 4,5. Todos los valores individuales y subintervalos de 2,5 a 4,5 se incluyen y divulgan en la presente memoria; por ejemplo, la distribución del peso molecular (M_w/M_n) puede ser desde un límite inferior de 2,5, 2,7 o 2,9 hasta un límite superior de 3,2, 3,6, 3,8, 3,9, 4,2, 4,4 o 4,5.
- La composición de polietileno lineal de baja densidad puede tener un índice de fluidez (I_2) dentro del intervalo de 15 a 30 g/10 minutos. Todos los valores individuales y subintervalos de 15 a 30 g/10 minutos se incluyen y divulgan en la presente memoria. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el índice de fluidez (I_2) está dentro del intervalo de 15 a 30 g/10 minutos, 15 a 28 g/10 minutos o 18 a 28 g/10 minutos.
- La composición de polietileno lineal de baja densidad puede tener una distribución de peso molecular (M_z/M_w) (medida de acuerdo con el método GPC convencional) dentro del intervalo de 1,9 a 3. Todos los valores individuales y subintervalos de 1,9 a 3 se incluyen y divulgan en la presente memoria. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la distribución del peso molecular (M_z/M_w) (medida de acuerdo con el método GPC convencional) está dentro del intervalo de 1,9 a 2,8, o 1,9-2,5.
- La composición de polietileno lineal de baja densidad tiene una insaturación vinílica de menos de 0,1 vinilos por cada mil átomos de carbono presentes en la composición de polietileno lineal de baja densidad. Todos los valores individuales y subintervalos de menos de 0,1 se incluyen y divulgan en la presente memoria. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede tener una insaturación vinílica de menos de 0,08 vinilos por cada mil átomos de carbono presentes en la composición de polietileno lineal de baja densidad. En otras realizaciones, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede tener una insaturación vinílica de menos de 0,05 vinilos por cada mil átomos de carbono presentes en la composición de polietileno lineal de baja densidad.
- La composición de polietileno lineal de baja densidad puede tener una relación de viscosidad a cizalladura nula (ZSVR) dentro del intervalo de 1,0 a 1,2. Todos los valores individuales y subintervalos de 1,0 a 1,2 se incluyen y divulgan en la presente memoria.
- La composición de polietileno lineal de baja densidad según la presente invención tiene un peso molecular (M_n) dentro

del intervalo de 8.000 a 25.000 g/mol. Todos los valores individuales y subintervalos de 8.000 a 25.000 g/mol se incluyen y divulgan en la presente memoria; por ejemplo, el peso molecular (M_n) puede variar desde un límite inferior de 8.000, 9.000, 10.000, 11.000 o 12.000 g/mol hasta un límite superior de 23.000, 22.000, 21.000 o 20.000 g/mol.

5 La composición de polietileno lineal de baja densidad según la presente invención tiene un peso molecular (M_w) dentro del intervalo de 10.000 a 80.000 g/mol. Todos los valores individuales y subintervalos de 10.000 a 80.000 g/mol se incluyen y divulgan en la presente memoria; por ejemplo, el peso molecular (M_w) puede ser desde un límite inferior de M_w (inferior) 10.000, 20.000, 30.000 o 40.000 g/mol hasta un límite superior de 80.000, 75.000, 70.000, 65.000, 60.000 o 55.000 g/mol.

10 En las realizaciones de la presente memoria, la composición de polietileno lineal de baja densidad se caracteriza por una densidad dentro del intervalo de 0,912 a 0,925 g/cm³, una distribución de peso molecular (M_w/M_n) dentro del intervalo de 2,5 a 4,5, un índice de fluidez (I_2) dentro del intervalo de 15 a 30 g/10 minutos, una distribución de peso molecular (M_z/M_w) dentro del intervalo de 1,9 a 3, una insaturación vinílica de menos de 0,1 vinilos por cada mil átomos de carbono presentes en la cadena principal de dicha composición, y una relación de viscosidad a cizalladura nula (ZSVR) dentro del intervalo de 1 a 1,2. En algunas realizaciones, la composición de polietileno lineal de baja densidad se caracteriza por tener una densidad dentro del intervalo de 0,915 a 0,922 g/cm³, y un índice de fluidez (I_2) dentro del intervalo de 18 a 28 g/10 minutos.

En algunas realizaciones, la composición de polietileno lineal de baja densidad se caracteriza por tener una densidad dentro del intervalo de 0,915 a 0,922 g/cm³, una distribución de peso molecular (M_w/M_n) dentro del intervalo de 2,5 a 4,5, un índice de fluidez (I_2) dentro del intervalo de 15 a 30 g/10 minutos, una distribución de peso molecular (M_z/M_w) dentro del intervalo de 1,9 a 3, una insaturación vinílica de menos de 0,1 vinilos por cada mil átomos de carbono presentes en la cadena principal de dicha composición y una relación de viscosidad de corte nula (ZSVR) dentro del intervalo de 1 a 1,2. En otras realizaciones, la composición de polietileno lineal de baja densidad se caracteriza por tener una densidad dentro del intervalo de 0,912 a 0,925 g/cm³, una distribución de peso molecular (M_w/M_n) dentro del intervalo de 2,5 a 4,5, un índice de fluidez (I_2) dentro del intervalo de 18 a 28 g/10 minutos, una distribución de peso molecular (M_z/M_w) dentro del intervalo de 1,9 a 3, una insaturación vinílica de menos de 0,1 vinilos por cada mil átomos de carbono presentes en la cadena principal de dicha composición y una relación de viscosidad a cizalladura nula (ZSVR) dentro del intervalo de 1 a 1,2. En otras realizaciones, la composición de polietileno lineal de baja densidad se caracteriza por tener una densidad dentro del intervalo de 0,915 a 0,922 g/cm³, una distribución de peso molecular (M_w/M_n) dentro del intervalo de 2,5 a 4,5, un índice de fluidez (I_2) dentro del intervalo de 18 a 28 g/10 minutos, una distribución de peso molecular (M_z/M_w) dentro del intervalo de 1,9 a 3, una insaturación vinílica de menos de 0,1 vinilos por cada mil átomos de carbono presentes en la cadena principal de dicha composición, y una relación de viscosidad a cizalladura nula (ZSVR) dentro del intervalo de 1 a 1,2.

35 Sin pretender quedar ligado a teoría alguna, se piensa que los niveles bajos de extracción de hexano pueden conducir a propiedades organolépticas mejoradas, tales como el sabor. Por consiguiente, en algunas realizaciones, la composición de polietileno lineal de baja densidad tiene una fracción extraíble en hexano dentro del intervalo de un 0,5 a un 2 por ciento en peso, basado en el peso de la composición lineal de baja densidad. En otras realizaciones, la composición de polietileno lineal de baja densidad tiene una fracción extraíble en hexano dentro del intervalo de un 0,5 a un 1,5 por ciento en peso, basado en el peso de la composición lineal de baja densidad.

40 La composición de polietileno lineal de baja densidad puede además comprender uno o más aditivos adicionales. Dichos aditivos incluyen, sin limitación, uno o más agentes de neutralización basados en hidrotalcita, agentes antiestáticos, potenciadores de color, tintes, lubricantes, materiales de relleno, pigmentos, antioxidantes primarios, antioxidantes secundarios, coadyuvantes de procesamiento, estabilizadores UV, agentes de nucleación y combinaciones de los mismos.

45 La composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender de aproximadamente un 0 a aproximadamente un 10 por ciento en peso combinado de dichos aditivos, basado en el peso de la composición de polietileno lineal de baja densidad que incluye dichos aditivos. Todos los valores individuales y subintervalos de aproximadamente un 0 a aproximadamente un 10 por ciento en peso se incluyen y divulgan en la presente memoria; por ejemplo, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender de un 0 a un 7 por ciento en peso combinado de aditivos, basado en el peso de la composición de polietileno lineal de baja densidad que incluye dichos aditivos; como alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender de un 0 a un 5 por ciento en peso combinado de aditivos, basado en el peso de la composición de polietileno lineal de baja densidad que incluye dichos aditivos; o como alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender de un 0 a un 3 por ciento en peso combinado de aditivos, basado en el peso de la composición de polietileno lineal de baja densidad que incluye dichos aditivos; o como alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender de un 0 a un 2 por ciento en peso combinado de aditivos, basado en el peso de la composición de polietileno lineal de baja densidad que incluye dichos aditivos; o como alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender de un 0 a un 1 por ciento en peso combinado de aditivos, basado en el peso de la composición de polietileno lineal de baja densidad que incluye dichos aditivos; o como alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender de un 0 a un 0,5 por ciento en peso combinado de aditivos, basado en el peso de la composición de polietileno lineal de baja densidad que incluye dichos aditivos.

Se puede emplear cualquier reacción de (co)polimerización de etileno convencional para producir las composiciones de polietileno lineal de baja densidad descritas en la presente memoria. Dichas reacciones de (co)polimerización de etileno convencionales incluyen, sin limitación, un proceso de polimerización en fase gaseosa, proceso de polimerización en fase de suspensión, proceso de polimerización en fase de disolución y combinaciones de los mismos, que usan uno o más reactores convencionales, por ejemplo, reactores de fase gaseosa de lecho fluidizado, reactores de bucle, reactores de tanque agitado, reactores discontinuos en paralelo, en serie y/o cualquier combinación de los mismos. Por ejemplo, la composición de polietileno lineal de baja densidad se puede producir mediante un proceso de polimerización en fase gaseosa en un reactor de fase gaseosa individual; sin embargo, la producción de las composiciones de polietileno lineal de baja densidad descritas en la presente memoria no se limita al proceso de polimerización en fase gaseosa y se pueden emplear cualesquiera de los procesos de polimerización anteriores. En algunas realizaciones, el reactor de polimerización puede comprender dos o más reactores en serie, paralelo o combinaciones de los mismos. En otras realizaciones, el reactor de polimerización es un reactor, por ejemplo, un reactor de fase gaseosa de lecho fluidizado. En otra realización, el reactor de polimerización en fase gaseosa es un reactor de polimerización continuo que comprende una o más corrientes de alimentación. En el reactor de polimerización, la una o más corrientes de alimentación se pueden combinar de forma conjunta, y el gas que comprende etileno y, opcionalmente, uno o más comonomeros de α -olefina, se puede hacer fluir o ciclar de forma continua a través del reactor de polimerización usando cualquier medio apropiado. El gas que comprende etileno y, opcionalmente, la una o más alfa-olefinas, se puede alimentar a través de una placa distribuidora para provocar la fluidización del lecho en un proceso de fluidización continuo.

Durante la producción, un sistema catalizador de metalloceno basado en hafnio que incluye un cocatalizador como se describe a continuación con más detalle, etileno, uno o más comonomeros de alfa-olefina opcionales, hidrógeno, uno o más gases inertes y/o líquidos opcionales (por ejemplo, N_2 , isopentano y hexano), y uno o más aditivos de continuidad opcionales (por ejemplo, estearil amina etoxilada o diestearato de aluminio o combinaciones de los mismos), se pueden alimentar de forma continua a un reactor, por ejemplo, un reactor de fase gaseosa de lecho fluidizado. El reactor puede estar en comunicación fluida con uno o más tanques de descarga, tanques de compensación, tanques de purga y/o compresores de reciclaje. La temperatura en el reactor puede estar dentro del intervalo de 70 °C a 115 °C, de 75 °C a 110 °C o de 75 °C a 100 °C, Y la presión puede estar dentro del intervalo de 15 a 30 atm o de 17 a 26 atm. Una placa distribuidora en la parte inferior del lecho polimérico proporciona un flujo uniforme del monómero, comonomero y corriente de gases inertes que fluyen hacia arriba. También se puede usar un agitador mecánico para proporcionar contacto entre las partículas sólidas y la corriente de gas comonomérico. El lecho fluidizado, un reactor cilíndrico vertical, puede tener forma de bombilla en la parte superior para facilitar la reducción de la velocidad del gas; permitiendo de este modo que el polímero granular se separe de los gases que fluyen hacia arriba. Los gases que no han reaccionado se pueden enfriar para eliminar el calor de polimerización, se pueden recomprimir y a continuación reciclar al fondo del reactor. Una vez que se eliminan los hidrocarburos residuales y la resina se transporta bajo N_2 hasta un recipiente de purga, se puede introducir humedad para reducir la presencia de cualquier reacción catalizada residual con O_2 antes de que la composición de polietileno lineal de baja densidad quede expuesta al oxígeno. La composición de polietileno lineal de baja densidad se puede transferir posteriormente a una extrusora con objeto de formar pellas. Dichas técnicas de formación de pellas se conocen de forma general. La composición de polietileno lineal de baja densidad se puede tamizar en estado fundido de forma adicional. Posteriormente al proceso de fusión en la extrusora, la composición fundida se puede hacer pasar a través de uno o más tamices activos, colocados en serie de más de uno, teniendo cada tamiz activo un tamaño de retención micrómetro de aproximadamente 2 μm a aproximadamente 400 μm (de 2 a 4 $\times 10^{-5}$ m), de aproximadamente 2 μm a aproximadamente 300 μm (de 2 a 3 $\times 10^{-5}$ m), o de aproximadamente 2 μm a aproximadamente 70 μm (de 2 a 7 $\times 10^{-6}$ m), a un flujo másico de aproximadamente 5 a aproximadamente 100 lb/h/pulgada² (de 1,0 a 20 kg/s/m²). El tamizado en masa fundida se describe, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos N.º 6.485.662, que se incorpora por referencia en la presente memoria en el sentido de divulgación del tamizado en masa fundida.

En algunas realizaciones, la composición de polietileno lineal de baja densidad se prepara utilizando un reactor de lecho fluidizado. Se hace pasar una corriente monomérica a una sección de polimerización. El reactor de lecho fluidizado puede incluir una zona de reacción en comunicación fluida con una zona de reducción de velocidad. La zona de reacción incluye un lecho de partículas poliméricas en crecimiento, partículas poliméricas formadas y partículas de composición catalizadora fluidizadas por medio del flujo continuo de componentes gaseosos polimerizables y modificadores en forma de corriente de alimentación constitutiva y fluido de reciclaje a través de la zona de reacción. En algunas realizaciones, la corriente de alimentación constitutiva incluye monómero polimerizable, etileno y uno o más comonomeros de α -olefina opcionales, y también puede incluir agentes de condensación como se conoce en la técnica y se divulga, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos N.º 4.543.399. patente de Estados Unidos N.º 5.405.922 y la patente de Estados Unidos N.º 5.462.999.

El lecho fluidizado puede tener el aspecto general de una masa densa de partículas que se mueven individualmente, tales como partículas de polietileno, generadas por medio de percolación del gas a través del lecho. La disminución de presión a través del lecho es igual o ligeramente mayor que el peso del lecho dividido entre el área de la sección transversal. De este modo, depende de la geometría del reactor. Para mantener un lecho fluidizado viable en la zona de reacción, la velocidad superficial del gas a través del lecho debe exceder el flujo mínimo requerido para la fluidización. En algunas realizaciones, la velocidad superficial del gas es al menos dos veces la velocidad mínima de flujo. En otras realizaciones, la velocidad superficial del gas no excede de 1,5 m/s y normalmente es suficiente con

una velocidad de no más de 0,76 pies/s (0,23 m/s).

La relación de altura con respecto a diámetro de la zona de reacción puede variar dentro del intervalo de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 5:1. El intervalo, por supuesto, puede variar a relaciones mayores o menores dependiendo de la capacidad de producción deseada. El área de la sección transversal de la zona de reducción de velocidad está típicamente dentro del intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 3 multiplicado por el área de la sección transversal de la zona de reacción.

La zona de reducción de velocidad puede tener un diámetro interno mayor que la zona de reacción y tener forma cónica. Como sugiere el nombre, la zona de reducción de velocidad ralentiza la velocidad del gas debido al aumento del área de la sección transversal. Esta reducción de velocidad del gas deja caer las partículas retenidas en el interior del lecho, reduciendo la cantidad de partículas retenidas que fluyen desde el reactor. El gas que abandona la cabecera del reactor es la corriente de gas de reciclaje.

La corriente de reciclaje se puede comprimir en un compresor y posteriormente se puede hacer pasar a través de una zona de intercambio de calor donde se elimina el calor antes de que la corriente regrese al lecho. La zona de intercambio de calor es típicamente un intercambiador de calor, que puede ser de tipo horizontal o vertical. Si se desea, se pueden emplear diversos intercambiadores de calor para rebajar la temperatura de la corriente de gas del ciclo por etapas. También es posible ubicar el compresor aguas abajo del intercambiador de calor o en un punto intermedio entre varios intercambiadores de calor. Después de enfriar, la corriente de reciclaje se devuelve al reactor a través de una línea de entrada de reciclaje. La corriente de reciclaje enfriada absorbe el calor de reacción generado por la reacción de polimerización.

En algunas realizaciones, la corriente de reciclaje se devuelve al reactor y al lecho fluidizado a través de una placa distribuidora de gas. Se puede instalar un deflector de gas en la entrada del reactor para evitar que las partículas poliméricas presentes sedimenten y se aglomeren en una masa sólida y para evitar la acumulación de líquido en la parte inferior del reactor, así como para facilitar las transiciones sencillas entre procesos que contienen líquido en la corriente de gas de ciclo y los que no y viceversa. Dichos deflectores se describen en la patente de Estados Unidos N.º 4.933.149 y la patente de Estados Unidos N.º 6.627.713.

El sistema catalítico basado en hafnio utilizado en el lecho fluidizado se puede almacenar para servicio en un depósito bajo una atmósfera de gas inerte frente al material almacenado, tal como nitrógeno o argón. El sistema catalítico basado en hafnio se puede añadir al sistema de reacción, o al reactor, en cualquier punto y usando cualquier medio apropiado y, en algunas realizaciones, se añade al sistema de reacción bien directamente en el lecho fluidizado o bien aguas abajo del último intercambiador de calor, es decir, el intercambiador más lejano aguas abajo con respecto al flujo, en la línea de reciclaje, en cuyo caso el activador se alimenta al lecho o línea de reciclaje desde un dispensador. El sistema catalítico basado en hafnio se inyecta en el lecho en un punto por encima de la placa distribuidora. En algunas realizaciones, el sistema catalítico basado en hafnio se inyecta en un punto del lecho donde pueda tener lugar una buena mezcla con las partículas poliméricas. La inyección del sistema catalítico basado en hafnio en un punto por encima de la placa distribuidora facilita el funcionamiento del reactor de polimerización en lecho fluidizado.

Los monómeros de etileno y alfa-olefina se pueden introducir en la zona de polimerización de varias formas que incluyen, sin limitación, inyección directa a través de una boquilla en el lecho o línea de gas de ciclo. Los monómeros también se pueden pulverizar sobre la parte superior del lecho a través de una boquilla ubicada encima del lecho, lo que puede contribuir a eliminar algunos restos de finos por medio de la corriente de gas de ciclo.

El fluido constitutivo se puede alimentar al lecho a través de una línea separada con respecto al reactor. La composición de la corriente constitutiva se determina por medio de un analizador de gas. El analizador de gas determina la composición de la corriente de reciclaje, y la composición de la corriente constitutiva se ajusta en consecuencia para mantener una composición gaseosa en estado esencialmente estacionario dentro de la zona de reacción. El analizador de gas puede ser un analizador de gas convencional que determina la composición de la corriente de reciclaje para mantener las proporciones de los componentes de la corriente de alimentación. Dicho equipo se encuentra comercialmente disponible en una amplia diversidad de fuentes. En algunas realizaciones, el analizador de gas está colocado para recibir gas procedente de un punto de toma de muestra ubicado entre la zona de reducción de velocidad y el intercambiador de calor.

La tasa de producción de la composición de polietileno lineal de baja densidad se puede controlar ajustando la tasa de inyección de la composición catalítica, inyección de activador o ambas. Dado que cualquier cambio en la tasa de inyección de la composición catalítica modifica la velocidad de reacción y, por lo tanto, la tasa a la cual se genera calor en el lecho, se puede ajustar la temperatura de la corriente de reciclaje que penetra en el reactor para adaptarla a cualquier cambio en la tasa de generación de calor. Esto puede garantizar el mantenimiento de una temperatura esencialmente constante en el lecho. La instrumentación completa tanto del lecho fluidizado como del sistema de refrigeración de la corriente de reciclaje resulta útil, por supuesto, para detectar cualquier cambio de temperatura en el lecho con el fin de permitir que el operador o un sistema de control automático convencional realice un ajuste apropiado en la temperatura de la corriente de reciclaje.

Bajo un conjunto concreto de condiciones de operación, el lecho fluidizado se puede mantener esencialmente a una

altura constante extrayendo una parte del mismo en forma de producto a la tasa de formación del producto polimérico en forma de partículas. Dado que la tasa de generación de calor está directamente relacionada con la tasa de formación de producto, la medición del aumento de temperatura del fluido a través del reactor, es decir, la diferencia entre la temperatura del fluido de entrada y la temperatura del fluido de salida, es indicativa de la tasa de formación de composición de polietileno lineal de baja densidad a una velocidad de fluido constante si no hay líquido vaporizable o si éste resulta insignificante en el fluido de entrada.

Al descargar el producto polimérico en forma de partículas del reactor, el fluido se puede separar del producto de modo que el fluido pueda volver a la línea de reciclaje. Existen numerosas formas conocidas en la técnica para realizar esta separación. Los sistemas de descarga de producto que se pueden emplear alternativamente se divulgan y reivindican en la patente de Estados Unidos N.º 4.621.952. Dicho sistema puede emplear al menos un par de tanques (paralelo) que comprende un tanque de sedimentación y un tanque de transferencia, dispuestos en serie y en los que la fase gaseosa separada regresa desde la parte superior del tanque de sedimentación a un punto en el reactor cerca de la parte superior del lecho fluidizado.

En la realización del reactor de fase gaseosa de lecho fluidizado, la temperatura del reactor del proceso de lecho fluidizado de la presente invención varía de 70 °C, 75 °C u 80 °C a 90 °C, 95 °C, 100 °C, 110 °C o 115 °C, en el que un intervalo de temperatura deseable comprende cualquier límite de temperatura superior combinado con cualquier límite de temperatura inferior descrito en la presente memoria. En general, la temperatura del reactor se opera a la temperatura más alta que resulte viable, teniendo en cuenta la temperatura de sinterización de la composición de polietileno lineal de baja densidad de la invención dentro del reactor y las incrustaciones que pueden aparecer en el reactor o en la(s) línea(s) de reciclaje.

La información del proceso descrito anteriormente es apropiada para la producción de homopolímeros que comprenden unidades derivadas de etileno, o copolímeros que comprenden unidades derivadas de etileno y al menos una o más de otras unidades derivadas de α -olefina(s).

Con el fin de mantener una productividad adecuada del catalizador, etileno puede estar presente en el reactor a una presión parcial de 160 psia (1100 kPa) o más, 190 psia (1300 kPa), 200 psia (1380 kPa), 210 psia (1450 kPa) o 220 psia (1515 kPa).

El uno o más comonómeros de α -olefina, si están presentes en el reactor de polimerización, pueden estar presentes en cualquier cantidad que logre la incorporación deseada en porcentaje en peso de comonómero en el polietileno terminado. Esto se expresa como una relación molar de comonómero con respecto a etileno como se describe en la presente memoria, que es la relación de la concentración de gas de los moles de comonómero en el gas de ciclo con respecto a la concentración de gas de los moles de etileno en el gas de ciclo. En algunas realizaciones de la producción de la composición de polietileno lineal de baja densidad, el comonómero está presente con etileno en el gas de ciclo en un intervalo de relación molar de 0 a 0,1 (comonómero:etileno); de 0 a 0,05 en otra realización; de 0 a 0,04 en otra realización; de 0 a 0,03 en otra realización; y de 0 a 0,02 en otra realización.

También se puede agregar gas de hidrógeno al(a los) reactor(es) de polimerización para controlar las propiedades finales (por ejemplo, I_{21} y/o I_2) de la composición de polietileno lineal de baja densidad. En algunas realizaciones, la relación de hidrógeno con respecto a monómero de etileno total (ppm H_2 % en moles de C_2) en la corriente de gas circulante está dentro del intervalo de 0 a 60:1; de 0,10:1 (0,10) a 50:1 (50) en otra realización; de 0 a 35:1 (35) en otra realización; de 0 a 25:1 (25) en otra realización; y de 7:1 (7) a 22:1 (22) en otra realización.

En algunas realizaciones, el proceso para producir una composición de polietileno lineal de baja densidad comprende: (1) (co)polimerizar etileno y, opcionalmente, uno o más comonómeros de α -olefina en presencia de un catalizador de metalloceno basado en hafnio a través de un proceso de (co)polimerización en fase gaseosa en un reactor de una sola etapa; y (2) producir, de este modo, la composición de polietileno lineal de baja densidad.

El sistema catalítico basado en hafnio, como se usa en la presente memoria, se refiere a un catalizador capaz de catalizar la polimerización de monómeros de etileno y, opcionalmente, uno o más comonómeros de α -olefina para producir polietileno. Además, el sistema catalítico basado en hafnio comprende un componente de hafnoceno. El componente de hafnoceno puede comprender complejos de hafnio de tipo mono, bis o tris ciclopentadienilo. En algunas realizaciones, el ligando de tipo ciclopentadienilo comprende ciclopentadienilo o ligandos isolobales con respecto a ciclopentadienilo y versiones sustituidas de los mismos. Los ejemplos representativos de ligandos isolobales con respecto a ciclopentadienilo incluyen, sin limitación, ciclopentafenantrenilo, indenilo, bencindenilo, fluorenilo, octahidrofluorenilo, ciclooctatetraenilo, ciclopentaciclododeceno, fenantrindenilo, 3,4-benzofluorenilo, 9-fenilenilfluoronilo, 8H-ciclopent[a]acenaftilenilo, 7H-dibenzofluorenilo, indeno[1,2,9]antreno, tiofenoindenilo, tiofenofluorenilo, versiones hidrogenadas de los mismos (por ejemplo, 4,5,6,7-tetrahidroindenilo o " H_4Ind ") y versiones sustituidas de los mismos. En algunas realizaciones, el componente de hafnoceno es un bis-ciclopentadienil hafnoceno sin puente y versiones sustituidas del mismo. En otras realizaciones, el componente de hafnoceno excluye bis-ciclopentadienil hafnocenos y sin puente y con puente no sustituidos, y los bis-indenil hafnocenos sin puente y con puente no sustituidos. La expresión "no sustituido", tal y como se usa en la presente memoria, significa que existen únicamente grupos hidruro ligados a los anillos y ningún otro grupo. El hafnoceno útil en la presente invención se puede representar por medio de la fórmula (en la que "Hf" es hafnio):

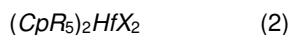


en la que n es 1 o 2, p es 1, 2 o 3, cada Cp es independientemente un ligando ciclopentadienilo o un ligando isolobal con respecto a ciclopentadienilo o una versión sustituida del mismo ligando a hafnio; y X está seleccionado entre el grupo que consiste en hidruro, haluros, alquilos C₁ a C₁₀ y alquenos C₂ a C₁₂; y en la que cuando n es 2, cada Cp se puede unir entre sí a través de un grupo puente A seleccionado entre el grupo que consiste en alquenos C₁ a C₅, oxígeno, alquilamina, hidrocarburos de sililo e hidrocarburos de siloxilo.

Un ejemplo de alquenos C₁ a C₅ incluye grupos de puente de etileno (-CH₂CH₂-); un ejemplo de grupo puente de alquilamina incluye metilamida (--CH₃N--); un ejemplo de grupo puente hidrocarburo de sililo incluye dimetilsililo (--CH₃)₂Si--); y un ejemplo de grupo puente de hidrocarburo de siloxilo incluye (--O--(CH₃)₂Si-O--). En algunas realizaciones, el componente de hafnoceno está representado por la fórmula (1), en la que n es 2 y p es 1 o 2.

Como se usa en la presente memoria, el término "sustituido" significa que el grupo de referencia posee al menos un resto en lugar de uno o más hidrógenos en cualquier posición, los restos seleccionados entre grupos tales como radicales de halógeno, tales como F, Cl, Br, grupos hidroxilo, grupos carbonilo, grupos carboxilo, grupos amina, grupos fosfina, grupos alcóxido, grupos fenilo, grupos naftilo, grupos alquilo C₁ a C₁₀, grupos alqueno C₂ a C₁₀ y combinaciones de los mismos. Ejemplos de alquilos y alenos sustituidos incluyen, sin limitación, radicales acilo, radicales alquilamino, radicales alcóxi, radicales arilo, radicales alquilo, radicales dialquilamino, radicales alcóxicarbonilo, radicales ariloxycarbonilo, radicales carbamoilo, radicales alquilo y dialquil-carbamoilo radicales, radicales aciloxi, radicales acilamino, radicales arilamino y combinaciones de los mismos.

En algunas realizaciones, el componente de hafnoceno útil en la presente invención se puede representar mediante la fórmula:



en la que cada Cp es un ligando ciclopentadienilo y cada uno está ligado a hafnio; cada R está seleccionado independientemente entre hidruros y alquilos C₁ a C₁₀ o entre hidruros y alquilos C₁ a C₅; y X está seleccionado entre el grupo que consiste en hidruro, haluro, alquilos C₁ a C₁₀ y alquenos C₂ a C₁₂, entre el grupo formado por haluros, alquenos C₂ a C₆ y alquilos C₁ a C₆, o entre el grupo que consiste en cloruro, fluoruro, alquilos C₁ a C₅ y alquenos C₂ a C₆. En otras realizaciones, el hafnoceno está representado por medio de la fórmula (2) anterior, en la que al menos un grupo R es un alquilo como se ha definido anteriormente, o un grupo alquilo C₁ a C₅ y los otros grupos R son hidruros. En realizaciones adicionales, cada Cp está independientemente sustituido con uno a tres grupos seleccionados entre el grupo que consiste en metilo, etilo, propilo, butilo e isómeros de los mismos.

El sistema catalítico basado en hafnoceno puede ser heterogéneo, es decir, el catalizador basado en hafnoceno puede comprender además un material de soporte. El material de soporte puede ser cualquier material conocido en la técnica para hacer de soporte de composiciones catalíticas, tal como, por ejemplo, un óxido inorgánico o, como alternativa, sílice, alúmina, sílice-alúmina, cloruro de magnesio, grafito, magnesita, titanita, zirconia, y montmorillonita, cualquiera de los cuales se puede modificar química/físicamente, tal como, mediante procesos de fluoración, procesos de calcinación u otros procesos conocidos en la técnica. En algunas realizaciones, el material de soporte es un material de sílice que tiene un tamaño promedio de partícula determinado por análisis de Malvern de 1 a 60 nm o, como alternativa, de 10 a 40 nm.

El sistema catalítico basado en hafnio puede comprender además un activador. Cualquier activador apropiado que se conozca por activar los componentes catalíticos con vistas a la polimerización de olefinas puede resultar apropiado. En algunas realizaciones, el activador es un alumoxano o, como alternativa, un metalumoxano como los descritos por J. B. P. Soares y A. E. Hamielec en 3(2) POLYMER REACTION ENGINEERING 131 200 (1995). El alumoxano se puede co-soportar sobre el material de soporte en una relación molar de aluminio con respecto a hafnio (Al:Hf) que varía de 80:1 a 200:1, o de 90:1 a 140:1. Los sistemas catalíticos basados en hafnio se describen con más detalle en la patente de Estados Unidos N.º 6.242.545 y la patente de Estados Unidos N.º 7.078.467, que se incorporan por referencias en la presente memoria.

Aplicaciones de uso final

Las composiciones de polietileno lineal de baja densidad descritas en la presente memoria se pueden usar para preparar piezas o artículos duraderos con procesos poliméricos conocidos tales como extrusión (por ejemplo, extrusión de láminas y extrusión de perfiles), moldeo por inyección, moldeo, moldeo rotativo y moldeo por soplado. En algunas realizaciones, las composiciones de polietileno lineal de baja densidad se utilizan para preparar un artículo moldeado por inyección. El artículo moldeado por inyección puede ser un dispositivo de almacenamiento o un dispositivo de cierre. En otras realizaciones, las composiciones de polietileno lineal de baja densidad se utilizan para preparar un artículo para almacenamiento de objetos. El artículo puede ser un recipiente y una tapa adaptados para fijarse al recipiente de forma desprendible.

En general, la extrusión es un proceso mediante el cual un polímero se impulsa de forma continua a lo largo de un tornillo a través de regiones de alta temperatura y presión donde se funde y compacta, y finalmente se hace pasar a través de una boquilla. La extrusora puede ser una extrusora de husillo individual, una extrusora de husillo múltiple,

una extrusora de disco o una extrusora de ariete. La boquilla puede ser una boquilla de película, una boquilla de película soplada, una boquilla de lámina, una boquilla de tubería, una boquilla de tubo o una boquilla de extrusión de perfil. La extrusión de polímeros se ha descrito en C. Rauwendaal, "*Polymer Extrusion*", Hanser Publishers, Nueva York, N.Y. (1986); y M. J. Stevens, "*Extruder Principals and Operation*", Elsevier Applied Science Publishers, Nueva York, N.Y. (1985), los cuales se incorporan en su totalidad por referencia en la presente memoria.

El moldeo por inyección también se usa ampliamente para fabricar una diversidad de piezas de plástico para diferentes aplicaciones. En general, el moldeo por inyección es un proceso mediante el cual se funde un polímero y se inyecta a alta presión en el interior de un molde, que tiene forma inversa a la deseada, para conformar partes de la pieza con la forma y tamaño deseados. El molde puede estar hecho de metal, tal como acero y aluminio. El moldeo por inyección de polímeros se ha descrito en Beaumont et al., "*Successful Injection Molding: Process, Design and Simulation*", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio (2002), que se incorpora en su totalidad por referencia en la presente memoria.

El moldeo generalmente es un proceso mediante el cual un polímero se funde y se lleva a un molde, que tiene forma inversa a la deseada, para conformar piezas de forma y tamaño deseados. El moldeo puede ser sin presión o asistido por presión. El moldeo de polímeros se describe en Hans-Georg Elias "*An Introduction to Plastics*", Wiley-VCH, Weinheim, Alemania, págs. 161-165 (2003), que se incorpora por referencia en la presente memoria.

El moldeo rotativo es un proceso generalmente utilizado para generar productos plásticos huecos. Mediante el uso de operaciones adicionales posteriores al moldeo, se pueden producir componentes complejos con la misma eficacia que otras técnicas de moldeo y extrusión. El moldeo rotativo se diferencia de otros métodos de procesado en que las etapas de calentamiento, fusión, conformación y enfriamiento ocurren después de que el polímero se haya colocado en el molde, por lo tanto, no se aplica presión externa durante la conformación. El moldeo rotativo de polímeros se ha descrito en Glenn Beall, "*Rotational Molding: Design, Materials & Processing*", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio (1998), que se incorpora en su totalidad por referencia en la presente memoria.

El moldeo por soplado se puede utilizar para fabricar recipientes de plástico huecos. El proceso incluye colocar un polímero reblandecido en el centro de un molde, inflar el polímero contra las paredes del molde con un perno de soplado y solidificar el producto por medio de enfriamiento. Hay tres tipos generales de moldeo por soplado: moldeo por extrusión-soplado, moldeo por inyección-soplado y moldeo por soplado y estirado. El moldeo por inyección y soplado se puede utilizar para procesar polímeros que no se pueden someter a extrusión. El moldeo por soplado y estirado se puede utilizar para polímeros cristalinos y cristalizables difíciles de soplar, tales como polipropileno. El moldeo por soplado de polímeros se ha descrito en Norman C. Lee, "*Understanding Blow Molding*", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio (2000), que se incorpora en su totalidad por referencia en la presente memoria.

Métodos de ensayo

A menos que se indique lo contrario, se utilizan los siguientes métodos de ensayo.

Índice de fluidez

Se miden los índices de fluidez (I_2 y I_{21}) de acuerdo con ASTM D-1238 a 190 °C y con una carga de 2,16 kg y 21,6 kg, respectivamente. Los valores se expresan en g/10 min.

Densidad

Las muestras para medir la densidad se preparan de acuerdo con ASTM D4703. Las mediciones se llevan a cabo durante el transcurso de una hora después del prensado de la muestra usando ASTM D792, Método B.

Reología de cizalladura dinámica

Las muestras se moldean por compresión para dar lugar a placas circulares de 3 mm de espesor x 25 mm de diámetro a 177 °C durante 5 minutos bajo una presión de aire de 10 MPa. A continuación, la muestra se saca de la prensa y se coloca sobre la encimera para que se enfríe.

Las mediciones de barrido de frecuencia a temperatura constante se realizan en un reómetro de deformación controlada ARES (TA Instruments) equipado con placas paralelas de 25 mm, bajo purga de nitrógeno. Para cada medición, el reómetro se equilibra térmicamente durante al menos 30 minutos antes de poner a cero la separación. La muestra se coloca sobre la placa y se deja fundir durante cinco minutos a 190 °C. A continuación, se cierran las placas a 2 mm, se recorta la muestra y luego se inicia el ensayo. El método tiene una demora adicional de cinco minutos incorporada para permitir el equilibrio de temperatura. Los experimentos se realizan a 190 °C en un intervalo de frecuencia de 0,1 a 100 rad/s en cinco puntos por cada intervalo de decena. La amplitud de deformación es constante a un 10 %. Se analiza la respuesta a la tensión en términos de amplitud y fase, a partir de la cual se calculan el módulo de almacenamiento (G'), el módulo de pérdida (G''), el módulo complejo (G^*), la viscosidad dinámica (η^*) y $\tan(\delta)$ o $\tan \delta$.

Cromatografía de permeabilidad de gel a alta temperatura

El sistema de Cromatografía de Permeabilidad de Gel (GPC) consta de un cromatógrafo de alta temperatura Waters (Milford, Mass) a 150 °C (otros instrumentos apropiados de GPC de alta temperaturas incluyen Polymer Laboratories

(Shropshire, Reino Unido) Modelo 210 y Modelo 220) equipado con un refractómetro diferencial incorporado (RI) (otros detectores de concentración apropiados pueden incluir un detector de infrarrojos IR4 de Polymer Char (Valencia, España)). La recogida de datos se realiza usando el software Viscotek TriSEC, Versión 3 y un Viscotek Data Manager DM400 de 4 canales. El sistema también está equipado con un dispositivo de desgasificación de disolvente en línea de Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido).

Se pueden usar columnas de GPC apropiadas de alta temperatura, tal como cuatro columnas Shodex HT803 de 13 micrómetros de 30 cm de largo o cuatro columnas de Polymer Labs de 30 cm de relleno de tamaño de poro mixto de 20 micrómetros (MixA LS, Polymer Labs). El compartimento del carrusel de muestras se hace funcionar a 140 °C y el compartimento de columna se hace funcionar a 150 °C. Las muestras se preparan a una concentración de 0,1 gramos de polímero en 50 mililitros de disolvente. El disolvente cromatográfico y el disolvente de preparación de la muestra contienen 200 ppm de triclorobenceno (TCB). Ambos disolventes se rocían con nitrógeno. Las muestras de polietileno se agitan suavemente a 160 °C durante cuatro horas. El volumen de inyección es de 200 microlitros. El caudal a través del GPC se establece en 1 ml/minuto.

El conjunto de columnas GPC se calibra analizando 21 patrones de poliestireno de distribución estrecha del peso molecular. El peso molecular (MW) de los patrones varía de 580 a 8.400.000, y los patrones están contenidos en 6 mezclas "cóctel". Cada mezcla de patrones tiene al menos una decena de separación entre pesos moleculares individuales. Las mezclas de patrones se adquieren en Polymer Laboratories. Los patrones de poliestireno se preparan a 0,025 g en 50 ml de disolvente para pesos moleculares iguales o mayores a 1.000.000 y 0,05 g en 50 ml de disolvente para pesos moleculares menores a 1.000.000. Los patrones de poliestireno se disuelven a 80 °C con agitación suave durante 30 minutos. Las mezclas de patrones estrechas se procesan primero y en orden decreciente a partir del componente de mayor peso molecular para minimizar la degradación. Los pesos moleculares de los picos de patrón de poliestireno se convierten en pesos moleculares de polietileno utilizando la siguiente ecuación (como se describe en Williams y Ward, *J. Polym. Sci., Polym. Cartas*, 6, 621 (1968)):

$$M_{\text{polietileno}} = A \times (M_{\text{poliestireno}})^B,$$

en la que M es el peso molecular del polietileno o poliestireno (como se indica) y B es igual a 1,0. Los expertos en la técnica saben que A puede estar dentro de un intervalo de aproximadamente 0,38 a aproximadamente 0,44 y se determina en el momento de la calibración utilizando un patrón de polietileno amplio. El uso del presente método de calibración de polietileno para obtener valores de peso molecular, tales como la distribución del peso molecular (MWD o M_w/M_n) y las estadísticas relacionadas (generalmente se refiere a los resultados de GPC o cc-GPC convencionales), se define en la presente memoria como el método modificado de Williams y Ward.

Método de medición de la viscosidad de deformación plástica a cizalladura nula

Las viscosidades a cizalladura nula se pueden obtener mediante ensayos de deformación plástica que se llevan a cabo en un reómetro AR-G2 controlado por tensión (TA Instruments; New Castle, Del) utilizando placas paralelas de 25 mm de diámetro a 190 °C. El horno del reómetro está configurado para someter a ensayo la temperatura durante al menos 30 minutos antes de poner a cero los elementos. A la temperatura de ensayo, se inserta un disco de muestra moldeado por compresión entre las placas y se permite el equilibrio durante 5 minutos. A continuación, la placa superior se baja a 50 µm por encima de la separación de ensayo deseada (1,5 mm). Cualquier material superfluo se recorta y la placa superior se rebaja hasta la separación deseada. Las mediciones se realizan bajo purga de nitrógeno a un caudal de 5 l/min. El tiempo predeterminado de deformación plástica se establece en 2 horas.

Se aplica una tensión de cizalladura baja constante de 20 Pa a todas las muestras para garantizar que la tasa de cizalladura en estado estacionario sea lo suficientemente baja como para estar en la región newtoniana. Las tasas de cizalladura en estado estacionario resultantes están dentro del intervalo de 10^{-3} a 10^{-4} s⁻¹ para las muestras del presente estudio. El estado estacionario se determina tomando una regresión lineal para todos los datos en la última ventana de tiempo de un 10 % del gráfico de log (J(t)) frente a log (t), en la que J(t) es el cumplimiento de deformación plástica y t es el tiempo de deformación plástica. Si la pendiente de la regresión lineal es mayor que 0,97, se considera que se ha alcanzado el estado estacionario, entonces se detiene el ensayo de deformación plástica. En todos los casos del presente estudio, la pendiente cumple con el criterio en 2 horas. La tasa de cizalladura en estado estacionario se determina a partir de la pendiente de la regresión lineal de todos los puntos de datos en la última ventana de tiempo de 10 % del gráfico de ε frente a t, en la que ε es la tensión. La viscosidad a cizalladura nula se determina a partir de la relación entre la tensión aplicada y la tasa de cizalladura en estado estacionario.

Para determinar si la muestra se degrada durante el ensayo de deformación plástica, se lleva a cabo un ensayo de cizalladura oscilatorio de pequeña amplitud antes y después del ensayo de deformación plástica en la misma muestra de ensayo de 0,1 a 100 rad/s. Se comparan los valores de viscosidad compleja de los dos ensayos. Si la diferencia de los valores de viscosidad a 0,1 rad/s es superior a un 5 %, se considera que la muestra se ha degradado durante el ensayo de deformación plástica y el resultado se descarta.

Relación de viscosidad a cizalladura nula (ZSVR)

ZSVR se define como la relación entre la viscosidad a cizalladura nula (ZSV) del material de polietileno ramificado con respecto al ZSV del material de polietileno lineal al peso molecular promedio en peso equivalente ($M_w\text{-gpc}$) de acuerdo

con la siguiente ecuación:

$$ZSVR = \frac{\eta_{0B}}{\eta_{0L}} = \frac{\eta_{0B}}{2,29 \times 10^{-15} M_{w-gpc}^{3,65}}$$

El valor de ZSV se obtiene a partir del ensayo de deformación plástica a 190 °C por medio del método descrito con anterioridad. El valor de Mw-gpc se determina por medio del método GPC convencional. La correlación entre ZSV de polietileno lineal y su Mw-gpc se establece en base a una serie de materiales de referencia de polietileno lineal. Se puede encontrar una descripción de la relación ZSV-Mw en el procedimiento ANTEC: Karjala, Teresa P., Sammler, Robert L., Mangnus, Marc A., Hazlitt, Lonnie G., Johnson, Mark S., Hagen, Charles M., Jr., Huang, Joe WL, Reichek, Kenneth N, Detection of low levels of long-chain branching in polyolefins "Annual Technical Conference - Society of Plastics Engineers (2008), 66th, 887-891.

10 Insaturación vinílica

El nivel de insaturación vinílica se determina mediante un FT-IR (Nicolet 6700) de acuerdo con ASTM D6248-98.

Fracción extraíble en hexano

Las fracciones extraíbles en hexano se miden de acuerdo con el protocolo de la FDA con una desviación de uso de hexanos en lugar de n-hexano. Los gránulos se prensan para dar lugar a una película con una prensa Carver con un espesor de 3,0–4,0 milésimas de pulgada (0,0762-0,1016 mm). Se usan guantes sin residuos para no contaminar las películas con aceites residuales procedentes de las manos del operador. Las películas se cortan en cuadrados de 1 x 1 pulgada (2,54 cm x 2,54 cm) y se pesan (2,5 ± 0,05 g). A continuación, las películas se extraen durante 2 horas en un recipiente de hexano a 49,5 ± 0,5 °C calentado en un baño de agua. Trascorridas 2 horas, se retiran las películas, se aclaran con hexano limpio y se secan en un horno de vacío (80 ± 5 °C) a vacío total durante dos horas. A continuación, las películas se colocan en un desecador y se dejan enfriar a temperatura ambiente durante un mínimo de una hora. Posteriormente, se vuelven a pesar las películas y se calcula la cantidad de pérdida de masa debida a la extracción de hexano.

La Resistencia a la Tracción se mide de acuerdo con ASTM D6389.

El Impacto de Charpy se mide de acuerdo con ISO 179 a 0 °F (-17,8 °C).

25 El Impacto de Gardner se mide de acuerdo con ASTM D5420 a 0 °F (-17,8 °C).

La Tensión de Ligamento Constante de Muestra-Resistencia a la Fisuración por Tensión Ambiental (NCLS-ESCR) se mide de acuerdo con ASTM F2136.

Ejemplos

30 Las realizaciones descritas en la presente memoria se pueden ilustrar adicionalmente mediante los siguientes ejemplos no limitantes.

Composiciones de la Invención 1-4

35 La composición de la invención 1 comprende un 100 por ciento en peso de un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE1), que es un interpolímero de etileno(C2)-hexeno(C6), que tiene una densidad de aproximadamente 0,918 g/cm³, un índice de fluidez (I₂), medido a 190 °C y 2,16 kg, de aproximadamente 21,9 g/10 minutos, una relación de fluidez (I₂₁/I₂) de aproximadamente 27,5. Las propiedades adicionales de LLDPE-1 se miden y presentan en la Tabla 1.

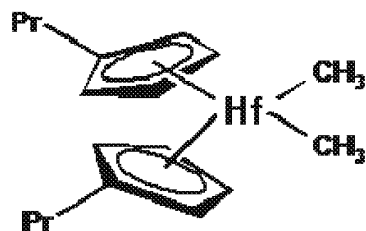
La composición de la invención 2 comprende un 100 por ciento en peso de un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE2), que es un interpolímero de etileno(C2)-hexeno(C6), que tiene una densidad de aproximadamente 0,916 g/cm³, un índice de fluidez (I₂), medido a 190 °C y 2,16 kg, de aproximadamente 20,3 g/10 minutos, una relación de fluidez (I₂₁/I₂) de aproximadamente 27,3. Las propiedades adicionales de LLDPE-2 se miden y presentan en la Tabla 1.

40 La composición de la invención 3 comprende un 100 por ciento en peso de un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE1), que es un interpolímero de etileno(C2)-hexeno(C6), que tiene una densidad de aproximadamente 0,914 g/cm³, un índice de fluidez (I₂), medido a 190 °C y 2,16 kg, de aproximadamente 16,8 g/10 minutos, una relación de fluidez (I₂₁/I₂) de aproximadamente 26,4. Las propiedades adicionales de LLDPE-3 se miden y presentan en la Tabla 1.

45 La composición de la invención 4 comprende un 100 por ciento en peso de un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE4), que es un interpolímero de etileno(C2)-hexeno(C6), que tiene una densidad de aproximadamente 0,915 g/cm³, un índice de fluidez (I₂), medido a 190 °C y 2,16 kg, de aproximadamente 17,3 g/10 minutos, una relación de fluidez (I₂₁/I₂) de aproximadamente 21,65. Las propiedades adicionales de LLDPE-4 se miden y presentan en la Tabla 1.

LLDPE1-LLDPE4 se preparan mediante polimerización en fase gaseosa en un sistema de reactor de lecho fluidizado individual de acuerdo con las condiciones de polimerización indicadas en la Tabla 2 en presencia de un sistema

catalítico basado en hafnio, como se ha descrito anteriormente, representado por la siguiente estructura:



Composición Comparativa A

- 5 La Composición Comparativa A (disponible comercialmente con el nombre comercial DOWLEX[™] 2517 de The Dow Chemical Company) comprende un 100 por ciento en peso de un polietileno lineal de baja densidad comparativo (LLDPE-A), que es un interpolímero de etileno-octeno, que tiene una densidad de aproximadamente 0,919 g/cm³, un índice de fluidez (I₂), medido a 190 °C y 2,16 kg, de aproximadamente 24,3 g/10 minutos, una relación de fluidez (I₂₁/I₂) de aproximadamente 22,8. Las propiedades adicionales de LLDPE-A se miden y presentan en la Tabla 1.

Artículos 1 de la invención moldeados por inyección

- 10 Los artículos 1-4 de la invención moldeados por inyección (IIMA 1-4) son placas que se prepararon mediante un proceso de moldeo por inyección utilizando las composiciones de la invención 1-4 en una máquina de moldeo por inyección Husky (225 toneladas, inyección en 2 etapas, 8,5 onzas (241 g) de acuerdo con las condiciones del proceso indicadas en la Tabla 3. Las propiedades de IIMA 1-4 se miden y presentan en la Tabla 4.

Artículo 1 moldeado por inyección comparativo

- 15 El artículo 1 moldeado por inyección comparativo (CIMA 1) es una placa que se preparó mediante un proceso de moldeo por inyección utilizando la composición comparativa A en una máquina de moldeo por inyección Husky (225 toneladas, inyección en 2 etapas, 8,5 onzas (241 g) de acuerdo con las condiciones del proceso indicadas en la Tabla 3. Las propiedades del CIMA 1 se miden y presentan en la Tabla 4.

Tabla 1

	Unidad	LLDPE 1	LLDPE 2	LLDPE 3	LLDPE 4	LLDPE A
Densidad		0,919	0,916	0,914	0,915	0,919
I ₂	g/10 min	21,9	20,3	16,8	17,3	24,3
I ₂₁	g/10 min	602	553	444	375	555
I ₂₁ /I ₂		27,5	27,3	26,4	21,6	22,8
M _n	g/mol	13.635	17.349	15.361	19.296	13.773
M _w	g/mol	49.511	51.412	53.542	52.526	47.136
M _z	g/mol	113.509	110.326	118.271	103.840	104.496
M _w /M _n		3,63	2,96	3,49	2,72	3,42
M _z /M _w		2,29	2,15	2,21	1,98	2,22
Eta* (0,1 rad/s)	Pa.s	338	346	446	398	340
Eta* (1 rad/s)	Pa.s	337	347	446	401	344
Eta* (10 rad/s)	Pa.s	319	330	420	386	313
Eta* (100 rad/s)	Pa.s	233	244	299	298	228
Eta* (0,1/100)		1,45	1,42	1,49	1,33	1,49
Fracción extraíble en hexano	% en peso	1,06	1,22	1,21	0,93	2,39
ZSVR		1,16	1,06	1,11	1,11	1,56
Insaturación vinílica		0,028	0,031	0,017	0,023	0,303

Tabla 2

	LLDPE 1	LLDPE 2	LLDPE 3	LLDPE 4
Presión del reactor (psig) (MPa)	348 (2,40)	348 (2,40)	248 (1,71)	348 (2,40)
Temperatura del lecho (°C)	75	75	75	81
Presión parcial de C2 (psia) (MPa)	190 (1,31)	190 (1,31)	190 (1,31)	160 (1,10)
Relación molar de C6/C2	0,015	0,015	0,016	0,014
Relación de flujo de C6/C2	0,095	0,105	0,109	0,099
ppm de H2/% de C2% en moles	15,4	16,4	16,0	15,8
ppm de H2	804	859	842	697
Isopentano (% en moles)	5,0	5,0	5,0	5,0
Tiempo de residencia en el reactor (h)	2,67	2,53	2,49	2,38

Tabla 3

Descripción	Unidad	Valor
Tiempo de ciclo	Segundos	20
Temperatura de fusión	grados C	235
Tiempo de inyección	Segundos	0,5
Presión de inyección	psi (MPa)	1550 (10,68)

5 Tabla 4

Placas moldeadas por inyección*	Unidad	IIMA 1	IIMA 2	IIMA 3	IIMA 4	CIMA 1
Resistencia a la tracción hasta rotura	psi (MPa)	2.031 (14)	3.366 (23,2)	4.118 (28,4)	3.861 (26,6)	2.025 (14)
Resistencia a la tracción en el rendimiento	psi (MPa)	1.127 (7,8)	1.146 (7,9)	1.075 (7,4)	1.143 (7,9)	1.291 (8,9)
Impacto de Charpy; 0 °F (-17,8 °C)	en libras fuerza/pulgada (N/m)	14,0 (2450)	14,5 (2537,5)	12,7 (2222,5)	11,7 (2047,5)	12,9 (2257,5)
Impacto de Gardner, 0 °F (-17,8 °C)	en libras fuerza/pulgada (N/m)	40,2 (7035)	51,8 (9065)	54,4 (9520)	50,0 (8750)	34,8 (6090)
ESCR - NCLS	horas	22,0	73,4	309	50,9	0,54
* Husky SX225-P, 225 toneladas métricas, placa: 5,95"X 5,95" X 0,040" (15,1 cm x 15,1 cm x 0,1 cm) (largo x ancho x grosor).						

Las dimensiones y valores divulgados en la presente memoria no se deben entender como estrictamente limitados a los valores numéricos exactos citados. En su lugar, a menos que se especifique lo contrario, cada una de dichas dimensiones hace referencia tanto al valor citado como a un intervalo funcionalmente equivalente que rodea ese valor. Por ejemplo, se pretende que una dimensión divulgada como "40 mm" signifique "aproximadamente 40 mm".

Cada documento citado en la presente memoria, si lo hubiera, que incluye cualquier patente o solicitud de referencia cruzada o relacionada y cualquier patente o solicitud de patente con respecto a la cual la presente solicitud reivindique prioridad o beneficio, se incorpora por referencia en su totalidad en la presente memoria a menos que se excluya expresamente o se limite de otro modo. La cita de cualquier documento no es una admisión de que sea técnica anterior con respecto a cualquier invención divulgada o reivindicada en la presente memoria o que, de forma individual, o en cualquier combinación con cualquier otra referencia o referencias, muestre, sugiera o divulgue dicha invención. Además, en la medida en que cualquier significado o definición de un término en la presente memoria entre en conflicto con cualquier significado o definición del mismo término en un documento incorporado por referencia, prevalecerá el

significado o definición asignados a ese término en el presente documento.

Si bien se han ilustrado y descrito realizaciones particulares de la presente invención, resultará obvio para los expertos en la técnica que se pueden realizar otros cambios y modificaciones sin apartarse del espíritu y alcance de la invención. Por lo tanto, se pretende abarcar en las reivindicaciones adjuntas todos los cambios y modificaciones que se encuentren dentro del alcance de la presente invención.

5

REIVINDICACIONES

1.- Una composición de polietileno lineal de baja densidad apropiada para aplicaciones de moldeo por inyección, comprendiendo la composición:

menor o igual que un 100 por ciento en peso de las unidades derivadas de etileno;

5 menos de un 35 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina;

en la que dicha composición de polietileno lineal de baja densidad se caracteriza por una densidad dentro del intervalo de 0,912 a 0,925 g/cm³, una distribución de peso molecular (M_w/M_n) dentro del intervalo de 2,5 a 4,5, un índice de fluidez (I_2) dentro del intervalo de 15 a 30 g/10 minutos, una distribución de peso molecular (M_z/M_w) dentro del intervalo de 1,9 a 3, una insaturación vinílica de menos de 0,1 vinilos por cada mil átomos de carbono presentes en la composición de polietileno lineal de baja densidad y una relación de viscosidad a cizalladura nula (ZSVR) dentro del intervalo de 1 a 1,2.

2.- La composición de la reivindicación 1, en la que dicha composición de polietileno lineal de baja densidad se caracteriza por que tiene una densidad dentro del intervalo de 0,912 a 0,925 g/cm³, una distribución de peso molecular (M_w/M_n) dentro del intervalo de 2,5 a 4,5, un índice de fluidez (I_2) dentro del intervalo de 15 a 30 g/10 minutos, una distribución de peso molecular (M_z/M_w) dentro del intervalo de 1,9 a 3, una insaturación vinílica de menos de 0,1 vinilos por cada mil átomos de carbono presentes en la composición de polietileno lineal de baja densidad y una relación de viscosidad a cizalladura nula (ZSVR) dentro del intervalo de 1 a 1,2.

3.- La composición de la reivindicación 2, en la que dicha composición de polietileno lineal de baja densidad se caracteriza por tener una densidad dentro del intervalo de 0,915 a 0,922 g/cm³ y un índice de fluidez (I_2) dentro del intervalo de 18 a 28 g/10 minutos.

4.- La composición de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicha composición de polietileno lineal de baja densidad tiene una fracción extraíble en hexano dentro del intervalo de un 0,5 a un 2 por ciento en peso, basado en el peso de la composición de polietileno lineal de baja densidad.

5.- Un artículo moldeado por inyección que comprende la composición de polietileno lineal de baja densidad de la reivindicación 1.

6.- El artículo moldeado por inyección de la reivindicación 5, en el que dicho artículo moldeado por inyección es un dispositivo de recipiente.

7.- El artículo moldeado por inyección de la reivindicación 5, en el que dicho artículo moldeado por inyección es un dispositivo de cierre.

8.- Un artículo para almacenar objetos que comprende un recipiente y una tapa adaptados para fijación al recipiente de manera desprendible, en el que el recipiente y la tapa están conformados a partir de una composición de polietileno lineal de baja densidad que comprende:

menor o igual que un 100 por ciento en peso de las unidades derivadas de etileno;

menos de un 35 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina;

en el que dicha composición de polietileno lineal de baja densidad se caracteriza por una densidad dentro del intervalo de 0,912 a 0,925 g/cm³, una distribución de peso molecular (M_w/M_n) dentro del intervalo de 2,5 a 4,5, un índice de fluidez (I_2) dentro del intervalo de 15 a 30 g/10 minutos, una distribución de peso molecular (M_z/M_w) dentro del intervalo de 1,9 a 3, una insaturación vinílica de menos de 0,1 vinilos por cada mil átomos de carbono presentes en la composición de polietileno lineal de baja densidad y una relación de viscosidad a cizalladura nula (ZSVR) dentro del intervalo de 1 a 1,2.