



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 843 256**

⑮ Int. Cl.:

**C08F 210/16** (2006.01)

**C08F 4/6592** (2006.01)

**C08J 5/18** (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑥ Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.05.2015 PCT/US2015/029205**

⑦ Fecha y número de publicación internacional: **12.11.2015 WO15171588**

⑨ Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.05.2015 E 15723620 (9)**

⑩ Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.10.2020 EP 3140331**

---

④ Título: **Películas de barrera contra la humedad de alto rendimiento a menores densidades**

⑩ Prioridad:

**07.05.2014 US 201461989858 P  
15.05.2014 US 201414278303**

④ Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**16.07.2021**

⑦ Titular/es:

**CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP  
(100.0%)  
10001 Six Pines Drive  
The Woodlands, Texas 77380, US**

⑦ Inventor/es:

**HLAVINKA, MARK L;  
ST JEAN, GUYLAINE;  
YANG, QING y  
GAGAN, DELORIS R**

⑦ Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 843 256 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

Películas de barrera contra la humedad de alto rendimiento a menores densidades

5 Referencia cruzada a las solicitudes relacionadas

La presente solicitud es no provisional y reivindica la prioridad de la Solicitud Provisional de Estados Unidos. Núm. 61/989,858 presentada el 7 de mayo de 2014 y titulada "Películas de barrera contra la humedad de alto rendimiento a menores densidades", que se incorpora en la presente descripción como referencia en su totalidad.

10 Campo

La presente descripción se relaciona con composiciones poliméricas, más específicamente composiciones de polietileno y artículos (por ejemplo, películas) fabricados a partir de las mismas.

15 Antecedentes

Las poliolefinas son materiales plásticos útiles para preparar una amplia variedad de productos valiosos debido a su combinación de rigidez, ductilidad, propiedades de barrera, resistencia a la temperatura, propiedades ópticas, disponibilidad y bajo coste. En particular, el polietileno (PE) es uno de los polímeros con mayor volumen consumidos en el mundo. Es un polímero versátil que ofrece un alto rendimiento respecto a otros polímeros y materiales alternativos tales como vidrio, metal o papel. Uno de los productos de poliolefinas de mayor valor son las películas de plástico. Las películas de plástico tales como las películas de PE se usan en su mayor parte en aplicaciones de envasado, pero también encuentran utilidad en los campos agrícola, médico y de ingeniería.

20 25 Las películas de PE se fabrican en una variedad de grados que se diferencian habitualmente en la densidad del polímero de manera que las películas de PE pueden designarse por ejemplo, polietileno de densidad baja (LDPE), polietileno de densidad baja lineal (LLDPE), polietileno de densidad media (MDPE) y polietileno de densidad alta (HDPE) (todos por sus siglas en inglés), en donde cada intervalo de densidad tiene una combinación única de propiedades que lo hacen adecuado para una aplicación particular.

30 35 A pesar de los muchos atributos positivos del PE, el producto de película permanece permeable a los gases tales como oxígeno y dióxido de carbono y/o a la humedad (por ejemplo, agua). Generalmente, las películas de PE con baja permeabilidad a los gases y/o a la humedad se fabrican a partir de polímero de densidad relativamente alta. Sin embargo, estas altas densidades limitan otros aspectos del rendimiento de la película, como las propiedades de impacto y rotura. De esta manera, existe una necesidad en curso de un producto de película de PE que exhiba mejores propiedades de barrera; así como propiedades mecánicas (por ejemplo, propiedades de impacto y rotura).

40 Resumen

45 De acuerdo con la presente invención, se proporciona un copolímero de polietileno catalizado por metalloceno como se define en la reivindicación 1 adjunta.

50 Los aspectos del copolímero de polietileno catalizado por metalloceno se establecen en las reivindicaciones 2 a 15 adjuntas.

55 Descripción detallada

50 55 En la presente descripción se describen copolímeros de polietileno (PE), películas de copolímeros de PE y métodos para fabricarlos. Estos métodos pueden comprender la preparación de un copolímero de PE y la formación del copolímero de PE como una película. En un aspecto, el copolímero de PE cuando se forma como una película puede mostrar mejores propiedades de barrera cuando se compara con un homopolímero de PE preparado mediante el uso de un sistema catalítico similar, en donde el copolímero de PE se caracteriza por una densidad inferior a la densidad del homopolímero de PE.

60 Los copolímeros de PE de la presente descripción pueden formarse usando cualquier método de polimerización de olefinas adecuado que puede llevarse a cabo usando varios tipos de reactores de polimerización. Como se usa en la presente descripción, "reactor de polimerización" incluye cualquier reactor de polimerización capaz de polimerizar monómeros de olefina para producir homopolímeros o copolímeros. Dichos homopolímeros y copolímeros se refieren como resinas o polímeros.

65 Los varios tipos de reactores incluyen aquellos que pueden denominarse como reactores discontinuos, de suspensión, en fase gaseosa, en disolución, a presión elevada, tubulares, o autoclaves. Los reactores de fase gaseosa pueden comprender reactores de lecho fluidizado o reactores horizontales escalonados. Los reactores de suspensión pueden comprender bucles verticales u horizontales. Los reactores a presión elevada pueden comprender reactores tubulares o autoclaves. Los tipos de reactores pueden incluir procesos por lotes o continuos.

Los procesos continuos podrían usar descarga o transferencia de producto intermitente o continua. Los procesos también pueden incluir el reciclado directo parcial o completo de un monómero que no ha reaccionado, comonómero que no ha reaccionado, catalizador, cocatalizador y/o diluyente.

5 Los sistemas de reactores de polimerización de la presente descripción pueden comprender un tipo de reactor en un sistema o múltiples reactores del mismo tipo o diferente. La producción de polímeros en múltiples reactores puede incluir varias etapas en al menos dos reactores de polimerización separados interconectados mediante un dispositivo de transferencia lo que hace posible transferir los polímeros que resultan de un primer reactor de polimerización a un segundo reactor. Las condiciones de polimerización deseadas en uno de los reactores pueden 10 ser diferentes de las condiciones de operación de los demás reactores. Alternativamente, la polimerización en múltiples reactores puede incluir la transferencia manual o automática del polímero de un reactor a reactores posteriores para la polimerización continua. Los sistemas de reactores múltiples pueden incluir cualquier combinación que incluye, pero no se limita a, reactores de bucle múltiple, reactores de gases múltiples, una combinación de reactores de gases y de bucle, múltiples reactores a presión elevada, o una combinación de 15 reactores a presión elevada con de bucle y/o de gases. Los reactores múltiples pueden operarse en serie o en paralelo.

De acuerdo con un aspecto de la descripción, el sistema de reactores de polimerización puede comprender al menos un reactor de suspensión de bucle que comprende bucles horizontales y/o verticales. Pueden alimentarse de 20 manera continua monómeros, diluyentes, catalizadores y comonómeros a un reactor de bucle donde se realiza la polimerización. Generalmente, los procesos continuos pueden comprender la introducción continua de un monómero, un catalizador, un comonómero y un diluyente en un reactor de polimerización y la retirada continua de este reactor de una suspensión que comprende partículas de polímero y el diluyente. El efluente del reactor puede someterse a vaporización instantánea para separar el polímero sólido de los líquidos que comprenden el diluyente, 25 monómero y comonómero. Pueden usarse varias tecnologías en esta etapa de separación que incluyen, pero no se limitan a, la vaporización instantánea que puede incluir cualquier combinación de adición de calor y reducción de presión; separación por acción ciclónica ya sea en un separador ciclónico o hidrociclónico; o separación por centrifugación.

30 Un procedimiento de polimerización en suspensión adecuado (también conocido como el proceso de formación de partículas) se describe, por ejemplo, en los documentos de Patentes de Estados Unidos Núms. 3,248,179; 4,501,885; 5,565,175; 5,575,979; 6,239,235; 6,262,191; y 6,833,415.

35 Los diluyentes adecuados usados en la polimerización en suspensión incluyen, pero no se limitan a, el monómero que se polimeriza e hidrocarburos que son líquidos bajo las condiciones de reacción. Los ejemplos de diluyentes adecuados incluyen, pero no se limitan a, hidrocarburos tales como propano, ciclohexano, isobutano, n-butano, n-pentano, isopentano, neopentano, y n-hexano. Algunas reacciones de polimerización en bucle pueden ocurrir en 40 condiciones a granel donde no se usa diluyente. Un ejemplo es la polimerización de monómero de propileno como se describe en el documento de Patente de Estados Unidos Núm. 5,455,314.

45 De acuerdo con otro aspecto adicional de la presente descripción, el reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de fase gaseosa. Tales sistemas pueden emplear una corriente de reciclado continua que contiene uno o más monómeros que se hace circular en forma continua a través de un lecho fluidizado en presencia del catalizador bajo condiciones de polimerización. Puede retirarse una corriente de reciclado del lecho fluidizado y reciclarlo de vuelta al reactor. Simultáneamente, puede retirarse el producto polimérico del reactor y puede añadirse un monómero nuevo o fresco para reemplazar el monómero polimerizado. Tales reactores de fase gaseosa pueden 50 comprender un proceso de polimerización en fase gas de varias etapas de olefinas en el que se polimerizan las olefinas en la fase gas en al menos dos zonas independientes de polimerización de fase gas mientras se alimenta un polímero que contiene catalizador formado en una primera zona de polimerización a una segunda zona de polimerización. Los reactores en fase gaseosa se describen en los documentos de Patentes de Estados Unidos Núms 4,588,790; 5,352,749; y 5,436,304.

55 Todavía de acuerdo con otro aspecto de la descripción, un reactor de polimerización a presión elevada puede comprender un reactor tubular o un reactor autoclave. Los reactores tubulares pueden tener varias zonas donde se añaden monómeros frescos, iniciadores, o catalizadores. Una corriente gaseosa inerte puede arrastrar el monómero e introducirlo en una zona del reactor. Una corriente gaseosa puede arrastrar iniciadores, catalizadores, y/o 60 componentes catalíticos e introducirlos en otra zona del reactor. Las corrientes gaseosas pueden intermezclarse para la polimerización. Puede emplearse calor y presión apropiadamente para obtener condiciones de reacción de polimerización óptimas.

65 De acuerdo con otro aspecto más de la descripción, el reactor de polimerización puede comprender un reactor de polimerización en disolución en donde el monómero se pone en contacto con la composición catalítica mediante agitación adecuada u otros medios. Pueden emplearse un vehículo que comprende un diluyente orgánico inerte o monómero en exceso. Si se desea, el monómero puede ponerse en contacto en la fase de vapor con el producto de la reacción catalítica, en presencia o ausencia de material líquido. La zona de polimerización se mantiene a temperaturas y presiones que darán como resultado la formación de una disolución del polímero en un medio de

reacción. Puede emplearse agitación para obtener mejor control de la temperatura y para mantener uniforme las mezclas de polimerización en toda la zona de polimerización. Se utilizan medios adecuados para disipar el calor exotérmico de polimerización.

- 5 Los reactores de polimerización adecuados para la presente descripción pueden comprender además cualquier combinación de al menos un sistema de alimentación de material sin procesar, al menos un sistema de alimentación para catálisis o componentes catalíticos, y/o al menos un sistema de recuperación de polímeros. Los sistemas reactores adecuados para la presente descripción pueden comprender además sistemas de purificación de materia prima, preparación y almacenamiento catalíticos, extrusión, enfriamiento del reactor, recuperación de polímeros, 10 fraccionamiento, reciclado, almacenamiento, carga, análisis de laboratorio, y control de procesos.

Las condiciones (por ejemplo, condiciones de polimerización) que se controlan para la eficiencia de polimerización y para proporcionar las propiedades a la resina incluyen la temperatura, presión, y concentraciones de los distintos reactivos. La temperatura de polimerización puede afectar la productividad del catalizador, el peso molecular del polímero y la distribución del peso molecular. La temperatura de polimerización adecuada puede ser una temperatura por debajo de la temperatura de despolimerización de acuerdo con la ecuación de la energía libre de Gibbs. Típicamente, esto incluye de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 280 °C, por ejemplo, y de aproximadamente 70 °C a aproximadamente 110 °C, dependiendo del tipo de reactor de polimerización.

20 Las presiones adecuadas también variarán de acuerdo con el tipo de reactor y polimerización. La presión para las polimerizaciones en fase líquida en un reactor de bucle es típicamente inferior a 1000 psig. La presión para la polimerización en fase gaseosa es habitualmente a de aproximadamente 200 a aproximadamente 500 psig. La polimerización a presión elevada en reactores tubulares o de autoclave se opera generalmente a de aproximadamente 20 000 a aproximadamente 75 000 psig. Los reactores de polimerización también pueden operar en una región supercrítica que se produce generalmente a mayores temperaturas y presiones. La operación por encima del punto crítico de un diagrama de presión/temperatura (fase supercrítica) puede ofrecer ventajas.

25 La concentración de los varios reactivos puede controlarse para producir resinas con determinadas propiedades físicas y mecánicas. El producto de uso final propuesto que se formará por la resina y el método de formación de ese producto determinan las propiedades deseadas de la resina. Las propiedades mecánicas incluyen ensayos de tracción, flexión, impacto, fluencia, relajación de tensión, y dureza. Las propiedades físicas incluyen densidad, peso molecular, distribución del peso molecular, temperatura de fusión, temperatura de transición vítrea, temperatura de fusión de cristalización, densidad, estereorregularidad, crecimiento de fisuras, ramificación de cadena larga, 30 ramificación de cadena larga y parámetros reológicos.

35 Las concentraciones de monómero, comonómero, hidrógeno, cocatalizador, modificadores y donantes de electrones pueden utilizarse en la producción de estas propiedades de resina. El comonómero puede usarse para controlar la densidad del producto. Puede usarse hidrógeno para controlar el peso molecular del producto. Los cocatalizadores pueden usarse para alquilar, eliminar venenos y controlar el peso molecular. Pueden usarse modificadores para controlar las propiedades del producto, y los donantes de electrones afectan a la estereorregularidad. Además, la concentración de venenos puede minimizarse porque los venenos pueden impactar en las reacciones y propiedades del producto. En una realización, se añade hidrógeno al reactor durante la polimerización. Alternativamente, no se añade hidrógeno al reactor durante la polimerización.

40 45 El polímero o la resina (por ejemplo, copolímero de PE) pueden formarse como diversos artículos, que incluyen, pero no se limitan a tuberías, botellas, juguetes, recipientes, utensilios, productos de película, tambores, tanques, membranas, láminas, y revestimientos. Pueden usarse varios procesos para formar estos artículos, que incluyen, pero no se limitan a, soplado de película y lámina fundida, modelo por soplado, moldeo por extrusión, modelo rotacional, moldeo por inyección, hilado de fibras, termoconformado, moldeo por fusión y semejantes. Después de la polimerización, pueden añadirse aditivos y modificadores al polímero para proporcionar un mejor procesamiento durante la fabricación y para las propiedades deseadas en el producto final. Los aditivos incluyen modificadores de la superficie tales como agentes deslizantes, antibloqueantes, fijadores; antioxidantes tales como antioxidantes primarios y secundarios; pigmentos; auxiliares de procesamiento tales como ceras/aceites y fluoroelastómeros; y 50 55 aditivos especiales tales como retardantes del fuego, antiestáticos, secuestrantes, absorbentes, potenciadores del olor, y agentes de degradación.

60 65 El polímero de PE puede incluir otros aditivos apropiados. Tales aditivos pueden usarse individualmente o en combinación y pueden incluirse en la composición copolimérica antes, durante o después de la preparación del copolímero de PE como se describe en la presente descripción. Tales aditivos pueden añadirse mediante técnicas conocidas, por ejemplo, durante una etapa de extrusión o composición, tal como durante la granulación o el posterior procesamiento en un artículo de uso final. En la presente descripción la descripción se referirá a un copolímero de PE aunque también se contempla una composición copolimérica que comprende el copolímero de PE y uno o más aditivos.

70 75 Cualquier composición catalítica capaz de producir un copolímero de PE del tipo descrito en la presente descripción puede emplearse en la producción del copolímero. En una realización, un método de preparación de un copolímero

de PE comprende poner en contacto un monómero de etileno y un comonómero de alfa-olefina con un sistema catalítico en un sistema de reactores de polimerización en condiciones de polimerización para producir un copolímero de polietileno.

- 5 En una realización, el sistema catalítico comprende un compuesto de metalloceno simple. En la presente descripción, el término "metalloceno" describe un compuesto que comprende al menos un resto de tipo  $\eta^3$  a  $\eta^5$ -cicloalcadienilo, en donde los restos  $\eta^3$  a  $\eta^5$ -cicloalcadienilo incluyen ligandos ciclopentadienilo, ligandos de indenilo, ligandos de fluorenilo y similares, que incluyen análogos o derivados parcialmente saturados o sustituidos de cualquiera de estos. Los posibles sustituyentes en estos ligandos pueden incluir hidrógeno, por lo tanto, la descripción "derivados sustituidos de estos" en esta descripción comprende ligandos parcialmente saturados tales como tetrahidroindenilo, tetrahidrofluorenilo, octahidrofluorenilo, indenilo parcialmente saturado, fluorenilo parcialmente saturado, indenilo parcialmente saturado sustituido, fluorenilo parcialmente saturado sustituido, y similares.
- 10 15 En una realización, la composición catalítica para la producción de un copolímero de PE del tipo descrito en la presente descripción puede comprender un compuesto de metalloceno simple, un soporte activador y un compuesto de organoaluminio. En algunos aspectos de la presente descripción, el compuesto de metalloceno simple comprende un compuesto de ansa-metalloceno de puente estrecho (por ejemplo, un compuesto de metalloceno con puente). En otros aspectos de la presente descripción, el compuesto de metalloceno simple comprende un compuesto de metalloceno sin puente.
- 20 25 30 En una realización, el metalloceno comprende un compuesto de metalloceno sin puente, designado MTE-A. En una realización, los metallocenos sin puente pueden comprender compuestos de tipo bis( $\eta^5$ -cicloalcadienilo), en donde las porciones de  $\eta^5$ -cicloalcadienilo incluyen ligandos de ciclopentadienilo sustituidos, ligandos de indenilo sustituidos, ligandos de fluorenilo sustituidos y similares. Como apreciará un experto en la técnica, y con la ayuda de esta descripción, los metallocenos sin puente tienen estructuras similares a los ansa-metallocenos, pero carecen del grupo puente.

- 35 En un aspecto de la presente descripción, el compuesto de metalloceno sin puente puede caracterizarse por la fórmula general:

$$(X^1)(X^2)(X^3)(X^4)M^1;$$

- 40 en donde  $(X^1)$  y  $(X^2)$  son independientemente un ciclopentadienilo, indenilo, ciclopentadienilo sustituido o un indenilo sustituido, cada sustituyente en  $(X^1)$  y  $(X^2)$  se selecciona independientemente de un grupo alquilo lineal o ramificado, o un grupo alquenilo lineal o ramificado, en donde el grupo alquilo o grupo alquenilo no está sustituido o está sustituido, cualquier sustituyente en  $(X^1)$  y  $(X^2)$  tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono;  $(X^3)$  y  $(X^4)$  son independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, o un derivado sustituido del mismo, que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; o un haluro, y  $M^1$  es Zr o Hf.

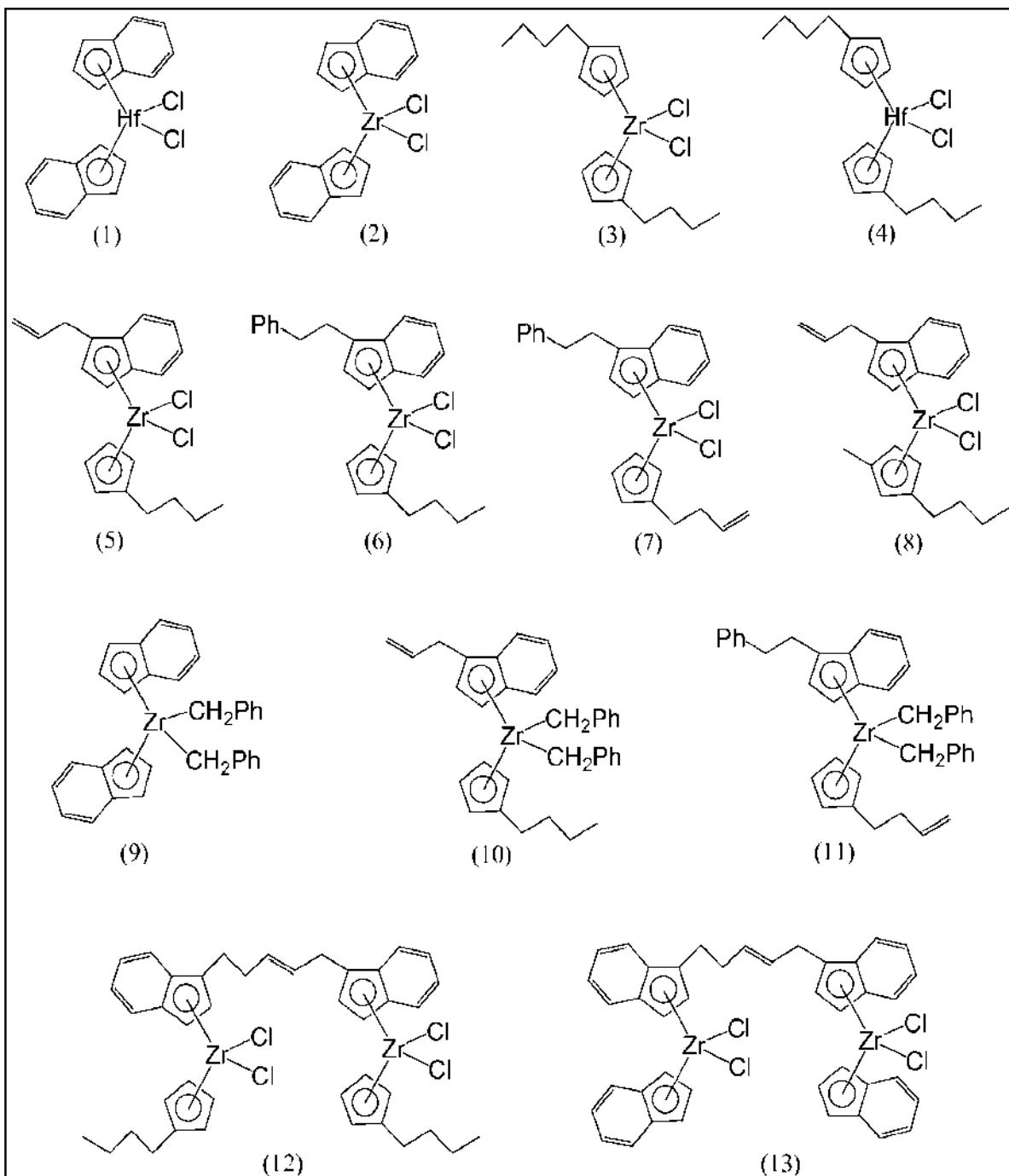
45 En una realización, MTE-A es un metalloceno sin puente. Los ejemplos no limitativos de compuestos adecuados para su uso en esta descripción como MTE-A se representan por las estructuras (1)-(13):

50

55

60

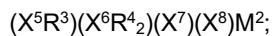
65



En una realización, el metalloceno comprende un compuesto de ansa-metalloceno de puente estrecho, designado MTEB, que comprende un resto que contiene una olefina unida a un ligando de tipo ciclopentadienilo y al menos un grupo arilo unido al átomo puente del ligando puente. Como se usa en la presente descripción, el término con puente o ansa-metalloceno se refiere simplemente a un compuesto de metalloceno en el que los dos ligandos de tipo  $\eta^5$ -cicloalcadienilo en la molécula están unidos por un resto puente. Los ansa-metallocenos útiles son típicamente "de puente estrecho", lo que significa que los dos ligandos de tipo  $\eta^5$ -cicloalcadienilo están conectados con un grupo puente en donde la unión más corta del resto puente entre los ligandos de tipo  $\eta^5$ -cicloalcadienilo es un solo átomo. De esta manera, la longitud del puente o la cadena entre los dos ligandos de tipo  $\eta^5$ -ciclopentadienilo es un átomo, aunque este átomo puente esté sustituido. Los ansa-metallocenos de esta descripción son, por tanto, compuestos de tipo bis( $\eta^5$ -ciclo-alcadienilo) con puente, en donde las porciones de  $\eta^5$ -cicloalcadienilo incluyen ligandos de ciclopentadienilo sustituidos, ligandos de indenilo sustituidos, ligandos de fluorenilo sustituidos y similares, en donde un sustituyente en estos ligandos de tipo ciclopentadienilo es un grupo puente que tiene la fórmula  $ER^1R^2$ , en donde E es un átomo de carbono, un átomo de silicio, un átomo de germanio o un átomo de estaño, y en donde E está unido a ambos ligandos de tipo ciclopentadienilo. En este aspecto,  $R^1$  y  $R^2$  pueden seleccionarse

independientemente de un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 12 átomos de carbono o hidrógeno.

En un aspecto de la presente descripción, el compuesto de ansa-metaloceno puede caracterizarse por la fórmula general:



en donde  $(X^5)$  es ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo,  $(X^6)$  es fluorenilo, y  $(X^3)$  y  $(X^6)$  se conectan por un grupo puente disustituido que comprende un átomo unido tanto a  $(X^5)$  como a  $(X^6)$ , en donde el átomo es carbono o silicio. Un primer sustituyente del grupo puente disustituido es un grupo aromático o alifático que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono. Un segundo sustituyente del grupo puente disustituido puede ser un grupo aromático o alifático que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, o el segundo sustituyente del grupo puente disustituido es un grupo alifático insaturado que tiene de 3 a aproximadamente 10 átomos de carbono.  $R^3$  es H, o un grupo alifático insaturado que tiene de 3 a aproximadamente 10 átomos de carbono.  $R^4$  es H, un grupo alquilo que tiene de 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono, o un grupo arilo;  $(X^7)$  y  $(X^8)$  son independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cílicos, o un derivado sustituido de los mismos, que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, o un haluro; y  $M^2$  es Zr o Hf. El primer sustituyente del grupo puente disustituido puede ser un grupo fenilo. El segundo sustituyente del grupo puente disustituido puede ser un grupo fenilo, un grupo alquilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo o un grupo hexenilo.

En una realización, MTE-B es un compuesto de metaloceno con puente. Los ejemplos no limitativos de compuestos adecuados para su uso en esta descripción como MTE-B se representan por las estructuras (14)-(29):

25

30

35

40

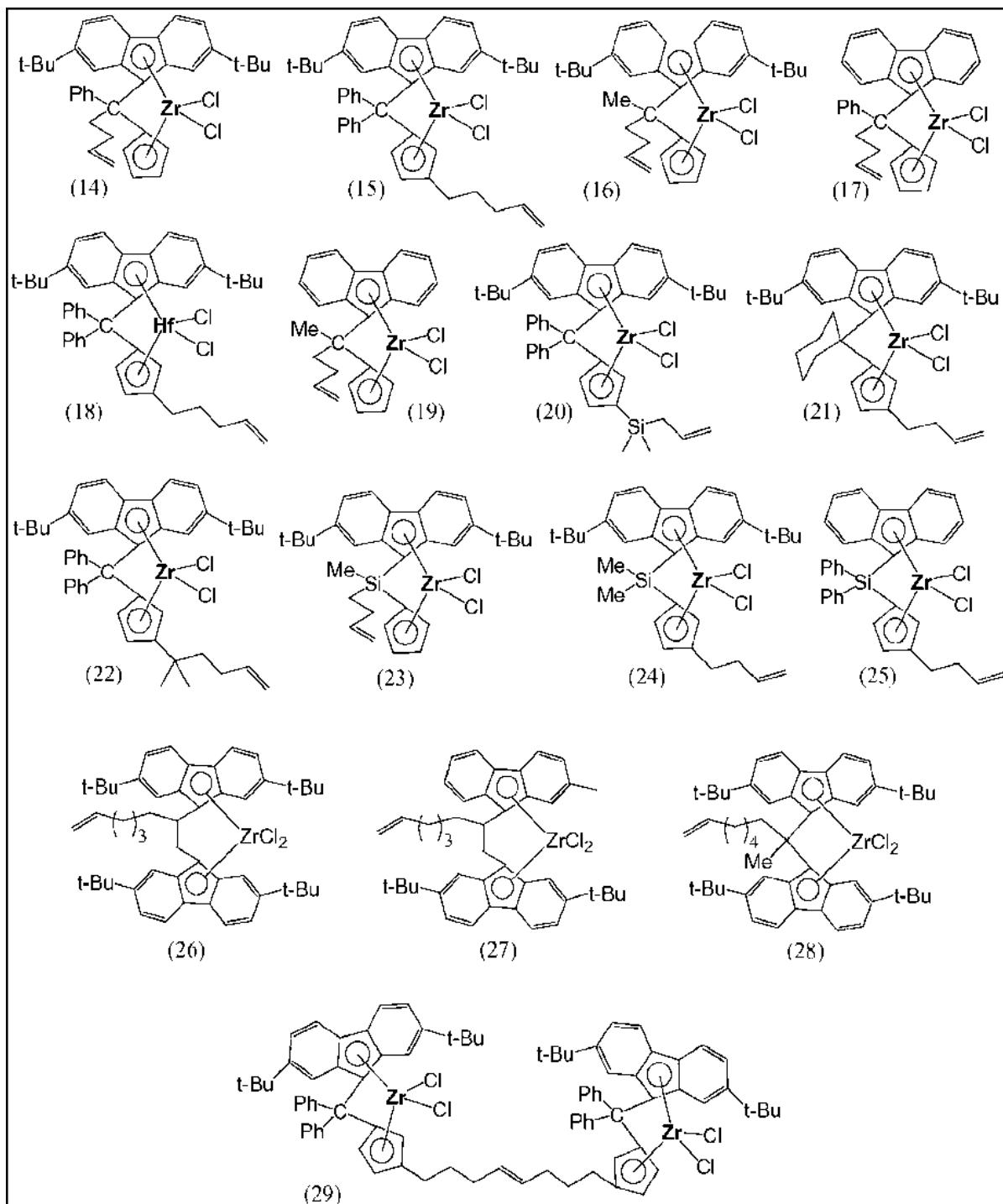
45

50

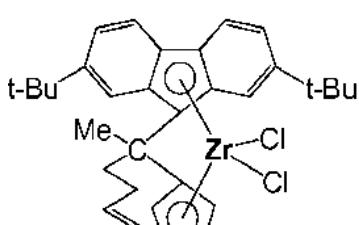
55

60

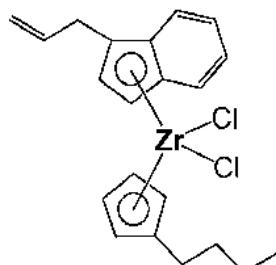
65



- 55 Un compuesto de metalloceno adecuado para su uso en la presente descripción puede mostrar una respuesta de hidrógeno positiva. En la presente descripción, una respuesta de hidrógeno positiva se refiere a una disminución del peso molecular. Los ejemplos de compuestos de metalloceno adecuados para su uso en la presente descripción se describen con más detalle en las Patentes de Estados Unidos Núms. 7,064,225; 7,226,886; 7,312,283; y 7,517,939.
- 60 En una realización, el compuesto de metalloceno puede seleccionarse a partir de compuestos como aquellos representados por las estructuras (5) y (16):



(16)



(5)

- 15 En un aspecto, el soporte activador comprende un soporte de óxido sólido tratado químicamente. Alternativamente, el soporte activador puede comprender un mineral de arcilla, una arcilla pilarizada, una arcilla exfoliada, una arcilla exfoliada gelificada en otra matriz de óxido, un mineral silicato en capas, un mineral silicato no en capas, un mineral aluminosilicato en capas, un mineral aluminosilicato no en capas, o cualquier combinación de estos. El término "soporte" no pretende que se considere como un componente inerte de la composición catalítica, sino que debe considerarse una parte activa de la composición catalítica, debido a su asociación íntima con el componente metaloceno.
- 20 Generalmente, los óxidos sólidos tratados químicamente presentan una acidez aumentada comparado con el compuesto óxido sólido no tratado correspondiente. El óxido sólido tratado químicamente también funciona como un activador catalítico comparado con el óxido sólido no tratado correspondiente. Si bien el óxido sólido tratado químicamente activa el o los metalocenos en ausencia de cocatalizadores, no es necesario eliminar los cocatalizadores de la composición catalítica. La función de activación del soporte activador es evidente en la actividad aumentada de la composición catalítica como un todo, comparado con una composición catalítica que contiene el óxido sólido no tratado correspondiente. Sin embargo, se cree que el óxido sólido tratado químicamente puede funcionar como un activador, incluso en ausencia de un compuesto de organoaluminio, aluminoxanos, compuestos de organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes, y similares.
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55
- 60
- 65
- El óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones. Aunque no se pretende limitar a la teoría, se cree que el tratamiento del óxido sólido con un componente aceptor de electrones aumenta o mejora la acidez del óxido. Así, bien el soporte activador presenta acidez de Lewis o Bronsted que es típicamente mayor que la fuerza ácida de Lewis o Bronsted del óxido sólido no tratado, o el soporte activador tiene un mayor número de sitios ácidos que el óxido sólido no tratado, o ambos. Un método para cuantificar la acidez de los materiales óxidos sólidos tratados químicamente y no tratados es comparar las actividades de polimerización de los óxidos tratados y no tratados en reacciones catalizadas por ácido.
- Los óxidos sólidos tratados químicamente de esta descripción se forman generalmente a partir de un óxido sólido inorgánico que presenta comportamiento de ácido de Lewis o de ácido de Brønsted y tiene una porosidad relativamente alta. El óxido sólido se trata químicamente con un componente aceptor de electrones, típicamente un anión aceptor de electrones, para formar un soporte activador.
- En una realización, el óxido sólido adecuado para usar en la presente descripción para preparar el óxido sólido tratado químicamente puede caracterizarse por un volumen de poro mayor que aproximadamente 0,1 cc/g, alternativamente mayor que aproximadamente 0,5 cc/g, o alternativamente mayor que aproximadamente 1,0 cc/g.
- En una realización, el óxido sólido adecuado para usar en la presente descripción para preparar el óxido sólido tratado químicamente puede caracterizarse por un área superficial de aproximadamente 100 m<sup>2</sup>/g a aproximadamente 1000 m<sup>2</sup>/g, alternativamente de aproximadamente 200 m<sup>2</sup>/g a aproximadamente 800 m<sup>2</sup>/g, o alternativamente desde aproximadamente 250 m<sup>2</sup>/g a aproximadamente 600 m<sup>2</sup>/g.
- En una realización, el óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido inorgánico sólido que comprende oxígeno y uno o más elementos seleccionados del grupo 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 o 15 de la tabla periódica, o que comprende oxígeno y uno o más elementos seleccionados de los elementos lantánidos o actinídos (Ver Hawley's Condensed Chemical Dictionary, 11<sup>a</sup> Ed., John Wiley & Sons, 1995; Cotton, F.A., Wilkinson, G., Murillo, C. A., y Bochmann, M., Advanced Inorganic Chemistry, 6<sup>a</sup> Ed., Wiley-Interscience, 1999). Por ejemplo, el óxido inorgánico puede comprender oxígeno y un elemento, o elementos, seleccionados de Al, B, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, La, Mn, Mo, Ni, Sb, Si, Sn, Sr, Th, Ti, V, W, P, Y, Zn, y Zr.
- Los ejemplos no limitativos de compuestos o materiales óxidos sólidos que pueden usarse para formar el óxido sólido tratado químicamente adecuado para su uso en la presente descripción incluyen, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BeO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CdO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>, NiO, P<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, SrO, ThO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

WO<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, ZrO<sub>2</sub> y similares, que incluyen sus óxidos mixtos o sus combinaciones. Por ejemplo, el óxido sólido puede comprender sílice, alúmina, sílice-alúmina, alúmina recubierta con sílice, fosfato de aluminio, aluminofosfato, heteropolitungstato, titania, circonia, magnesia, boria, óxido de cinc, óxidos mixtos de estos, o cualquier combinación de estos.

- 5 El óxido sólido de esta descripción engloba materiales óxidos tales como alúmina, compuestos "óxidos mixtos" de esta tales como sílice-alúmina, y combinaciones y mezclas de estos. Los compuestos óxidos mixtos tales como sílice-alúmina pueden ser fases químicas únicas o múltiples con más de un metal combinado con oxígeno para formar un compuesto óxido sólido. Los ejemplos no limitativos de óxidos mixtos adecuados para su uso en el soporte activador de la presente descripción incluyen sílice-alúmina, sílice-titania, sílice-circonia, zeolitas, varios minerales arcillosos, alúmina-titania, alúmina-circonia, cinc-aluminato, alúmina-boria, sílice-boria, aluminofosfato-sílice, titania-circonia, y similares, o sus combinaciones. El óxido sólido de esta descripción también comprende materiales óxidos tales como alúmina recubierta con sílice, como se describe en la Patente de Estados Unidos Núm. 7,884,163, la cual se incorpora en la presente descripción por referencia en su totalidad.
- 10 15 En una realización, la sílice-alúmina adecuada para usar en la presente descripción para preparar una sílice-alúmina tratada químicamente puede caracterizarse por un volumen de poro mayor que aproximadamente 0,5 cc/g, alternativamente mayor que aproximadamente 0,8 cc/g, o alternativamente mayor que aproximadamente 1,0 cc/g.
- 20 25 En una realización, la sílice-alúmina adecuada para usar en la presente descripción para preparar la sílice-alúmina tratada químicamente puede caracterizarse por un área superficial mayor que aproximadamente 100 m<sup>2</sup>/g a aproximadamente 1000 m<sup>2</sup>/g, alternativamente mayor que aproximadamente 250 m<sup>2</sup>/g, o alternativamente mayor que aproximadamente 350 m<sup>2</sup>/g.
- 30 35 En una realización, la sílice-alúmina adecuada para usar en la presente descripción para preparar la sílice-alúmina tratada químicamente puede caracterizarse por un contenido de alúmina de aproximadamente 5 % en peso a aproximadamente 95 % en peso, basado en el peso total de la sílice-alúmina. En algunas realizaciones, la sílice-alúmina adecuada para usar en la presente descripción para preparar la sílice-alúmina tratada químicamente puede caracterizarse por un contenido de alúmina de aproximadamente 5 % en peso a aproximadamente 50 % en peso, alternativamente de aproximadamente 8 % en peso a aproximadamente 30 % en peso, basado en el peso total de la sílice-alúmina. En otras realizaciones, la sílice-alúmina adecuada para usar en la presente descripción para preparar la sílice-alúmina tratada químicamente puede caracterizarse por un contenido de alúmina de aproximadamente 60 % en peso a aproximadamente 90 % en peso, alternativamente de aproximadamente 65 % en peso a aproximadamente 80 % en peso, basado en el peso total de la sílice-alúmina. En otros aspectos más, el componente de óxido sólido puede comprender alúmina sin sílice. Todavía en otros aspectos más, el componente de óxido sólido puede comprender sílice sin alúmina.

40 El componente aceptor de electrones usado para tratar el óxido sólido puede ser cualquier componente que incremente la acidez de Lewis o Bronsted del óxido sólido después del tratamiento (en comparación con el óxido sólido que no se trata con al menos un anión aceptor de electrones). De acuerdo con un aspecto de la presente descripción, el componente aceptor de electrones es un anión aceptor de electrones derivado de una sal, un ácido, u otro compuesto, tal como un compuesto orgánico volátil, que sirve como una fuente o precursor para ese anión. Entre los ejemplos no limitativos de aniones aceptores de electrones adecuados para su uso en la presente descripción se incluyen sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorocirconato, fluorotitanato, fosfo-tungstato, y similares, mezclas de estos, o combinaciones de estos. Además, también pueden emplearse en la presente descripción otros compuestos iónicos o no iónicos que sirven como fuentes para estos aniones aceptores de electrones. Se contempla que el anión aceptor de electrones puede ser, o puede comprender, fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, triflato, bisulfato, o sulfato, y similares, o cualquier combinación de estos, en algunos aspectos de esta descripción. En otros aspectos, el anión aceptor de electrones puede comprender sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorocirconato, fluorotitanato, y similares, o cualquier combinación de estos.

45 50 55 Así, por ejemplo, el soporte activador (por ejemplo, óxido sólido tratado químicamente) adecuado para usarse en las composiciones catalíticas de la presente descripción puede ser, o puede comprender, alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina bromada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-circonia fluorada, sílice-circonia clorada, sílice-circonia bromada, sílice-circonia sulfatada, sílice-titania fluorada, alúmina recubierta con sílice fluorada, alúmina recubierta con sílice sulfatada, alúmina recubierta con sílice fosfatada, y similares, o combinaciones de estos. En un aspecto, el soporte activador puede ser, o puede comprender, alúmina fluorada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina sulfatada, alúmina recubierta con sílice fluorada, alúmina recubierta con sílice sulfatada, alúmina recubierta con sílice fosfatada, y similares, o cualquier combinación de estas. En otro aspecto, el soporte activador comprende alúmina fluorada; alternativamente, comprende alúmina clorada; alternativamente, comprende alúmina sulfatada; alternativamente, comprende sílice-alúmina fluorada; alternativamente, comprende sílice-alúmina sulfatada; alternativamente, comprende sílice-circonia fluorada; alternativamente, comprende sílice-circonia clorada; o alternativamente, comprende alúmina recubierta con sílice fluorada. En otro aspecto más de la presente descripción,

el soporte activador adecuado para su uso en las composiciones catalíticas de la presente descripción puede ser, o puede comprender, alúmina tratada con ácido hexafluorotitánico, alúmina recubierta de sílice tratada con ácido hexafluorotitánico, tratada con sílice-alúmina con ácido hexafluorozircónico, sílice-alúmina tratada con ácido trifluoroacético, boria-alúmina fluorada, sílice tratada con ácido tetrafluorobórico, alúmina tratada con ácido tetrafluorobórico, alúmina tratada con ácido hexafluorofosfórico; o cualquier combinación de lo anterior. Además, cualquiera de estos soportes activadores puede tratarse opcionalmente con un ion metálico.

Cuando el componente aceptor de electrones comprende una sal de un anión aceptor de electrones, el contrario o catión de esa sal puede seleccionarse de cualquier catión que permita que la sal revierta o se descomponga al ácido durante la calcinación. Los factores que dictan la idoneidad de una sal particular para servir como una fuente para el anión aceptor de electrones incluyen, pero no se limitan a, la solubilidad de la sal en el disolvente deseado, la ausencia de reactividad adversa del catión, los efectos de emparejamiento de iones entre el catión y el anión, las propiedades higroscópicas conferidas a la sal por el catión, y similares, y la estabilidad térmica del anión. Los ejemplos no limitativos de cationes adecuados para usar en la presente descripción en la sal del anión aceptor de electrones incluyen amonio, trialquilamonio, tetraalquilamonio, tetraalquilfosfonio,  $H^+$ ,  $[H(OEt_2)_2]^+$ , y similares, o combinaciones de estos.

Además, pueden usarse combinaciones de uno o más aniones aceptores de electrones diferentes, en proporciones variadas, para personalizar la acidez específica del soporte activador hasta el nivel deseado. Las combinaciones de componentes aceptores de electrones pueden ponerse en contacto con el material óxido simultáneamente o individualmente, y en cualquier orden que produzca la acidez deseada del óxido sólido tratado químicamente. Por ejemplo, un aspecto de esta descripción es el empleo de dos o más compuestos fuente del anión aceptor de electrones en dos o más etapas de poner en contacto separadas.

En un aspecto de esta descripción, un ejemplo de un proceso mediante el que se prepara un óxido sólido tratado químicamente es como sigue: un óxido sólido seleccionado, o una combinación de óxidos sólidos, puede ponerse en contacto con un primer compuesto fuente de anión aceptor de electrones para formar una primera mezcla; tal primera mezcla puede calcinarse y después ponerse en contacto con un segundo compuesto fuente de anión aceptor de electrones para formar una segunda mezcla; la segunda mezcla puede calcinarse entonces para formar un óxido sólido tratado. En tal proceso, el primer y segundo compuestos fuente de anión aceptor de electrones son bien el mismo compuesto o compuestos diferentes.

De acuerdo con otro aspecto de la presente descripción, el óxido sólido tratado químicamente comprende un material óxido sólido inorgánico, un material óxido mixto, o una combinación de materiales óxidos inorgánicos, que se trata químicamente con un componente aceptor de electrones, y se trata opcionalmente con una fuente de metal, incluyendo sales metálicas, iones metálicos, u otros compuestos que contienen metal. Los ejemplos no limitativos del metal o ion metálico adecuados para usar en la presente descripción incluyen cinc, níquel, vanadio, titanio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno, circonio, y similares, o combinaciones de estos. Ejemplos no limitativos de óxidos sólidos tratados químicamente que contienen un metal o ion metálico adecuados para usar en la presente descripción incluyen alúmina clorada impregnada con cinc, alúmina fluorada impregnada con titanio, alúmina fluorada impregnada con cinc, sílice-alúmina clorada impregnada con cinc, sílice-alúmina fluorada impregnada con cinc, alúmina sulfatada impregnada con cinc, aluminato de cinc clorado, aluminato de cinc fluorado, aluminato de cinc sulfatado, alúmina recubierta con sílice tratada con ácido hexafluorotitánico, alúmina recubierta con sílice tratada con cinc y después fluorada, y similares, o cualquier combinación de estos.

Puede usarse cualquier método adecuado para impregnar el material óxido sólido con un metal. El método mediante el cual el óxido se pone en contacto con una fuente metálica, típicamente una sal o un compuesto que contiene metal puede incluir, pero no está limitado a, gelificación, cogelificación, impregnación de un compuesto en otro, y similares, o sus combinaciones. Si se desea, el compuesto que contiene metal se añade a o se impregna en el óxido sólido en forma de disolución y posteriormente se convierte en el metal de soporte después de la calcinación. De acuerdo con esto, el óxido sólido inorgánico puede comprender además un metal seleccionado de cinc, titanio, níquel, vanadio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno, y similares, o combinaciones de estos. Por ejemplo, frecuentemente se usa el cinc para impregnar el óxido sólido porque puede proporcionar una actividad de catalizador mejorada a un coste bajo.

El óxido sólido puede tratarse con sales metálicas o compuestos que contienen metales antes, durante, y/o posteriormente a que el óxido sólido se trate con el anión aceptor de electrones. Después de cualquier método de puesta en contacto, la mezcla contactada de compuesto sólido, anión aceptor de electrones y el ion metálico se calcina típicamente. Alternativamente, un material óxido sólido, una fuente de anión aceptor de electrones, y la sal metálica o el compuesto que contiene metal se ponen en contacto y se calcinan simultáneamente.

Pueden usarse varios procesos para formar el óxido sólido tratado químicamente adecuado para usar en la presente descripción. El óxido sólido tratado químicamente puede comprender el producto de contacto de uno o más óxidos sólidos con una o más fuentes de anión aceptor de electrones. Como apreciará un experto en la técnica, y con la ayuda de esta descripción, no se requiere que el óxido sólido se calcine antes de ponerse en contacto con la fuente de anión aceptor de electrones. El producto de contacto puede calcinarse típicamente ya sea durante o

posteriormente a que el óxido sólido se ponga en contacto con la fuente de anión aceptor de electrones. El óxido sólido puede calcinarse o no calcinarse. Varios procesos para preparar soportes activadores de óxido sólido adecuados para usar en la presente descripción se describen con más detalle en los documentos de Patentes de Estados Unidos Núms. 6,107,230; 6,165,929; 6,294,494; 6,300,271; 6,316,553; 6,355,594; 6,376,415; 6,388,017; 6,391,816; 6,395,666; 6,524,987; 6,548,441; 6,548,442; 6,576,583; 6,613,712; 6,632,894; 6,667,274; y 6,750,302.

5 De acuerdo con un aspecto de la presente descripción, el material óxido sólido se trata químicamente poniéndolo en contacto con un componente aceptor de electrones, típicamente una fuente de anión aceptor de electrones. Además, el material óxido sólido opcionalmente puede tratarse químicamente con un ion metálico y después calcinarse para formar un óxido sólido que contiene metal o impregnado con metal tratado químicamente. De acuerdo con otro aspecto de la presente descripción, el material óxido sólido y la fuente de anión aceptor de electrones pueden ponerse en contacto y calcinarse simultáneamente.

10 15 El método mediante el que el óxido se pone en contacto con el componente aceptor de electrones, típicamente una sal o un ácido de un anión aceptor de electrones, puede incluir, pero no se limita a, gelificación, cogelificación, impregnación de un compuesto en otro, y similares, o combinaciones de estos. Así, después de cualquier método de puesta en contacto, la mezcla puesta en contacto del óxido sólido, el anión aceptor de electrones, y el ion metálico opcional puede calcinarse.

20 25 30 De acuerdo con un aspecto de la presente descripción, el soporte activador de óxido sólido (es decir, óxido sólido tratado químicamente) puede producirse mediante un proceso que comprende: (i) poner en contacto un óxido sólido (u óxidos sólidos) con un compuesto (o compuestos) fuente de anión aceptor de electrones para formar una primera mezcla; y (ii) calcinar la primera mezcla para formar el soporte activador de óxido sólido.

35 40 45 50 De acuerdo con otro aspecto de la presente descripción, el soporte activador de óxido sólido (es decir, óxido sólido tratado químicamente) puede producirse mediante un proceso que comprende: (i) poner en contacto un óxido sólido (u óxidos sólidos) con un primer compuesto fuente de anión aceptor de electrones para formar una primera mezcla; (ii) calcinar la primera mezcla para producir una primera mezcla calcinada; (iii) poner en contacto la primera mezcla calcinada con un segundo compuesto fuente de anión aceptor de electrones para formar una segunda mezcla; y (iv) calcinar la segunda mezcla para formar el soporte activador de óxido sólido.

55 De acuerdo con otro aspecto más de la presente descripción, el soporte activador de óxido sólido (es decir, el óxido sólido tratado químicamente) puede producirse o formarse poniendo en contacto el óxido sólido con el compuesto fuente de anión aceptor de electrones, en donde el compuesto óxido sólido puede calcinarse antes, durante, y/o posteriormente a ponerse en contacto con la fuente de anión aceptor de electrones, y en donde existe una ausencia sustancial de aluminoxanos, compuestos de organoboro u organoborato, y compuestos iónicos ionizantes.

60 65 70 75 80 85 90 95 Generalmente, la calcinación del óxido sólido tratado químicamente puede llevarse a cabo en una atmósfera ambiental, típicamente en una atmósfera ambiental seca, a una temperatura de aproximadamente 200 °C a aproximadamente 900 °C, y durante un tiempo de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 100 horas. La calcinación puede llevarse a cabo a una temperatura de aproximadamente 300 °C a aproximadamente 800 °C o, alternativamente, a una temperatura de aproximadamente 400 °C a aproximadamente 700 °C. La calcinación puede llevarse a cabo durante aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 50 horas o durante aproximadamente 1 hora a aproximadamente 15 horas. De acuerdo con un aspecto de esta descripción, la calcinación puede llevarse a cabo durante de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 10 horas a una temperatura de aproximadamente 350 °C a aproximadamente 550 °C. Puede emplearse cualquier atmósfera ambiental adecuada durante la calcinación. Generalmente, la calcinación puede llevarse a cabo en una atmósfera oxidante, tal como el aire. Alternativamente, puede usarse una atmósfera inerte, tal como nitrógeno o argón, o una atmósfera reductora, tal como hidrógeno o monóxido de carbono.

95 100 105 110 115 120 125 130 135 140 145 150 155 160 165 170 175 180 185 190 195 200 205 210 215 220 225 230 235 240 245 250 255 260 265 270 275 280 285 290 295 300 305 310 315 320 325 330 335 340 345 350 355 360 365 370 375 380 385 390 395 400 405 410 415 420 425 430 435 440 445 450 455 460 465 470 475 480 485 490 495 500 505 510 515 520 525 530 535 540 545 550 555 560 565 570 575 580 585 590 595 600 605 610 615 620 625 630 635 640 645 650 655 660 665 670 675 680 685 690 695 700 705 710 715 720 725 730 735 740 745 750 755 760 765 770 775 780 785 790 795 800 805 810 815 820 825 830 835 840 845 850 855 860 865 870 875 880 885 890 895 900 905 910 915 920 925 930 935 940 945 950 955 960 965 970 975 980 985 990 995 1000 1005 1010 1015 1020 1025 1030 1035 1040 1045 1050 1055 1060 1065 1070 1075 1080 1085 1090 1095 1100 1105 1110 1115 1120 1125 1130 1135 1140 1145 1150 1155 1160 1165 1170 1175 1180 1185 1190 1195 1200 1205 1210 1215 1220 1225 1230 1235 1240 1245 1250 1255 1260 1265 1270 1275 1280 1285 1290 1295 1300 1305 1310 1315 1320 1325 1330 1335 1340 1345 1350 1355 1360 1365 1370 1375 1380 1385 1390 1395 1400 1405 1410 1415 1420 1425 1430 1435 1440 1445 1450 1455 1460 1465 1470 1475 1480 1485 1490 1495 1500 1505 1510 1515 1520 1525 1530 1535 1540 1545 1550 1555 1560 1565 1570 1575 1580 1585 1590 1595 1600 1605 1610 1615 1620 1625 1630 1635 1640 1645 1650 1655 1660 1665 1670 1675 1680 1685 1690 1695 1700 1705 1710 1715 1720 1725 1730 1735 1740 1745 1750 1755 1760 1765 1770 1775 1780 1785 1790 1795 1800 1805 1810 1815 1820 1825 1830 1835 1840 1845 1850 1855 1860 1865 1870 1875 1880 1885 1890 1895 1900 1905 1910 1915 1920 1925 1930 1935 1940 1945 1950 1955 1960 1965 1970 1975 1980 1985 1990 1995 2000 2005 2010 2015 2020 2025 2030 2035 2040 2045 2050 2055 2060 2065 2070 2075 2080 2085 2090 2095 2100 2105 2110 2115 2120 2125 2130 2135 2140 2145 2150 2155 2160 2165 2170 2175 2180 2185 2190 2195 2200 2205 2210 2215 2220 2225 2230 2235 2240 2245 2250 2255 2260 2265 2270 2275 2280 2285 2290 2295 2300 2305 2310 2315 2320 2325 2330 2335 2340 2345 2350 2355 2360 2365 2370 2375 2380 2385 2390 2395 2400 2405 2410 2415 2420 2425 2430 2435 2440 2445 2450 2455 2460 2465 2470 2475 2480 2485 2490 2495 2500 2505 2510 2515 2520 2525 2530 2535 2540 2545 2550 2555 2560 2565 2570 2575 2580 2585 2590 2595 2600 2605 2610 2615 2620 2625 2630 2635 2640 2645 2650 2655 2660 2665 2670 2675 2680 2685 2690 2695 2700 2705 2710 2715 2720 2725 2730 2735 2740 2745 2750 2755 2760 2765 2770 2775 2780 2785 2790 2795 2800 2805 2810 2815 2820 2825 2830 2835 2840 2845 2850 2855 2860 2865 2870 2875 2880 2885 2890 2895 2900 2905 2910 2915 2920 2925 2930 2935 2940 2945 2950 2955 2960 2965 2970 2975 2980 2985 2990 2995 3000 3005 3010 3015 3020 3025 3030 3035 3040 3045 3050 3055 3060 3065 3070 3075 3080 3085 3090 3095 3100 3105 3110 3115 3120 3125 3130 3135 3140 3145 3150 3155 3160 3165 3170 3175 3180 3185 3190 3195 3200 3205 3210 3215 3220 3225 3230 3235 3240 3245 3250 3255 3260 3265 3270 3275 3280 3285 3290 3295 3300 3305 3310 3315 3320 3325 3330 3335 3340 3345 3350 3355 3360 3365 3370 3375 3380 3385 3390 3395 3400 3405 3410 3415 3420 3425 3430 3435 3440 3445 3450 3455 3460 3465 3470 3475 3480 3485 3490 3495 3500 3505 3510 3515 3520 3525 3530 3535 3540 3545 3550 3555 3560 3565 3570 3575 3580 3585 3590 3595 3600 3605 3610 3615 3620 3625 3630 3635 3640 3645 3650 3655 3660 3665 3670 3675 3680 3685 3690 3695 3700 3705 3710 3715 3720 3725 3730 3735 3740 3745 3750 3755 3760 3765 3770 3775 3780 3785 3790 3795 3800 3805 3810 3815 3820 3825 3830 3835 3840 3845 3850 3855 3860 3865 3870 3875 3880 3885 3890 3895 3900 3905 3910 3915 3920 3925 3930 3935 3940 3945 3950 3955 3960 3965 3970 3975 3980 3985 3990 3995 4000 4005 4010 4015 4020 4025 4030 4035 4040 4045 4050 4055 4060 4065 4070 4075 4080 4085 4090 4095 4100 4105 4110 4115 4120 4125 4130 4135 4140 4145 4150 4155 4160 4165 4170 4175 4180 4185 4190 4195 4200 4205 4210 4215 4220 4225 4230 4235 4240 4245 4250 4255 4260 4265 4270 4275 4280 4285 4290 4295 4300 4305 4310 4315 4320 4325 4330 4335 4340 4345 4350 4355 4360 4365 4370 4375 4380 4385 4390 4395 4400 4405 4410 4415 4420 4425 4430 4435 4440 4445 4450 4455 4460 4465 4470 4475 4480 4485 4490 4495 4500 4505 4510 4515 4520 4525 4530 4535 4540 4545 4550 4555 4560 4565 4570 4575 4580 4585 4590 4595 4600 4605 4610 4615 4620 4625 4630 4635 4640 4645 4650 4655 4660 4665 4670 4675 4680 4685 4690 4695 4700 4705 4710 4715 4720 4725 4730 4735 4740 4745 4750 4755 4760 4765 4770 4775 4780 4785 4790 4795 4800 4805 4810 4815 4820 4825 4830 4835 4840 4845 4850 4855 4860 4865 4870 4875 4880 4885 4890 4895 4900 4905 4910 4915 4920 4925 4930 4935 4940 4945 4950 4955 4960 4965 4970 4975 4980 4985 4990 4995 5000 5005 5010 5015 5020 5025 5030 5035 5040 5045 5050 5055 5060 5065 5070 5075 5080 5085 5090 5095 5100 5105 5110 5115 5120 5125 5130 5135 5140 5145 5150 5155 5160 5165 5170 5175 5180 5185 5190 5195 5200 5205 5210 5215 5220 5225 5230 5235 5240 5245 5250 5255 5260 5265 5270 5275 5280 5285 5290 5295 5300 5305 5310 5315 5320 5325 5330 5335 5340 5345 5350 5355 5360 5365 5370 5375 5380 5385 5390 5395 5400 5405 5410 5415 5420 5425 5430 5435 5440 5445 5450 5455 5460 5465 5470 5475 5480 5485 5490 5495 5500 5505 5510 5515 5520 5525 5530 5535 5540 5545 5550 5555 5560 5565 5570 5575 5580 5585 5590 5595 5600 5605 5610 5615 5620 5625 5630 5635 5640 5645 5650 5655 5660 5665 5670 5675 5680 5685 5690 5695 5700 5705 5710 5715 5720 5725 5730 5735 5740 5745 5750 5755 5760 5765 5770 5775 5780 5785 5790 5795 5800 5805 5810 5815 5820 5825 5830 5835 5840 5845 5850 5855 5860 5865 5870 5875 5880 5885 5890 5895 5900 5905 5910 5915 5920 5925 5930 5935 5940 5945 5950 5955 5960 5965 5970 5975 5980 5985 5990 5995 6000 6005 6010 6015 6020 6025 6030 6035 6040 6045 6050 6055 6060 6065 6070 6075 6080 6085 6090 6095 6100 6105 6110 6115 6120 6125 6130 6135 6140 6145 6150 6155 6160 6165 6170 6175 6180 6185 6190 6195 6200 6205 6210 6215 6220 6225 6230 6235 6240 6245 6250 6255 6260 6265 6270 6275 6280 6285 6290 6295 6300 6305 6310 6315 6320 6325 6330 6335 6340 6345 6350 6355 6360 6365 6370 6375 6380 6385 6390 6395 6400 6405 6410 6415 6420 6425 6430 6435 6440 6445 6450 6455 6460 6465 6470 6475 6480 6485 6490 6495 6500 6505 6510 6515 6520 6525 6530 6535 6540 6545 6550 6555 6560 6565 6570 6575 6580 6585 6590 6595 6600 6605 6610 6615 6620 6625 6630 6635 6640 6645 6650 6655 6660 6665 6670 6675 6680 6685 6690 6695 6700 6705 6710 6715 6720 6725 6730 6735 6740 6745 6750 6755 6760 6765 6770 6775 6780 6785 6790 6795 6800 6805 6810 6815 6820 6825 6830 6835 6840 6845 6850 6855 6860 6865 6870 6875 6880 6885 6890 6895 6900 6905 6910 6915 6920 6925 6930 6935 6940 6945 6950 6955 6960 6965 6970 6975 6980 6985 6990 6995 7000 7005 7010 7015 7020 7025 7030 7035 7040 7045 7050 7055 7060 7065 7070 7075 7080 7085 7090 7095 7100 7105 7110 7115 7120 7125 7130 7135 7140 7145 7150 7155 7160 7165 7170 7175 7180 7185 7190 7195 7200 7205 7210 7215 7220 7225 7230 7235 7240 7245 7250 7255 7260 7265 7270 7275 7280 7285 7290 7295 7300 7305 7310 7315 7320 7325 7330 7335 7340 7345 7350 7355 7360 7365 7370 7375 7380 7385 7390 7395 7400 7405 7410 7415 7420 7425 7430 7435 7440 7445 7450 7455 7460 7465 7470 7475 7480 7485 7490 7495 7500 7505 7510 7515 7520 7525 7530 7535 7540 7545 7550 7555 7560 7565 7570 7575 7580 7585 7590 7595 7600 7605 7610 7615 7620 7625 7630 7635 7640 7645 7650 7655 7660 7665 7670 7675 7680 7685 7690 7695 7700 7705 7710 7715 7720 7725 7730 7735 7740 7745 7750 7755 7760 7765 7770 7775 7780 7785 7790 7795 7800 7805 7810 7815 7820 7825 7830 7835 7840 7845 7850 7855 7860 7865 7870 7875 7880 7885 7890 7895 7900 7905 7910 7915 7920 7925 7930 7935 7940 7945 7950 7955 7960 7965 7970 7975 7980 7985 7990 7995 8000 8005 8010 8015 8020 8025 8030 8035 8040 8045 8050 8055 8060 8065 8070 8075 8080 8085 8090 8095 8100 8105 8110 8115 8120 8125 8130 8135 8140 8145 8150 8155 8160 8165 8170 8175 8180 8185 8190 8195 8200 8205 8210 8215 8220 8225 8230 8235 8240 8245 8250 8255 8260 8265 8270 8275 8280 8285 8290 8295 8300 8305 8310 8315 8320 8325 8330 8335 8340 8345 8350 8355 8360 8365 8370 8375 8380 8385 8390 8395 8400 8405 8410 8415 8420 8425 8430 8435 8440 8445 8450 8455 8460 8465 8470 8475 8480 8485 8490 8495 8500 8505 8510 8515 8520 8525 8530 8535 8540 8545 8550 8555 8560 8565 8570 8575 8580 8585 8590 8595 8600 8605 8610 8615 8620 8625 8630 8635 8640 8645 8650 8655 8660 8665 8670 8675 8680 8685 8690 8695 8700 8705 8710 8715 8720 8725 8730 8735 8740 8745 8750 8755 8760 8765 8770 8775 8780 8785 8790 8795 8800 8805 8810 8815 8820 8825 8830 8835 8840 8845 8850 8855 8860 8865 8870 8875 8880 8885 8890 8895 8900 8905 8910 8915 8920 8925 8930 8935 8940 8945 8950 8955 8960 8965 8970 8975 8980 8985 8990 8995 9000 9005 9010 9015 9020 9025 9030 9035 9040 9045 9050 9055 9060 9065 9070 9075 9080 9085 9090 9095 9100 9105 9110 9115 9120 9125 9130 9135 9140 9145 9150 9155 9160 9165 9170 9175 9180 9185 9190 9195 9200 9205 9210 9215 9220 9225 9230 9235 9240 9245 9250 9255 9260 9265 9270 9275 9280 9285 9290 9295 9300 9305 9310 9315 9320 9325 9330 9335 9340 9345 9350 9355 9360 9365 9370 9375 9380 9385 9390 9395 9400 9405 9410 9415 9420 9425 9430 9435 9440 9445 9450 9455 9460 9465 9470 9475 9480 9485 9490 9495 9500 9505 9510 9515 9520 9525 9530 9535 9540 9545 9550 9555 9560 9565 9570 9575 9580 9585 9590 9595 9600 9605 9610 9615 9620 9625 9630 9635 9640 9645 9650 9655 9660 9665 9670 9675 9680 9685 9690 9695 9700 9705 9710 9715 9720 9

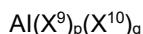
similares, o combinaciones de estos. También pueden emplearse el ácido triflaco y el triflato de amonio. Por ejemplo, puede usarse bifluoruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ) como el agente fluorante, debido a su facilidad de uso y disponibilidad.

- 5 Si se desea, el óxido sólido puede ser tratado con un agente fluorante durante la etapa de calcinación. Puede emplearse cualquier agente fluorante capaz de ponerse en contacto completamente con el óxido sólido durante la etapa de calcinación. Por ejemplo, además de los agentes fluorantes descritos previamente, pueden usarse agentes fluorantes orgánicos volátiles. Los ejemplos no limitativos de agentes fluorantes orgánicos volátiles adecuados para usar en la presente descripción incluyen freones, perfluorohexano, perfluorobenceno, fluorometano, trifluoroetanol, y similares, o combinaciones de estos. Las temperaturas de la calcinación deben ser generalmente lo suficientemente altas como para descomponer el compuesto y liberar fluoruro. También pueden usarse fluoruro de hidrógeno ( $\text{HF}$ ) gaseoso o flúor ( $\text{F}_2$ ) en sí mismo con el óxido sólido si se fluora mientras se calcina. También pueden emplearse tetrafluoruro de silicio ( $\text{SiF}_4$ ) y compuestos que contienen tetrafluoroborato ( $\text{BF}_4$ ). Un método conveniente para poner en contacto el óxido sólido con el agente fluorante es vaporizar un agente fluorante en una corriente de gas usada para fluidizar el óxido sólido durante la calcinación.
- 10 15 De forma similar, en otro aspecto de la presente descripción, el óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido sólido clorado en la forma de un sólido particulado. El óxido sólido clorado se forma poniendo en contacto un óxido sólido con un agente clorante. Los iones cloruro pueden añadirse al óxido mediante la formación de una suspensión del óxido en un disolvente adecuado. El óxido sólido puede tratarse con un agente clorante durante la etapa de calcinación. Puede usarse cualquier agente clorante capaz de servir como una fuente de cloruro y de ponerse en contacto completamente con el óxido durante la etapa de calcinación, tal como  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiMe}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{BCl}_3$ , y similares, o combinaciones de estos. También pueden emplearse agentes clorantes orgánicos volátiles. Los ejemplos de agentes clorantes orgánicos volátiles adecuados incluyen, pero no se limitan a, determinados freones (por ejemplo, freones que contienen cloro), perclorobenceno, clorometano, diclorometano, 25 cloroformo, tetracloruro de carbono, tricloroetanol, y similares, o cualquier combinación de estos. También puede usarse cloruro de hidrógeno gaseoso o cloro en sí mismo con el óxido sólido durante la calcinación. Un método conveniente para poner en contacto el óxido con el agente clorante es vaporizar un agente clorante en una corriente de gas usada para fluidizar el óxido sólido durante la calcinación.
- 30 35 40 45 50 De acuerdo con un aspecto de esta descripción, la cantidad de iones haluro (por ejemplo, fluoruro, cloruro, etc.) presentes antes de la calcinación del óxido sólido puede ser generalmente de aproximadamente 1 % en peso a aproximadamente 50 % en peso, alternativamente de aproximadamente 1 % en peso a aproximadamente 25 % en peso, alternativamente de aproximadamente 2 % en peso a aproximadamente 20 % en peso, alternativamente de aproximadamente 4 % en peso a aproximadamente 10 % en peso, en peso del óxido sólido (por ejemplo, sílice-alúmina) antes de la calcinación. Una vez impregnado con el haluro, el óxido sólido halogenado puede secarse por cualquier método adecuado que incluye, pero no se limita a, filtración con succión seguido de evaporación, secado en vacío, secado por pulverización, y similares, aunque también es posible iniciar la etapa de calcinación inmediatamente sin secar el óxido sólido impregnado (por ejemplo, óxido sólido fluorado, óxido sólido clorado, etc.). De forma similar, de acuerdo con otro aspecto más de la presente descripción, el óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido sólido sulfatado en forma de un sólido particulado. El óxido sólido sulfatado puede comprender sulfato y un componente de óxido sólido, tal como alúmina o sílice-alúmina, en forma de un sólido particulado. Opcionalmente, el óxido sólido sulfatado puede tratarse además con un ion metálico de manera que el óxido sulfatado calcinado comprende un metal. De acuerdo con un aspecto de la presente descripción, el óxido sólido sulfatado comprende sulfato y alúmina. En algunos casos, la alúmina sulfatada se forma por un proceso en donde la alúmina se trata con una fuente de sulfato, por ejemplo, ácido sulfúrico o una sal sulfato tal como sulfato de amonio. Este proceso se realiza generalmente mediante la formación de una suspensión de alúmina en un disolvente adecuado, tal como alcohol o agua, en el que se ha añadido la concentración deseada del agente sulfatante. Los disolventes orgánicos adecuados incluyen, pero no se limitan a, los alcoholes de uno a tres carbonos debido a su volatilidad y baja tensión superficial.
- 55 60 De acuerdo con un aspecto de esta descripción, la cantidad de iones sulfato presentes antes de la calcinación del óxido sólido puede ser de aproximadamente 1 a aproximadamente 25 partes en peso de ion sulfato a aproximadamente 100 partes en peso de óxido sólido. De acuerdo con otro aspecto de esta descripción, la cantidad de iones sulfato presentes antes de la calcinación puede ser de aproximadamente 2 a aproximadamente 20 partes en peso de ion sulfato a aproximadamente 100 partes en peso de óxido sólido. De acuerdo con otro aspecto más de esta descripción, la cantidad de iones sulfato presentes antes de la calcinación puede ser de aproximadamente 4 a aproximadamente 10 partes en peso de ion sulfato a aproximadamente 100 partes en peso de óxido sólido. Estas relaciones en peso se basan en el peso del óxido sólido antes de la calcinación. Una vez impregnado con sulfato, el óxido sólido sulfatado puede secarse por cualquier método adecuado que incluye, pero no se limita a, filtración con succión seguido de evaporación, secado en vacío, secado por pulverización, y similares, aunque también es posible iniciar la etapa de calcinación inmediatamente.
- 65 De acuerdo con otro aspecto de la presente descripción, el soporte activador adecuado para usar en la preparación de las composiciones catalíticas de esta descripción comprende un soporte activador de intercambio de iones, que incluye, pero no se limita a minerales o compuestos de silicato y aluminosilicato, bien con estructuras en capas o no

- en capas, y combinaciones de estos. En otro aspecto de esta descripción, pueden usarse los aluminosilicatos en capas, con intercambio de iones, tales como arcillas pilarizadas como soportes activadores. Cuando el soporte activador ácido comprende un soporte activador de intercambio de iones, puede tratarse opcionalmente con al menos un anión acceptor de electrones tal como los descritos previamente en la presente descripción, aunque típicamente el soporte activador de intercambio de iones no se trata con un anión acceptor de electrones.
- De acuerdo con otro aspecto de la presente descripción, el soporte activador adecuado para su uso en las composiciones catalíticas de la presente descripción puede ser, o puede comprender, una arcilla pilarizada, tal como una montmorilonita pilarizada, opcionalmente tratada con fluoruro, cloruro o sulfato; alúmina fosfatada u otros aluminofosfatos opcionalmente tratados con sulfato, fluoruro o cloruro; o cualquier combinación de lo anterior. Además, cualquiera de estos soportes activadores puede tratarse opcionalmente con un ion metálico, como se describió previamente en la presente descripción para el soporte activador de óxido sólido.
- De acuerdo con otro aspecto de la presente descripción, el soporte activador de esta descripción comprende minerales de arcilla que tienen cationes intercambiables y capas capaces de expandirse. Los soportes activadores de mineral de arcilla típicos incluyen, pero no se limitan a, aluminosilicatos en capas, con intercambio de iones tales como arcillas pilarizadas.
- De acuerdo con otro aspecto de la presente descripción, los materiales de arcilla de esta descripción engloban materiales bien en su estado natural o que se trajeron con varios iones mediante humectación, intercambio iónico, o pilarización. Típicamente, el soporte activador de material de arcilla de esta descripción comprende arcillas que se han sometido a intercambio de iones con cationes grandes, que incluyen cationes complejos metálicos polinucleares altamente cargados. Sin embargo, los soportes activadores de material de arcilla de esta descripción también engloban arcillas que se han sometido a intercambio de iones con sales simples, que incluyen, pero no se limita a, sales de Al(III), Fe(II), Fe(III), y Zn(II) con ligandos tales como haluro, acetato, sulfato, nitrato, o nitrito.
- De acuerdo con otro aspecto de la presente descripción, el soporte activador comprende una arcilla pilarizada. El término "arcilla pilarizada" se usa para hacer referencia a materiales de arcilla que se han sometido a intercambio de iones con cationes complejos metálicos grandes, típicamente polinucleares, altamente cargados. Los ejemplos no limitativos de tales iones incluyen iones Keggin que pueden tener cargas tales como 7+, varios polioxometalatos, y otros iones grandes. Así, el término pilarización se refiere a una reacción de intercambio simple en la que los cationes intercambiables de un material de arcilla se reemplazan con iones grandes altamente cargados, tales como iones Keggin. Estos cationes poliméricos se inmovilizan entonces en las intercapas de la arcilla y cuando se calcinan se convierten en "pilares" de óxido metálico, que soportan efectivamente las capas de arcilla como estructuras semejantes a columnas. Así, una vez la arcilla se seca y se calcina para producir los pilares de soporte entre las capas de arcilla, la estructura de entramado expandida se mantiene y se aumenta la porosidad. Los poros resultantes pueden variar en forma y tamaño como una función del material aplicado y el material de arcilla parental usado. Las arcillas pilarizadas y o en pilarización se describen con más detalle en: T.J. Pinnavaia, *Science* 220 (4595), 365-371 (1983); J.M. Thomas, *Intercalation Chemistry*, (S. Whittington y A. Jacobson, Eds.) cap. 3, pág. 55-99, Academic Press, Inc., (1972); documentos de Patentes de Estados Unidos Núms. 4,452,910; 5,376,611; y 4,060,480.
- El proceso de pilarización utiliza minerales de arcilla que tienen cationes intercambiables y capas capaces de expandirse. Puede usarse cualquier arcilla pilarizada que pueda aumentar la polimerización de olefinas en la composición catalítica de la presente descripción. Por lo tanto, los minerales de arcilla adecuados para la pilarización incluyen, pero no se limitan a, alofanos; esmectitas, tanto dioctahédricas (Al) como trioctahédricas (Mg) y derivados de estas tales como montmorilonitas (bentonitas), nontronitas, hectoritas, o laponitas; haloisitas; vermiculitas; micas; fluorómicas; cloritas; arcillas de capa mixta; arcillas fibrosas que incluyen pero no se limitan a sepiolitas, atapulgitas, y paligorskitas; una arcilla en serpentina; ilita; laponita; saponita; y cualquier combinación de estas. En un aspecto, el soporte activador de arcilla pilarizada comprende bentonita o montmorilonita. El componente principal de la bentonita es montmorilonita.
- En algunos aspectos de esta descripción, la arcilla pilarizada puede pretratarse. Por ejemplo, una bentonita pilarizada se pretrata por secado a aproximadamente 300 °C bajo una atmósfera inerte, típicamente nitrógeno seco, durante aproximadamente 3 horas, antes de ser añadida al reactor de polimerización. Aunque en la presente descripción se describe un pretratamiento ejemplar, debe entenderse que el precalentamiento puede llevarse a cabo a muchas otras temperaturas y tiempos, lo que incluye cualquier combinación de etapas de temperatura y tiempo, todas las cuales se engloban por esta descripción.
- El soporte activador usado para preparar las composiciones catalíticas de la presente descripción puede combinarse con otros materiales de soporte inorgánicos, que incluyen, pero no se limitan a, zeolitas, óxidos inorgánicos, óxidos inorgánicos fosfatados, y similares. En un aspecto, los materiales de soporte típicos que pueden usarse incluyen, pero no se limitan a, sílice, sílice-alúmina, alúmina, titania, circonia, magnesia, boria, toria, aluminofosfato, fosfato de aluminio, sílice-titania, sílice/titania coprecipitada, sus mezclas, o cualquiera de sus combinaciones.
- En una realización, un proceso de fabricación de soportes activadores que comprende materiales de soporte

inorgánicos puede incluir precipitación, coprecipitación, impregnación, gelificación, gelificación de poros, calcinación (hasta 900 °C), secado por pulverización, secado instantáneo, secado por rotación y calcinación, molienda, tamizado, y similares, o combinaciones de estos.

- 5 En una realización, un compuesto de organoaluminio adecuado para usar en la presente descripción comprende un compuesto de alquilaluminio. Por ejemplo, el compuesto de organoaluminio puede comprender un compuesto de trialquilaluminio, que tiene la fórmula general  $AlR_3$ . Los ejemplos no limitativos de compuestos de trialquilaluminio adecuados para usar en la presente descripción incluyen triisobutilaluminio (TiBA o TiBAI); tri-n-butylaluminio (TNBA); tri-octil-butylaluminio (TOBA); trietylaluminio (TEA); y/u otros complejos de alquil-aluminio apropiados, o combinaciones de estos. Adicionalmente, pueden usarse compuestos de alquilaluminio parcialmente hidrolizados y/o aluminoxanos. En una realización, el compuesto de organoaluminio comprende un compuesto representado por la fórmula general:



15 en donde  $X^9$  es un haluro, grupo hidrocarbilo, grupo hidrocarbilóxido, grupo hidrocarbilamino o sus combinaciones;  $X^{10}$  es un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono;  $p$  varía de 0 a 2; y  $q$  es (3 -  $p$ ).

20 En una realización, un sistema catalítico adecuado para su uso en la presente descripción comprende un compuesto de ansa-metaloceno (por ejemplo, un compuesto de metaloceno caracterizado por la estructura (16)), un soporte activador (por ejemplo, alúmina sulfatada); y un compuesto de organoaluminio (por ejemplo, TiBA).

25 En una realización alternativa, un sistema catalítico adecuado para su uso en la presente descripción comprende un compuesto de metaloceno sin puente (por ejemplo, un compuesto de metaloceno caracterizado por la estructura (5)), un soporte activador (por ejemplo, alúmina sulfatada); y un compuesto de organoaluminio (por ejemplo, TiBA).

30 En una realización, un monómero (por ejemplo, etileno) y un comonómero pueden polymerizarse usando las metodologías descritas en la presente descripción para producir un copolímero del tipo descrito en la presente descripción (por ejemplo, copolímero de polietileno catalizado por metaloceno). En una realización, el comonómero puede comprender hidrocarburos insaturados que tienen de 3 a 20 átomos de carbono. En una realización, el copolímero de PE es un polímero de etileno con uno o más comonómeros los cuales son alfa olefinas. Los ejemplos no limitativos de alfa olefinas adecuadas para usar como comonómeros en la presente descripción incluyen propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 3-metil-1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, y similares, y combinaciones de estos. En una realización, el comonómero comprende 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, o combinaciones de estos. En una realización, el comonómero comprende 1-hexeno.

35 En una realización, el copolímero de polietileno catalizado por metaloceno del tipo descrito en la presente descripción puede comprender un comonómero en una cantidad igual o mayor que aproximadamente 0,6 % en peso, alternativamente mayor que aproximadamente 0,7 % en peso, o alternativamente mayor que aproximadamente 1 % en peso, basado en el peso total del copolímero.

40 En una realización, un copolímero de polietileno catalizado por metaloceno del tipo descrito en la presente descripción puede caracterizarse por una densidad de menos de aproximadamente 0,965 g/cc, alternativamente de menos de aproximadamente 0,962 g/cc, o alternativamente de menos de aproximadamente 0,958 g/cc, como se determina de acuerdo con la norma ASTM D1505.

45 En una realización, un copolímero de polietileno catalizado por metaloceno del tipo descrito en la presente descripción es una resina unimodal. En la presente memoria, la "modalidad" de una resina de polímero se refiere a la forma de su curva de distribución de peso molecular, es decir, la apariencia de la gráfica de la fracción en peso del polímero como una función de su peso molecular. La fracción en peso del polímero se refiere a la fracción en peso de las moléculas de un tamaño dado. Un polímero que tiene una curva de distribución de peso molecular que muestra un solo pico puede denominarse polímero unimodal, un polímero que tiene una curva que muestra dos picos distintos puede denominarse polímero bimodal, un polímero que tiene una curva que muestra tres picos distintos puede denominarse polímero trimodal, etc. La modalidad del polímero puede determinarse usando cualquier metodología adecuada, tal como, por ejemplo, como se describe en la norma ASTM D6474 y/o como se describe en la sección de Ejemplos de esta descripción más adelante en la presente descripción. La modalidad del polímero podría determinarse usando cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) y/o cromatografía de filtración en gel (GPC).

50 En una realización, el copolímero de polietileno catalizado por metaloceno del tipo descrito en la presente descripción puede caracterizarse por un peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) de aproximadamente 10 kg/mol a aproximadamente 135 kg/mol, alternativamente de aproximadamente 30 kg/mol a aproximadamente 130 kg/mol; o alternativamente de aproximadamente 50 kg/mol a aproximadamente 125 kg/mol; un peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) de aproximadamente 2 kg/mol a aproximadamente 60 kg/mol, alternativamente de aproximadamente 6 kg/mol a aproximadamente 50 kg/mol; o alternativamente de aproximadamente 10 kg/mol a aproximadamente 45 kg/mol; y un peso molecular promedio z ( $M_z$ ) de aproximadamente 25 kg/mol a aproximadamente 260 kg/mol,

alternativamente de aproximadamente 75 kg/mol a aproximadamente 250 kg/mol; o alternativamente de aproximadamente 125 kg/mol a aproximadamente 245 kg/mol. El peso molecular promedio en peso describe el promedio en tamaño (por ejemplo, distribución de peso molecular) de una composición de polímero y puede calcularse de acuerdo con la ecuación 1:

5

$$M_{\text{Pw}} = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \quad (1)$$

10 en donde  $N_i$  es el número de moléculas de peso molecular  $M_i$ . Todos los promedios de peso molecular se expresan en gramo por mol (g/mol) o Daltons (Da), o en kg/mol o kDa. El peso molecular promedio en número es el promedio común de los pesos moleculares de los polímeros individuales y puede calcularse mediante la medición del peso molecular  $M_i$  de  $N_i$  moléculas de polímero, sumando los pesos, y dividiéndolos por el número total de moléculas de polímero, de acuerdo con la ecuación 2:

15

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} \quad (2)$$

20 en donde  $N_i$  es el número de moléculas de peso molecular  $M_i$ . El peso molecular promedio  $z$  es un peso molecular promedio de orden superior el cual se calcula de acuerdo con la ecuación 3:

25

$$M_z = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i^2} \quad (3)$$

en donde  $N_i$  es el número de moléculas de peso molecular  $M_i$ .

30 En una realización, un copolímero de polietileno catalizado por metalloceno del tipo descrito en la presente descripción puede caracterizarse por una distribución de peso molecular (MWD) de aproximadamente 2 a aproximadamente 6, alternativamente de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 5,5, o alternativamente de aproximadamente 2,7 a aproximadamente 5. La MWD es la relación de  $M_w$  respecto a  $M_n$  ( $M_w/M_n$ ), que también puede denominarse índice de polidispersidad (PDI) o más simplemente polidispersidad.

35 Un copolímero de polietileno catalizado por metalloceno del tipo descrito en la presente descripción se caracteriza por una relación de  $M_z$  a  $M_w$  ( $M_z/M_w$ ) de 1,9 a aproximadamente 2,7, alternativamente de aproximadamente 1,9 a aproximadamente 2,3. La relación  $M_z/M_w$  es otra indicación de la amplitud de la MWD de un polímero.

40 Un copolímero de polietileno catalizado por metalloceno del tipo descrito en la presente descripción se caracteriza además por una relación de la  $M_z$  a  $M_n$  ( $M_z/M_n$ ) de 4 a 15, alternativamente de aproximadamente 4,5 a aproximadamente 11, o alternativamente de aproximadamente 5 a aproximadamente 9. La relación  $M_z/M_n$  es otra indicación más de la amplitud de la MWD de un polímero.

45 Un copolímero de polietileno catalizado por metalloceno del tipo descrito en la presente descripción se caracteriza además por un índice de fusión (MI) bajo una fuerza de 2,16 kg ( $I_{2,16}$ ) mayor que aproximadamente 0,8 gramos por 10 minutos (g/10 min), alternativamente mayor que aproximadamente 0,9 g/10 min, alternativamente mayor que aproximadamente 1 g/10 min, o alternativamente mayor que aproximadamente 2 g/10 min. El índice de fusión (MI) se refiere a la cantidad de un polímero que puede forzarse a través de un orificio del indexador de fusión de 0,0825 pulgadas de diámetro cuando se somete a una fuerza de 2160 gramos en diez minutos a 190 °C, como se determina de acuerdo con la norma ASTM D1238.

55 En una realización, un copolímero de polietileno catalizado por metalloceno del tipo descrito en la presente descripción puede caracterizarse además por el grado y la naturaleza de la ramificación presente en los componentes individuales de la composición polimérica y/o en la composición polimérica como un todo. La ramificación de cadena corta (SCB) se conoce por sus efectos sobre las propiedades del polímero tales como rigidez, propiedades de tracción, resistencia al calor, dureza, resistencia a la penetración, encogimiento, resistencia a la fluencia, transparencia, resistencia al agrietamiento por estrés, flexibilidad, resistencia a impacto y las propiedades de estado sólido de polímeros semicristalinos, tales como polietileno. Para los propósitos de la descripción en la presente descripción, SCB se define por comprender cadenas que tienen un número de átomos de carbono que varía desde aproximadamente 1 átomo de carbono hasta aproximadamente 18 átomos de carbono, alternativamente desde aproximadamente 3 átomos de carbono hasta aproximadamente 10 átomos de carbono, o alternativamente desde aproximadamente 4 átomos de carbono a aproximadamente 6 átomos de carbono. En una realización, SCB comprende ramificaciones de butilo.

60 65 El contenido de SCB puede determinarse como el número de ramificaciones de cadena corta por cada 1000 átomos de carbono (SCB/1000 carbonos). Un copolímero de polietileno catalizado por metalloceno del tipo descrito en la

presente descripción se caracteriza por un contenido de ramificaciones de cadena corta (para la composición como un todo) de más de 0,6 SCB/1000 carbonos, alternativamente más de aproximadamente 0,8 SCB/1000 carbonos o alternativamente más de aproximadamente 1 SCB/1000 carbonos.

- 5 En una realización, un copolímero de polietileno catalizado por metalloceno del tipo descrito en la presente descripción puede caracterizarse por un contenido de ramificaciones de C<sub>3</sub> a C<sub>18</sub> (por ejemplo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, hasta octadecilo) (para la composición como un todo) de más de aproximadamente 0,6 ramificaciones de C<sub>3</sub> a C<sub>18</sub> por 1000 carbonos, o alternativamente más de aproximadamente 0,9 ramificaciones de C<sub>3</sub> a C<sub>18</sub> por 1000 carbonos. Generalmente, la ramificación de propilo puede usarse como una indicación de la incorporación de comonómero (por ejemplo, 1-penteno) en el copolímero (por ejemplo, copolímero de PE); la ramificación de butilo puede usarse como una indicación de la incorporación de comonómero (por ejemplo, 1-hexeno) en el copolímero (por ejemplo, copolímero de PE); la ramificación de hexilo puede usarse como una indicación de la incorporación de comonómero (por ejemplo, 1-octeno) en el copolímero (por ejemplo, copolímero de PE); etc.
- 10
- 15 En una realización, un copolímero de polietileno catalizado por metalloceno del tipo descrito en la presente descripción puede caracterizarse por un contenido de ramificaciones de butilo (para la composición como un todo) de más de aproximadamente 0,6 ramificaciones de butilo por 1000 carbonos, o alternativamente más de aproximadamente 0,9 ramificaciones de butilo por 1000 carbonos. Generalmente, la ramificación de butilo puede usarse como una indicación de la incorporación de comonómero (por ejemplo, 1-hexeno) en el copolímero (por ejemplo, copolímero de PE).
- 20

El contenido de ramificaciones (C<sub>1</sub> a C<sub>18</sub>) puede medirse en copolímeros usando técnicas clásicas de espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) <sup>13</sup>C en espectrómetros de RMN, tales como, por ejemplo, un espectrómetro Varian Inova-500. Los métodos para la determinación del tipo y número de ramificaciones de cadena corta se describen con más detalle en Randall, J. C., Hsieh, E. T., NMR and Macromolecules; Sequence, Dynamic, and Domain Structure, ACS Symposium Series 247, J. C. Randall, Ed., American Chemical Society, Washington D.C., 1984, el cual se incorpora en la presente descripción como referencia en su totalidad.

- 30 En una realización, un copolímero de polietileno catalizado por metalloceno del tipo descrito en la presente descripción puede caracterizarse por un parámetro "a" de Carreau-Yasuda de más de aproximadamente 0,4, alternativamente de más de aproximadamente 0,45, o alternativamente de más de aproximadamente 0,5. El parámetro Carreau-Yasuda 'a' (CY-a) se define como un parámetro de amplitud reológica. La amplitud reológica se refiere a la amplitud de la región de transición entre la velocidad de cizallamiento tipo Newtoniano y de ley de la potencia para un polímero o la dependencia de la frecuencia de la viscosidad del polímero. La amplitud reológica es una función de la distribución del tiempo de relajación de un polímero, que a su vez es una función de la estructura o arquitectura molecular del polímero. El parámetro CY-a puede obtenerse tras asumir la regla de Cox-Merz y calcularse mediante el ajuste de las curvas de flujo generadas en experimentos de barrido de frecuencia oscilatoria dinámica lineal-viscoelástica con un modelo de Carreau-Yasuda (CY) modificado, que se representa por la ecuación 4:
- 40

$$|\eta^*(\omega)| = \eta_0 [1 + (\tau_\eta \omega)^a]^{\frac{n-1}{a}} \quad (4)$$

- 45 en donde

$|\eta^*(\omega)|$  = magnitud de la viscosidad por cizallamiento compleja (Pa-s);  
 $\eta_0$  = viscosidad de cizallamiento cero (Pa-s) [define la meseta newtoniana];  
 $\omega$  = frecuencia angular de deformación por cizallamiento oscilatorio (es decir, velocidad de cizallamiento (1/s));  
50  $a$  = parámetro de amplitud reológica;  
 $\tau_\eta$  = tiempo de relajación viscosa (s) [describe la localización en el tiempo de la región de transición];  
 $n$  = constante de la ley de la potencia [define la pendiente final de la región de velocidad de deformación en cizalla alta].

- 55 Para facilitar el ajuste del modelo, la constante de la ley de la potencia  $n$  se mantiene a un valor constante (es decir, 0,1818). Las viscosidades de cizallamiento dinámicas pueden medirse experimentalmente, y los datos pueden ajustarse a la ecuación CY 4 para determinar los valores  $\eta_0$  y otros parámetros reológicos. Los detalles de la significancia e interpretación del modelo CY y los parámetros derivados pueden encontrarse en: C. A. Hieber y H. H. Chiang, Rheol. Acta, 28, 321 (1989); C.A. Hieber y H.H. Chiang, Polym. Eng. Sci., 32, 931 (1992); y R. B. Bird, R. C. Armstrong y O. Hasseger, Dynamics of Polymeric Liquids, Volumen 1, Fluid Mechanics, 2<sup>a</sup> Edición, John Wiley & Sons (1987); cada uno de los cuales se incorporan en la presente descripción como referencia en su totalidad.
- 60

65 La viscosidad de cizallamiento cero ( $\eta_0$ ) se refiere a la viscosidad del polímero a una velocidad de cizallamiento cero y es indicativa de la estructura molecular de los materiales. Además, para fundidos de polímeros, la viscosidad de cizalla cero es frecuentemente un indicador útil de atributos de procesamiento tales como resistencia a la fusión en moldeo por soplado y tecnologías espumantes y estabilidad de las burbujas en el soplado de películas. Por ejemplo,

cuanto mayor sea la viscosidad de cizallamiento cero, mejor será la resistencia a la fusión o la estabilidad de las burbujas. Un copolímero de polietileno catalizado por metalloceno del tipo descrito en la presente descripción se caracteriza por una viscosidad de cizallamiento cero ( $\eta_0$ ), definida por la ecuación 4, en el intervalo de  $1 \times 10^2$  Pa-s a  $4 \times 10^3$  Pa-s, alternativamente de aproximadamente  $1 \times 10^3$  Pa-s a aproximadamente  $4 \times 10^3$  Pa-s.

5 En una realización, un copolímero de polietileno catalizado por metalloceno del tipo descrito en la presente descripción puede caracterizarse por un tiempo de relajación viscosa ( $\tau_\eta$ ), definido por la ecuación 4, de menos de aproximadamente  $1,3 \times 10^{-2}$  segundos, alternativamente de menos de aproximadamente  $1,2 \times 10^{-2}$  segundos, o alternativamente de menos de aproximadamente  $1,1 \times 10^{-2}$  segundos. La velocidad de relajación se refiere a los 10 tiempos de relajación viscosa del polímero y es indicativa de una distribución de tiempos de relajación asociada con la amplia distribución de los pesos moleculares.

15 Los polímeros del tipo descrito en la presente descripción (por ejemplo, copolímeros de polietileno catalizado por metalloceno) pueden formarse como artículos de fabricación o artículos para uso final usando cualquier técnica 20 adecuada conocida en la técnica, tal como extrusión de película soplada o colada, moldeo por soplado, moldeo por inyección, hilado de fibras y termoconformado.

25 En una realización, los copolímeros del tipo descrito en la presente descripción (por ejemplo, copolímeros de polietileno catalizados por metalloceno) pueden fabricarse como una película. Las películas de esta descripción 30 pueden producirse por cualquier método adecuado y en cualquier condición adecuada para la producción de películas. En una realización, los copolímeros se forman como películas mediante un proceso de película colada. En un proceso de película colada, la masa fundida de plástico se extruye a través de una matriz de ranura, generalmente de forma horizontal para formar una película delgada. La película delgada entra en contacto con un rodillo de enfriamiento. El buen contacto entre el polímero fundido y el rodillo se realiza mediante el uso de una 35 cuchilla neumática que mantiene el contacto mediante la aplicación de un amplio chorro de aire a través del ancho del rodillo. En la película colada, la película está orientada de modo uniaxial en la dirección de la máquina. Las películas formadas a partir de resinas de copolímero de esta descripción (por ejemplo, copolímeros de polietileno catalizado por metalloceno) pueden ser de cualquier espesor deseado por el usuario. Alternativamente, los 40 copolímeros de esta descripción pueden formarse como películas que tienen un espesor de aproximadamente 0,1 milímetros (mils) a aproximadamente 5 mils, alternativamente de aproximadamente 0,2 mils a aproximadamente 2 mils, o alternativamente de aproximadamente 0,3 mils a aproximadamente 1,65 mils.

45 En una realización, las películas formadas a partir de los copolímeros de esta descripción (por ejemplo, copolímeros de polietileno catalizados por metalloceno) pueden mostrar propiedades de barrera mejoradas. Por ejemplo, dichas 50 películas pueden presentar una velocidad de transmisión de vapor húmedo (MVTR) reducida en comparación con las películas formadas a partir de homopolímeros producidos con sistemas catalizadores similares (por ejemplo, homopolímeros de polietileno catalizados por metalloceno). Como apreciará un experto en la técnica, y con la ayuda de esta descripción, un homopolímero puede comprender una cantidad intrascendente de comonómero y aun considerarse un homopolímero. En la presente descripción, una cantidad intrascendente de un comonómero se 55 refiere a una cantidad que no afecta sustancialmente a las propiedades del homopolímero. Por ejemplo, un comonómero puede estar presente en una cantidad de menos de aproximadamente 0,5 % en peso, 0,3 % en peso o 0,1 % en peso basado en el peso total de homopolímero.

60 Las películas monocapa de  $2,54 \times 10^{-5}$  m (1 mil) producidas a partir de los copolímeros de esta descripción (por ejemplo, copolímero de polietileno catalizado por metalloceno) tienen una MVTR de menos de  $3,54 \times 10^{-7}$  kg/m/día (0,90 g-mil/100 pulgadas<sup>2</sup> por día (g-mil/100 pulgadas<sup>2</sup>/día)), preferentemente menos de  $2,96 \times 10^{-7}$  kg/m/día (0,75 g-mil/100 pulgadas<sup>2</sup>/día), más preferentemente menos de  $2,36 \times 10^{-7}$  kg/m/día (0,60 g-mil/100 pulgadas<sup>2</sup>/día), como menos de  $1,97 \times 10^{-7}$  kg/m/día (0,50 g-mil/100 pulgadas<sup>2</sup>/día), como se mide de acuerdo con la norma ASTM F1249 a 37,8 °C (100 °F) y 100 % de humedad relativa (RH). La MVTR mide el paso del agua (H<sub>2</sub>O) gaseosa a través de una barrera (por ejemplo, una barrera de película). La MVTR también puede referirse como la velocidad de transmisión de vapor de agua (WVTR). Típicamente, la MVTR se mide en una cámara especial, dividida verticalmente por el material sustrato/barrera (por ejemplo, una película). Una atmósfera seca está en una cámara y una atmósfera húmeda está en la otra. Se opera un ensayo de 24 horas para ver cuánta humedad pasa a través del sustrato/barrera desde la cámara "húmeda" a la cámara "seca" bajo condiciones que pueden especificar una cualquiera de cinco combinaciones de temperatura y humedad en la cámara "húmeda". Cuanto menor sea la velocidad de transmisión (MVTR), mejor será la película en el bloqueo de la humedad (por ejemplo, mejores serán las propiedades de barrera de la película).

65 En una realización, un copolímero de polietileno catalizado por metalloceno cuando se ensaya de acuerdo con la norma ASTM F1249 puede tener una MVTR que es aproximadamente la misma, alternativamente disminuida en al menos el 5 %, alternativamente disminuida en al menos el 10 % o alternativamente disminuida en al menos el 15 % en comparación con una MVTR determinada de acuerdo con la norma ASTM F1249 de un homopolímero de polietileno catalizado por metalloceno similar. En tal realización, el homopolímero puede tener una densidad igual o mayor que la densidad del copolímero.

En una realización, un copolímero de polietileno catalizado por metalloceno que tiene una densidad de menos de

aproximadamente 0,96 g/cc, cuando se ensaya de acuerdo con la norma ASTM F 1249 puede tener una MVTR que es aproximadamente la misma, alternativamente disminuida en al menos un 5 %, alternativamente disminuida en al menos un 10 %, o alternativamente disminuida en al menos un 15 % en comparación con una MVTR determinada de acuerdo con la norma ASTM F 1249 de un homopolímero de polietileno catalizado por metalloceno similar que tiene una densidad igual o superior a aproximadamente 0,96 g/cc.

En una realización, las películas producidas a partir de copolímeros de esta descripción (por ejemplo, copolímero de polietileno catalizado por metalloceno) pueden usarse en la formación de cualquier variedad de artículos para uso final. Estos artículos para uso final pueden incluir, entre otros, bolsas de mercadería, bolsas de tipo camiseta, bolsas para botes de basura, sacos para comestibles, bolsas de productos agrícolas, contenedores para el envase de alimentos, envases de alimentos para contenidos como cereales, galletas saladas, queso, carne, etc., envolturas retráctiles y otros artículos. Otros ejemplos no limitativos de artículos para uso final incluyen contenedores (por ejemplo, contenedores para el envase de alimentos), copas, bandejas, paletas, juguetes o un componente de otro producto. En una realización, los copolímeros descritos en la presente descripción (por ejemplo, copolímeros de polietileno catalizados por metalloceno) pueden formarse como películas que pueden ser útiles en el envasado de alimentos.

En una realización, las películas producidas a partir de copolímeros de esta descripción (por ejemplo, copolímeros de polietileno catalizados por metalloceno) pueden mostrar ventajosamente propiedades mecánicas mejoradas (por ejemplo, propiedades de impacto y rotura), en comparación con las películas producidas a partir de homopolímeros de densidades iguales o superiores a la densidad de los copolímeros de esta descripción (por ejemplo, copolímeros de polietileno catalizados por metalloceno). Generalmente, los fabricantes de resinas se enfocan en resinas de homopolímeros de alta densidad para fabricar películas para envasado de alimentos. Sin embargo, estas altas densidades limitan otros aspectos del rendimiento de la película, como por ejemplo las propiedades de impacto y rotura. Las películas producidas a partir de los copolímeros de esta descripción (por ejemplo, copolímeros de polietileno catalizados por metalloceno) pueden proporcionar ventajosamente un buen rendimiento de barrera a densidades más bajas, combinando así un buen comportamiento de barrera con buenas propiedades de impacto y rotura.

En una realización, el impacto negativo que una densidad más baja puede tener en las propiedades de barrera puede superarse ventajosamente con valores menores de  $M_z$  y  $\eta_0$  para los copolímeros de la presente descripción (por ejemplo, copolímero de polietileno catalizado por metalloceno). El ajuste del peso molecular y los parámetros reológicos de los copolímeros puede producir un producto (por ejemplo, una película) con un buen rendimiento de MVTR cuando se compara con los homopolímeros. Puede esperarse que los copolímeros de esta descripción (por ejemplo, copolímeros de polietileno catalizados por metalloceno) tengan mejor resistencia (a rotura e impacto) que las resinas de mayor densidad. Estas y otras ventajas de los copolímeros de esta descripción (por ejemplo, copolímeros de polietileno catalizados por metalloceno) pueden ser evidentes para un experto en la técnica que ve esta descripción.

#### 40 Ejemplos

Habiéndose descrito generalmente el contenido, los siguientes ejemplos se proporcionan como realizaciones particulares de la descripción y para demostrar la práctica y ventajas de esta. Se entiende que los ejemplos se proporcionan a modo de ilustración y no se pretende que limiten la especificación de las reivindicaciones siguientes de ninguna manera. Los siguientes procedimientos de ensayo se usaron para evaluar los diversos polímeros y composiciones.

La densidad del polímero se determinó en gramos por centímetro cúbico (g/cc) en una muestra moldeada por compresión, enfriada a aproximadamente 15 °C por hora y acondicionada durante aproximadamente 40 horas a temperatura ambiente de acuerdo con la norma ASTM D1505 y la norma ASTM D1928, procedimiento C.

Los valores de peso molecular ( $M_w$  y  $M_z$ ) se obtuvieron de acuerdo con la norma ASTM D6474.

Las mediciones de reología se realizaron como sigue: las deformaciones se mantuvieron generalmente en un valor único durante un barrido de frecuencia, pero se usaron valores de deformación mayores para muestras de baja viscosidad para mantener un torque medible. Se usaron valores de deformación más pequeños para muestras de alta viscosidad para evitar sobrecargar el transductor de torque y mantenerse dentro de los límites viscoelásticos lineales de la muestra. El instrumento reduce automáticamente la deformación a altas frecuencias si es necesario para evitar sobrecargar el transductor de torque. Estos datos se ajustaron a la ecuación de Carreau-Yasuda para determinar la viscosidad de cizallamiento cero ( $\eta_0$ ), el tiempo de relajación viscosa ( $\tau_\eta$ ) y una medida de la amplitud de la distribución del tiempo de relajación (CY-a). El modelo de Carreau-Yasuda (CY) se representa por la ecuación (4), como se describe anteriormente en la presente descripción. Para facilitar el ajuste del modelo, la constante de la ley de la potencia  $n$  se mantiene a un valor constante de 0,1818.

65 La MVTR se midió de acuerdo con ASTM F1249.

## Ejemplo 1

Los copolímeros del tipo descrito en la presente descripción (por ejemplo, copolímeros de polietileno catalizados por metaloceno) se prepararon usando 1-hexeno como un comonómero y un sistema catalítico que comprende un complejo de metaloceno simple (por ejemplo, metaloceno caracterizado por la estructura (16) o la estructura (5)), un soporte activador de óxido sólido (por ejemplo, alúmina sulfatada o S-SSA) y un compuesto de organoaluminio (por ejemplo, triisobutilaluminio (TiBA o TiBAI)). El metaloceno caracterizado por la estructura (5) es un metaloceno de Zr sin puente, y el metaloceno caracterizado por la estructura (16) es un metaloceno de Zr con puente. Se usaron homopolímeros de PE para comparación y se prepararon sin un comonómero mientras se usaban sistemas catalíticos similares que comprenden un complejo de metaloceno simple (por ejemplo, metaloceno caracterizado por la estructura (16) o estructura (5)), un soporte activador de óxido sólido (por ejemplo, alúmina sulfatada) y un compuesto de organoaluminio (por ejemplo, triisobutilaluminio (TiBA o TiBAI)).

El metaloceno caracterizado por la estructura (5) se usó para preparar las muestras 1, 2, 3 y 4, de las cuales la muestra 1 era un homopolímero de PE y las muestras 2, 3 y 4 eran copolímeros de PE (por ejemplo, copolímeros de polietileno catalizados por metaloceno). La Tabla 1 muestra las condiciones de reacción usadas para preparar las muestras 1, 2, 3 y 4. El metaloceno caracterizado por la estructura (16) se usó para preparar las muestras 5, 6, 7, 8 y 9, de las cuales las muestras 5 y 8 eran homopolímeros de PE, y las muestras 6, 7 y 9 eran copolímeros de PE (por ejemplo, copolímeros de polietileno catalizados por metaloceno). La Tabla 2 muestra las condiciones de reacción usadas para preparar las muestras 5, 6, 7, 8 y 9.

Tabla 20

No. de ID de la muestra		1*	2	3	4*
Condiciones del Reactor					
ID del Catalizador		estructura (5)	estructura (5)	estructura (5)	estructura (5)
Peso del catalizador	[mg]	3	3	3	3
Tiempo	[min]	40	40	40	37
Temperatura	[°C]	90	90	90	90
Presión	[psig]	390	390	390	390
H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub>	[relación en peso ppm]	125	100	85	125
1-hexeno	[g]	0	6	15	10
Peso del soporte	[mg]	300	300	300	300
TiBAL	[mLs 1 M]	0,6	0,6	0,6	0,6
PE Sólido	[g]	381	393	391	400

45

50

55

60

65

Tabla 2

No. de ID de la muestra		5*	6	7	8*	9
<b>Condiciones del reactor</b>						
ID del Catalizador		Estructura (16)				
Peso del catalizador	[mg]	3	3	3	3	3
Tiempo	[min]	40	40	40	40	37
Temperatura	[°C]	95	95	95	95	95
Presión	[psig]	420	420	420	420	420
H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub>	[relación en peso ppm]	350	325	350	350	275
1-hexeno	[g]	0	4	4	0	10
Peso del soporte	[mg]	300	300	300	300	300
TiBAL	[mLs 1 M]	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
PE Sólido	[g]	275	359	297	319	364

\* Ejemplo de referencia

Se evaluaron varias propiedades de polímero (por ejemplo, resina, homopolímero, copolímero, etc.) y los resultados se presentan en la Tabla 3 para las muestras 1, 2, 3 y 4, y en la Tabla 4 para las muestras 5, 6, 7, 8 y 9 en Tabla 4. Cada muestra de polímero se formó como una película mediante película colada obtenida con una película colada de Randcastle, modelo RC-0625-CF y los valores de MVTR de la película también se presentan en las Tablas 3 y 4.

Tabla 3

No. de ID de la muestra		1*	2	3	4*
<b>Propiedades de la Resina</b>					
M <sub>n</sub>	[kg/mol]	15	21	25	28
M <sub>w</sub>	[kg/mol]	98	100	96	114
M <sub>z</sub>	[kg/mol]	235	228	207	236
$\eta_0$	[Pa·s]	3,8x10 <sup>3</sup>	3,6x10 <sup>3</sup>	2,8x10 <sup>3</sup>	5,8x10 <sup>3</sup>
CY-a		0,53	0,56	0,58	0,57
$\tau_\eta$	[s]	1,2x10 <sup>-2</sup>	1,1x10 <sup>-2</sup>	8,5x10 <sup>-3</sup>	1,4x10 <sup>-2</sup>
Densidad	[g/cc]	0,9634	0,9551	0,9496	0,9495
Ramificaciones de butilo	[#/1000 carbonos]	0,00	0,58	1,03	1,01
Ramificaciones de cadena corta	[#/1000 carbonos]	0,07	0,67	1,07	1,05
MVTR	[g-mil/100 pulgadas <sup>2</sup> /día]	0,63	0,53	0,41	0,84

Tabla 4

No. de ID de la Muestra		5*	6	7	8*	9
<b>Propiedades de la Resina</b>						
M <sub>n</sub>	[kg/mol]	32	36	33	30	32
M <sub>w</sub>	[kg/mol]	100	99	94	114	94
M <sub>z</sub>	[kg/mol]	232	208	199	309	204
$\eta_0$	[Pa-s]	$3,2 \times 10^3$	$2,9 \times 10^3$	$2,5 \times 10^3$	$5,0 \times 10^3$	$3,5 \times 10^3$
CY-a		0,46	0,46	0,48	0,37	0,44
T <sub>η</sub>	[s]	$5,9 \times 10^{-3}$	$3,9 \times 10^{-3}$	$3,8 \times 10^{-3}$	$7,2 \times 10^{-3}$	$5,9 \times 10^{-3}$
Densidad	[g/cc]	0,9564	0,9425	0,9457	0,9556	0,9385
Ramificaciones de butilo	[#/1000 carbonos]	0,00	1,55	1,20	0,00	3,33
Ramificaciones de cadena corta	[#/1000 carbonos]	0,58	1,94	1,64	0,51	3,74
MVTR	[g-mil/100 pulgadas <sup>2</sup> /día]	0,67	0,64	0,65	0,96	0,70

Si bien un consenso general parece ser que cuanto mayor es la densidad de una película de polímero, menor es la MVTR (es decir, mejores son las propiedades de barrera de dicha película), los datos de las Tablas 3 y 4 indican que existen otras propiedades del polímero que pueden ser mejores indicadores de los valores de MVTR. Por ejemplo, los datos de la Tabla 3 sugieren que un valor de M<sub>z</sub> más bajo y/o un valor de  $\eta_0$  más bajo para un tipo particular de polímero podría ser un mejor indicador para una MVTR más baja en oposición a la densidad. Las muestras 3 y 4 tienen densidades muy similares. Sin embargo, la muestra 3 tiene una MVTR que es menor que la mitad de la MVTR para la muestra 4, y esto parece que se correlaciona con una menor M<sub>z</sub> y también una  $\eta_0$  inferior para la muestra 3 en comparación con la muestra 4. Además, si bien la muestra 1 tiene la densidad más alta entre las muestras de la Tabla 3, no muestra la MVTR más baja. Las muestras 2 y 3 tienen valores de MVTR menores en comparación con la muestra 1, y esto se correlaciona adicionalmente con una menor M<sub>z</sub> y también una  $\eta_0$  menor para las muestras 2 y 3 cuando se comparan con la muestra 1.

Los datos de la Tabla 4 también sugieren que un valor M<sub>z</sub> más bajo y/o un valor de  $\eta_0$  más bajo para un tipo particular de polímero podrían ser un mejor indicador para una MVTR más baja en oposición a la densidad. La muestra 8 tiene una densidad más alta en comparación con las muestras 6, 7 y 9. Sin embargo, la muestra 8 tiene una MVTR que es mucho más alta que el valor de MVTR para las muestras 6, 7 y 9, y esto parece correlacionarse con una M<sub>z</sub> más baja y también una  $\eta_0$  más baja para las muestras 6, 7 y 9 en comparación con la muestra 8.

#### 45 Realizaciones adicionales

Las siguientes son realizaciones enumeradas que se proporcionan como ejemplos no limitativos:

Una primera realización, que es un copolímero de polietileno catalizado por metalloceno que tiene una viscosidad de cizallamiento cero ( $\eta_0$ ) de aproximadamente  $1 \times 10^2$  Pa-s a aproximadamente  $5 \times 10^3$  Pa-s y una relación de un peso molecular promedio z a un peso molecular promedio en número (M<sub>z</sub>/M<sub>n</sub>) de aproximadamente 4 a aproximadamente 15, y cuando se ensaya de acuerdo con la norma ASTM F1249 muestra una velocidad de transmisión de vapor húmedo menor o igual a aproximadamente 0,9 g-mil/100 pulgadas<sup>2</sup>/día.

Una segunda realización, que es el copolímero de la primera realización que comprende un comonómero de alfa olefina.

Una tercera realización, que es el copolímero de cualquiera de las realizaciones primera a segunda que tiene un contenido de ramificaciones de cadena corta superior a aproximadamente 0,6 ramificaciones de cadena corta por 1000 átomos de carbono.

Una cuarta realización, que es el copolímero de cualquiera de la primera a la tercera realizaciones que tiene un contenido de ramificaciones C<sub>3</sub> a C<sub>18</sub> de más de aproximadamente 0,1 ramificaciones C<sub>3</sub> a C<sub>18</sub> por 1000 átomos de carbono.

Una quinta realización, que es el copolímero de cualquiera de las realizaciones primera a cuarta en donde el comonómero de alfa olefina comprende 1-hexeno, 1-octeno o sus combinaciones.

Una sexta realización, que es el copolímero de cualquiera de las realizaciones primera a quinta, en donde el comonómero de alfa olefina comprende 1-hexeno.

Una séptima realización, que es el copolímero de cualquiera de las realizaciones primera a sexta que tiene un

- contenido de ramificaciones de butilo de más de aproximadamente 0,1 ramificaciones de butilo por 1000 átomos de carbono.
- 5 Una octava realización, que es el copolímero de cualquiera de las realizaciones primera a séptima que tiene una densidad de menos de aproximadamente 0,965 g/cc.
- Una novena realización, que es el copolímero de cualquiera de las realizaciones primera a octava que tiene una distribución de peso molecular de aproximadamente 2 a aproximadamente 6.
- 10 Una décima realización, que es el copolímero de cualquiera de las realizaciones primera a novena que tiene una relación del peso molecular promedio  $Z$  a un peso molecular promedio en peso ( $M_z/M_w$ ) de aproximadamente 1,7 a aproximadamente 2,7.
- Una decimoprimerá realización, que es el copolímero de cualquiera de las realizaciones primera a décima que tiene un peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) de aproximadamente 10 kg/mol a aproximadamente 135 kg/mol.
- 15 Una decimosegunda realización, que es el copolímero de las realizaciones primera a decimoprimerá que tiene un peso molecular promedio  $Z$  ( $M_z$ ) de aproximadamente 25 kg/mol a aproximadamente 260 kg/mol.
- Una decimotercera realización, que es el copolímero de cualquiera de las realizaciones primera a decimosegunda que tiene un tiempo de relajación viscosa ( $\tau_\eta$ ) de menos de aproximadamente  $1,3 \times 10^{-2}$  segundos.
- Una decimocuarta realización, que es el copolímero de cualquiera de las realizaciones primera a decimotercera que tiene un peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) de aproximadamente 2 kg/mol a aproximadamente 60 kg/mol.
- 20 Una decimoquinta realización, que es el copolímero de cualquiera de las realizaciones primera a decimocuarta que tiene una viscosidad de cizallamiento cero de aproximadamente  $5 \times 10^2$  Pa-s a aproximadamente  $4,5 \times 10^3$  Pa-s.
- Una decimosexta realización, que es el copolímero de cualquiera de las realizaciones primera a decimoquinta que tiene una densidad de menos de aproximadamente 0,962 g/cc.
- 25 Una decimoséptima realización, que es el copolímero de cualquiera de las realizaciones primera a decimosexta que tiene un índice de fusión ( $I_{2,16}$ ) de más de aproximadamente 0,8 g/10 min como se determina de acuerdo con la norma ASTM D1238.
- Una decimoctava realización, que es el copolímero de cualquiera de las realizaciones primera a decimoséptima que tiene un parámetro CY-a de más de aproximadamente 0,4.
- 30 Una decimonovena realización, que es una película fabricada a partir del copolímero de cualquiera de las realizaciones primera a decimoctava. Una vigésima realización, que es un contenedor para el envase de alimentos que comprende la película de la decimonovena realización.
- Una vigesimoprimerá realización, que es el copolímero de cualquiera de las realizaciones primera a decimoctava en donde el catalizador de metaceno comprende un compuesto de metaceno con puente.
- 35 Una vigesimosegunda realización, que es el copolímero de cualquiera de las realizaciones primera a vigesimoprimerá en donde el catalizador de metaceno comprende un compuesto de metaceno sin puente.
- Una vigesimotercera realización, que es el copolímero de cualquiera de las realizaciones primera a vigesimosegunda en donde el catalizador de metaceno comprende un compuesto de metaceno simple y un soporte activador que comprende además un soporte de óxido sólido tratado químicamente.
- 40 Una vigesimocuarta realización, que es un copolímero de polietileno catalizado por metaceno el cual cuando se ensaya de acuerdo con la norma ASTM F1249 tiene una velocidad de transmisión de vapor húmedo (MVTR) que se reduce en al menos un 5 % en comparación con una MVTR determinada de acuerdo con la norma ASTM F1249 de un homopolímero de polietileno catalizado por metaceno similar.
- 45 Las realizaciones y ejemplos que se describen en la presente descripción son solo ilustrativas y no se pretende que sean limitantes. Son posibles muchas variaciones y modificaciones de la invención descrita en el presente documento y están dentro del alcance de la invención. Cuando los intervalos o limitaciones numéricas se indican expresamente, debe entenderse que dichos intervalos o limitaciones expresados incluyen intervalos o limitaciones iterativos de una magnitud semejante que se encuentran dentro de los intervalos o limitaciones indicados expresamente (por ejemplo, de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 incluye 2, 3, 4, etc.; mayor que 0,10 incluye 0,11, 0,12, 0,13, etc.). Se pretende que el uso del término "opcionalmente" con respecto a cualquier elemento de una reivindicación signifique que se requiere el elemento objeto, o alternativamente, que no se requiere. Se pretende que ambas alternativas estén dentro del alcance de la reivindicación. Debe entenderse que el uso de términos más amplios, como comprende, incluye, tiene, etc., proporciona soporte para términos más limitados, como que consiste en, que consiste esencialmente en, comprendido sustancialmente de, etc.
- 55 De acuerdo con esto, el alcance de la protección no está limitado por la descripción mostrada anteriormente sino que solo está limitado por las reivindicaciones que siguen, incluyendo ese alcance todos los equivalentes de una materia de las reivindicaciones. Cada una y todas las reivindicaciones se incorporan dentro de las especificaciones como una realización de la presente invención. Por lo tanto, las reivindicaciones son una descripción adicional y son una adición a la descripción detallada de la presente invención. Las descripciones de todas las patentes, solicitudes de patente y publicaciones citadas en la presente descripción se incorporan en esta por referencia, hasta el grado de que proporcionan detalles ilustrativos, de procedimiento u otros suplementarios a los mostrados en la presente descripción.
- 60
- 65

## REIVINDICACIONES

1. Un copolímero de polietileno catalizado por metalloceno que comprende un comonómero de alfa olefina, que tiene un contenido de ramificaciones de cadena corta de más de 0,6 ramificaciones de cadena corta por 1000 átomos de carbono, un índice de fusión ( $I_{2,16}$ ) de más de 0,8 g/10 min como se determina de acuerdo con la norma ASTM D1238, una viscosidad de cizallamiento cero ( $\eta_0$ ) de  $1 \times 10^2$  Pa-s a  $4 \times 10^3$  Pa-s, una relación del peso molecular promedio z a un peso molecular promedio en peso ( $M_z/M_w$ ) de 1,9 a 2,7 y una relación de peso molecular promedio z a un peso molecular promedio en número ( $M_z/M_n$ ) de 4 a 15, y el cual cuando se ensaya de acuerdo con la norma ASTM F1249 muestra una velocidad de transmisión de vapor húmedo menor o igual a  $3,54 \times 10^{-7}$  kg/m/día (0,9 g-mil/100 pulgadas<sup>2</sup>/día).
2. El copolímero de la Reivindicación 1, en donde el copolímero tiene un contenido de ramificaciones C<sub>3</sub> a C<sub>18</sub> de más de 0,6 ramificaciones C<sub>3</sub> a C<sub>18</sub> por 1000 átomos de carbono.
3. El copolímero de la Reivindicación 2, en donde el comonómero de alfa olefina comprende 1-hexeno, 1-octeno o sus combinaciones.
4. El copolímero de la Reivindicación 2, en donde el comonómero de alfa olefina comprende 1-hexeno.
5. El copolímero de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes que tiene un contenido de ramificaciones de butilo de más de 0,6 ramificaciones de butilo por 1000 átomos de carbono.
6. El copolímero de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes que tiene una densidad de menos de 0,962 g/cc.
7. El copolímero de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes que tiene: una distribución de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) de 2 a 6; un peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) de 10 kg/mol a 135 kg/mol; un peso molecular promedio z ( $M_z$ ) de 25 kg/mol a 260 kg/mol; un tiempo de relajación viscosa ( $\tau_\eta$ ) de menos de  $1,3 \times 10^{-2}$  segundos; y/o un peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) de 2 kg/mol a 60 kg/mol.
8. El copolímero de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes que tiene una viscosidad de cizallamiento cero de  $5 \times 10^2$  Pa-s a  $4 \times 10^3$  Pa-s.
9. El copolímero de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes que tiene un parámetro CY-a de más de 0,4.
10. Una película fabricada del copolímero de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes.
11. Un contenedor para el envase de alimentos que comprende la película de la Reivindicación 10.
12. El copolímero de una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 9, en donde el catalizador de metalloceno comprende un compuesto de metalloceno con puente.
13. El copolímero de una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 9, en donde el catalizador de metalloceno comprende un compuesto de metalloceno sin puente.
14. El copolímero de una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 9, en donde el catalizador de metalloceno comprende un compuesto de metalloceno simple y un soporte activador que comprende además un soporte de óxido sólido tratado químicamente.
15. Un copolímero de polietileno catalizado por metalloceno como se reivindica en la Reivindicación 1 el cual cuando se ensaya de acuerdo con la norma ASTM F1249 tiene una velocidad de transmisión de vapor húmedo (MVTR) que se reduce en al menos un 5 % cuando se compara con una MVTR determinada de acuerdo con la norma ASTM F1249 de un homopolímero de polietileno catalizado por metalloceno de otro modo similar.