

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



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

51 Int. Cl.:

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

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

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

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

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

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

30 Prioridad:

07.05.2014 US 201461989858 P

15.05.2014 US 201414278303

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

73 Titular/es:

**CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP
(100.0%)**

**10001 Six Pines Drive
The Woodlands, Texas 77380, US**

72 Inventor/es:

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

74 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.

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.

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

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

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

Descripción detallada

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.

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.

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.

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 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 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 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, 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.

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.

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 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.

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 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.

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 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.

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.

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, 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.

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.

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, ramificación de cadena larga y parámetros reológicos.

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.

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 aditivos especiales tales como retardantes del fuego, antiestáticos, secuestrantes, absorbentes, potenciadores del olor, y agentes de degradación.

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.

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

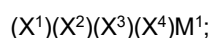
de PE comprende poner en contacto un monómero de etileno y un comonómero de alfa-olefina con un sistema catalítico en un sistema de reactores de polimerización en condiciones de polimerización para producir un copolímero de polietileno.

En una realización, el sistema catalítico comprende un compuesto de metaloceno simple. En la presente descripción, el término "metaloceno" describe un compuesto que comprende al menos un resto de tipo η^3 a η^5 -cicloalcadienilo, en donde los restos η^3 a η^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.

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 metaloceno simple, un soporte activador y un compuesto de organoaluminio. En algunos aspectos de la presente descripción, el compuesto de metaloceno simple comprende un compuesto de ansa-metaloceno de puente estrecho (por ejemplo, un compuesto de metaloceno con puente). En otros aspectos de la presente descripción, el compuesto de metaloceno simple comprende un compuesto de metaloceno sin puente.

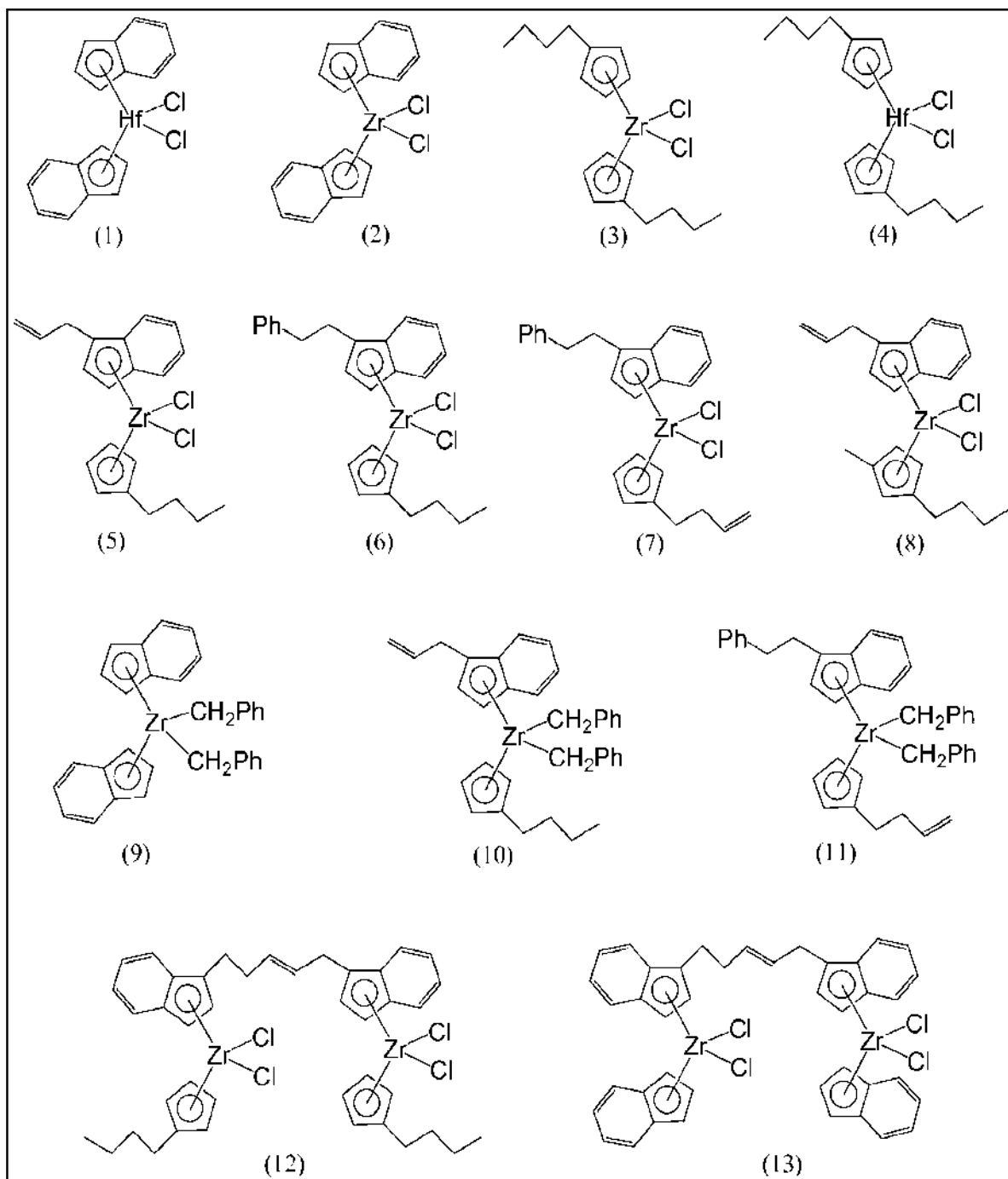
En una realización, el metaloceno comprende un compuesto de metaloceno sin puente, designado MTE-A. En una realización, los metalocenos sin puente pueden comprender compuestos de tipo bis(η^5 -cicloalcadienilo), en donde las porciones de η^5 -cicloalcadienilo incluyen ligandos de ciclopentadienilo sustituidos, 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 metalocenos sin puente tienen estructuras similares a los ansa-metalocenos, pero carecen del grupo puente.

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



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 alqueno lineal o ramificado, en donde el grupo alquilo o grupo alqueno 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.

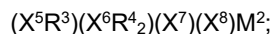
En una realización, MTE-A es un metaloceno sin puente. Los ejemplos no limitativos de compuestos adecuados para su uso en esta descripción como MTE-A se representan por las estructuras (1)-(13):



En una realización, el metaloceno comprende un compuesto de ansa-metaloceno 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-metaloceno se refiere simplemente a un compuesto de metaloceno en el que los dos ligandos de tipo η^5 -cicloalcadienilo en la molécula están unidos por un resto puente. Los ansa-metalocenos útiles son típicamente "de puente estrecho", lo que significa que los dos ligandos de tipo η^5 -cicloalcadienilo están conectados con un grupo puente en donde la unión más corta del resto puente entre los ligandos de tipo η^5 -cicloalcadienilo es un solo átomo. De esta manera, la longitud del puente o la cadena entre los dos ligandos de tipo η^5 -cicloalcadienilo es un átomo, aunque este átomo puente esté sustituido. Los ansa-metalocenos de esta descripción son, por tanto, compuestos de tipo bis(η^5 -ciclo-alcadienilo) con puente, en donde las porciones de η^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

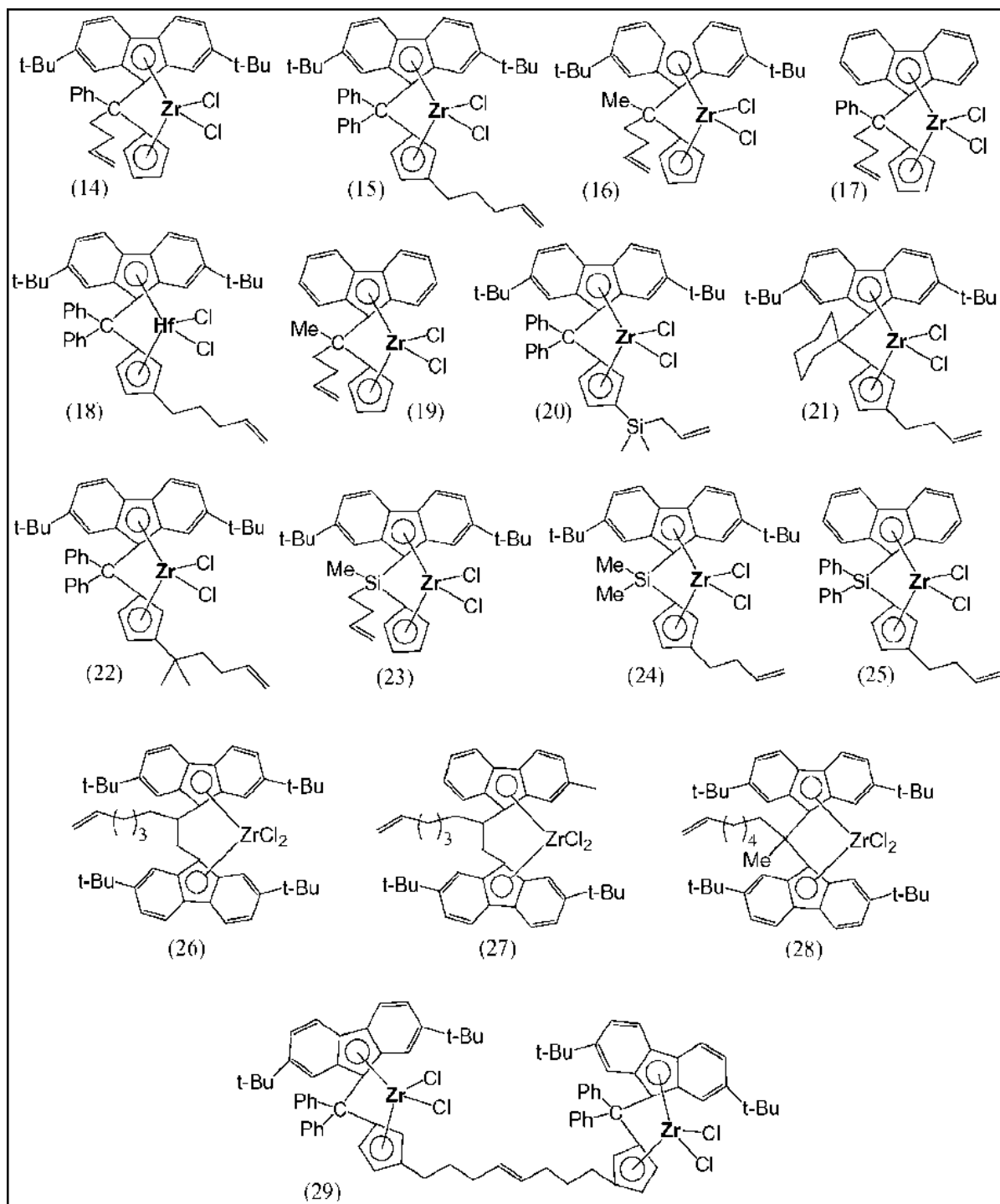
independientemente de un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 12 átomos de carbono o hidrógeno.

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



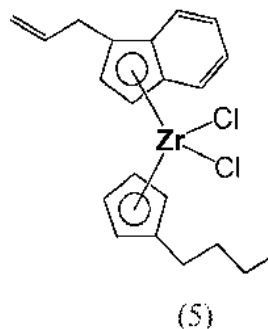
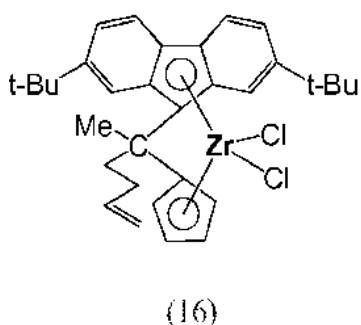
en donde (X^5) es ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo, (X^6) es fluorenilo, y (X^3) y (X^6) se conectan por un grupo puente disustituido que comprende un átomo unido tanto a (X^5) como a (X^6), en donde el átomo es carbono o silicio. Un primer sustituyente del grupo puente disustituido es un grupo 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 cíclicos, 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):



Un compuesto de metaloceno 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 metaloceno 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.

En una realización, el compuesto de metaloceno puede seleccionarse a partir de compuestos como aquellos representados por las estructuras (5) y (16):



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.

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.

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 m²/g a aproximadamente 1000 m²/g, alternativamente de aproximadamente 200 m²/g a aproximadamente 800 m²/g, o alternativamente desde aproximadamente 250 m²/g a aproximadamente 600 m²/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 actínidos (Ver Hawley's Condensed Chemical Dictionary, 11^a Ed., John Wiley & Sons, 1995; Cotton, F.A., Wilkinson, G., Murillo, C. A., y Bochmann, M., Advanced Inorganic Chemistry, 6^a 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, Al₂O₃, B₂O₃, BeO, Bi₂O₃, CdO, Co₃O₄, Cr₂O₃, CuO, Fe₂O₃, Ga₂O₃, La₂O₃, Mn₂O₃, MoO₃, NiO, P₂O₃, Sb₂O₃, SiO₂, SnO₂, SrO, ThO₂, TiO₂, V₂O₃,

WO₃, Y₂O₃, ZnO, ZrO₂ 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, magnesita, boria, óxido de cinc, óxidos mixtos de estos, o cualquier combinación de estos.

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.

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.

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 m²/g a aproximadamente 1000 m²/g, alternativamente mayor que aproximadamente 250 m²/g, o alternativamente mayor que aproximadamente 350 m²/g.

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.

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.

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 hexafluorotitanico, alúmina recubierta de sílice tratada con ácido hexafluorotitanico, tratada con sílice-alúmina con ácido hexafluorozirconico, 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 contraion 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, trialkilamonio, tetraalkilamonio, tetraalkilfosfonio, 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 hexafluorotitanico, 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.

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.

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.

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.

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.

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 aluminóxanos, compuestos de organoboro u organoborato, y compuestos iónicos ionizantes.

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.

De acuerdo con un aspecto de la presente descripción, el material óxido sólido puede tratarse con una fuente de ion haluro, ion sulfato, o una combinación de aniones, tratarse opcionalmente con un ion metálico, y después calcinarse para proporcionar el óxido sólido tratado químicamente en la forma de un sólido particulado. Por ejemplo, el material óxido sólido puede tratarse con una fuente de sulfato (denominada un "agente sulfatante"), una fuente de ion cloruro (denominada un "agente clorante"), una fuente de ion fluoruro (denominada un "agente fluorante") o una combinación de estos, y calcinarse para proporcionar el soporte activador de óxido sólido.

De acuerdo con un aspecto de la presente descripción, el óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido sólido fluorado en la forma de un sólido particulado. El óxido sólido fluorado puede formarse poniendo en contacto un óxido sólido con un agente fluorante. Los iones fluoruro pueden añadirse al óxido mediante la formación de una suspensión del óxido en un disolvente adecuado tal como alcohol o agua que incluyen, pero no se limitan a, los alcoholes de uno a tres carbonos debido a su volatilidad y baja tensión superficial. Ejemplos no limitativos de agentes fluorantes adecuados para usar en la presente descripción incluyen ácido fluorhídrico (HF), fluoruro de amonio (NH₄F), bifluoruro de amonio (NH₄HF₂), tetrafluoroborato de amonio (NH₄BF₄), silicofluoruro de amonio (hexafluorosilicato) ((NH₄)₂SiF₆), hexafluorofosfato de amonio (NH₄PF₆), ácido hexafluorotitanico (H₂TiF₆), ácido hexafluorotitanico de amonio ((NH₄)₂TiF₆), ácido hexafluorocircónico (H₂ZrF₆), AlF₃, NH₄AlF₄, análogos de estos, y

similares, o combinaciones de estos. También pueden emplearse el ácido triflico y el triflato de amonio. Por ejemplo, puede usarse bifluoruro de amonio (NH_4HF_2) como el agente fluorante, debido a su facilidad de uso y disponibilidad.

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 (HF) gaseoso o flúor (F_2) en sí mismo con el óxido sólido si se flúora mientras se calcina. También pueden emplearse tetrafluoruro de silicio (SiF_4) y compuestos que contienen tetrafluoroborato (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.

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 SiCl_4 , SiMe_2Cl_2 , TiCl_4 , 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, 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.

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.

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.

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 aceptor 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 aceptor 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 trataron 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; fluoromicas; cloritas; arcillas de capa mixta; arcillas fibrosas que incluyen pero no se limitan a sepiolitas, atapulgitas, y paligorskitas; una arcilla en serpentina; illita; 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.

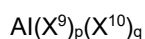
En algunos aspectos de esta descripción, la arcilla pilarizada puede pretratarse. Por ejemplo, una bentonita pilarizada se pretrata por secado a aproximadamente 300 °C bajo una atmósfera inerte, típicamente nitrógeno seco, durante aproximadamente 3 horas, antes de ser añadida al reactor de polimerización. 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, titanía, circonia, magnesita, boria, toria, aluminofosfato, fosfato de aluminio, sílice-titanía, sílice/titanía 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.

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



en donde X^9 es un haluro, grupo hidrocarbilo, grupo hidrocarbilo, grupo hidrocarbiloamino 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).

En una realización, un sistema catalítico adecuado para su uso en la presente descripción comprende un compuesto de anillo-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).

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).

En una realización, un monómero (por ejemplo, etileno) y un comonómero pueden polimerizarse 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.

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.

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.

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).

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:

$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \quad (1)$$

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:

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

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:

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

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

En una realización, un copolímero de polietileno catalizado por metaloceno 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.

Un copolímero de polietileno catalizado por metaloceno 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.

Un copolímero de polietileno catalizado por metaloceno 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.

Un copolímero de polietileno catalizado por metaloceno 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.

En una realización, un copolímero de polietileno catalizado por metaloceno 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.

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 metaloceno 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.

En una realización, un copolímero de polietileno catalizado por metaloceno del tipo descrito en la presente descripción puede caracterizarse por un contenido de ramificaciones de C₃ a C₁₈ (por ejemplo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, hasta octadecilo) (para la composición como un todo) de más de aproximadamente 0,6 ramificaciones de C₃ a C₁₈ por 1000 carbonos, o alternativamente más de aproximadamente 0,9 ramificaciones de C₃ a C₁₈ 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.

En una realización, un copolímero de polietileno catalizado por metaloceno 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).

El contenido de ramificaciones (C₁ a C₁₈) puede medirse en copolímeros usando técnicas clásicas de espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) ¹³C 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.

En una realización, un copolímero de polietileno catalizado por metaloceno 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:

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

en donde

$|\eta^*(\omega)|$ = magnitud de la viscosidad por cizallamiento compleja (Pa-s);
 η_0 = viscosidad de cizallamiento cero (Pa-s) [define la meseta newtoniana];
 ω = frecuencia angular de deformación por cizallamiento oscilatorio (es decir, velocidad de cizallamiento (1/s));
a = parámetro de amplitud reológica;
 τ_η = 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].

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 η_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. Hassager, Dynamics of Polymeric Liquids, Volumen 1, Fluid Mechanics, 2ª Edición, John Wiley & Sons (1987); cada uno de los cuales se incorporan en la presente descripción como referencia en su totalidad.

La viscosidad de cizallamiento cero (η_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 metaloceno del tipo descrito en la presente descripción se caracteriza por una viscosidad de cizallamiento cero (η_0), definida por la ecuación 4, en el intervalo de 1×10^2 Pa-s a 4×10^3 Pa-s, alternativamente de aproximadamente 1×10^3 Pa-s a aproximadamente 4×10^3 Pa-s.

En una realización, un copolímero de polietileno catalizado por metaloceno del tipo descrito en la presente descripción puede caracterizarse por un tiempo de relajación viscosa (τ_η), 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 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.

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

En una realización, los copolímeros del tipo descrito en la presente descripción (por ejemplo, copolímeros de polietileno catalizados por metaloceno) pueden fabricarse como una película. Las películas de esta descripción 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 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 metaloceno) pueden ser de cualquier espesor deseado por el usuario. Alternativamente, los 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.

En una realización, las películas formadas a partir de los copolímeros de esta descripción (por ejemplo, copolímeros de polietileno catalizados por metaloceno) pueden mostrar propiedades de barrera mejoradas. Por ejemplo, dichas 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 metaloceno). Como apreciará un experto en la técnica, y con la ayuda de esta descripción, un homopolímero puede comprender una cantidad intrascendente de comonomero y aun considerarse un homopolímero. En la presente descripción, una cantidad intrascendente de un comonomero se refiere a una cantidad que no afecta sustancialmente a las propiedades del homopolímero. Por ejemplo, un comonomero 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.

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 metaloceno) tienen una MVTR de menos de $3,54 \times 10^{-7}$ kg/m/día ($0,90$ g-mil/100 pulgadas² por día (g-mil/100 pulgadas²/día)), preferentemente menos de $2,96 \times 10^{-7}$ kg/m/día ($0,75$ g-mil/100 pulgadas²/día), más preferentemente menos de $2,36 \times 10^{-7}$ kg/m/día ($0,60$ g-mil/100 pulgadas²/día), como se mide de acuerdo con la norma ASTM F1249 a $37,8^\circ\text{C}$ (100°F) y 100 % de humedad relativa (RH). La MVTR mide el paso del agua (H_2O) 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).

En una realización, un copolímero de polietileno catalizado por metaloceno 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 metaloceno 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 metaloceno 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 metaloceno 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 metaloceno) 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 metaloceno) 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 metaloceno) 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 metaloceno). 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 metaloceno) 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 η_0 para los copolímeros de la presente descripción (por ejemplo, copolímero de polietileno catalizado por metaloceno). 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 metaloceno) 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 metaloceno) pueden ser evidentes para un experto en la técnica que ve esta descripción.

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 (η_0), el tiempo de relajación viscosa (τ_1) 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.

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 TiBAL)). 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 TiBAL)).

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	Condiciones del Reactor	1*	2	3	4*
		estructura (5)	estructura (5)	estructura (5)	estructura (5)
	ID del Catalizador				
	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 ₂ /C ₂ [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

Tabla 2

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

* 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	Propiedades de la Resina		1*	2	3	4*
	Mn	[kg/mol]	15	21	25	28
	M _w	[kg/mol]	98	100	96	114
	M _z	[kg/mol]	235	228	207	236
	η_0	[Pa-s]	3,8x10 ³	3,6x10 ³	2,8x10 ³	5,8x10 ³
	CY-a		0,53	0,56	0,58	0,57
	τ_η	[s]	1,2x10 ⁻²	1,1x10 ⁻²	8,5x10 ⁻³	1,4x10 ⁻²
	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 ² /día]	0,63	0,53	0,41	0,84

Tabla 4

No. de ID de la Muestra Propiedades de la Resina		5*	6	7	8*	9
Mn	[kg/mol]	32	36	33	30	32
M _w	[kg/mol]	100	99	94	114	94
M _z	[kg/mol]	232	208	199	309	204
η ₀	[Pa-s]	3,2 x 10 ³	2,9 x 10 ³	2,5 x 10 ³	5,0 x 10 ³	3,5 x 10 ³
CY-a		0,46	0,46	0,48	0,37	0,44
τ _η	[s]	5,9 x 10 ⁻³	3,9 x 10 ⁻³	3,8 x 10 ⁻³	7,2 x 10 ⁻³	5,9 x 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 ² /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_z más bajo y/o un valor de η_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_z y también una η_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_z y también una η_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_z más bajo y/o un valor de η_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_z más baja y también una η_0 más baja para las muestras 6, 7 y 9 en comparación con la muestra 8.

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 (η_0) de aproximadamente 1×10^2 Pa-s a aproximadamente 5×10^3 Pa-s y una relación de un peso molecular promedio z a un peso molecular promedio en número (M_z/M_n) 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 pulgadas²/día.

Una segunda realización, que es el copolímero de la primera realización que comprende un comonomero 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 C₃ a C₁₈ de más de aproximadamente 0,1 ramificaciones C₃ a C₁₈ por 1000 átomos de carbono.

Una quinta realización, que es el copolímero de cualquiera de las realizaciones primera a cuarta en donde el comonomero 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 comonomero 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.

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.

Una décima realización, que es el copolímero de cualquiera de las realizaciones primera a novena que tiene una relación del peso molecular promedio \bar{z} a un peso molecular promedio en peso (M_z/M_w) de aproximadamente 1,7 a aproximadamente 2,7.

Una decimoprimera 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.

Una decimosegunda realización, que es el copolímero de las realizaciones primera a decimoprimera que tiene un peso molecular promedio \bar{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 (τ_η) 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.

Una decimoquinta realización, que es el copolímero de cualquiera de las realizaciones primera a decimocuarta que tiene una viscosidad de cizallamiento cero de aproximadamente 5×10^2 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.

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 decimooctava 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.

Una decimonovena realización, que es una película fabricada a partir del copolímero de cualquiera de las realizaciones primera a decimooctava. Una vigésima realización, que es un contenedor para el envase de alimentos que comprende la película de la decimonovena realización.

Una vigesimoprimera realización, que es el copolímero de cualquiera de las realizaciones primera a decimooctava en donde el catalizador de metaloceno comprende un compuesto de metaloceno con puente.

Una vigesimosegunda realización, que es el copolímero de cualquiera de las realizaciones primera a vigesimoprimera en donde el catalizador de metaloceno comprende un compuesto de metaloceno sin puente.

Una vigesimotercera realización, que es el copolímero de cualquiera de las realizaciones primera a vigesimosegunda en donde el catalizador de metaloceno comprende un compuesto de metaloceno simple y un soporte activador que comprende además un soporte de óxido sólido tratado químicamente.

Una vigesimocuarta realización, que es un copolímero de polietileno catalizado por metaloceno 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 metaloceno similar.

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 alternatively, 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.

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.

REIVINDICACIONES

1. Un copolímero de polietileno catalizado por metaloceno 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 (η_0) de 1×10^2 Pa-s a 4×10^3 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 pulgadas²/día).
2. El copolímero de la Reivindicación 1, en donde el copolímero tiene un contenido de ramificaciones C_3 a C_{18} de más de 0,6 ramificaciones C_3 a C_{18} 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 (τ_η) 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 5×10^2 Pa-s a 4×10^3 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 metaloceno comprende un compuesto de metaloceno con puente.
13. El copolímero de una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 9, en donde el catalizador de metaloceno comprende un compuesto de metaloceno sin puente.
14. El copolímero de una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 9, en donde el catalizador de metaloceno comprende un compuesto de metaloceno simple y un soporte activador que comprende además un soporte de óxido sólido tratado químicamente.
15. Un copolímero de polietileno catalizado por metaloceno 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 metaloceno de otro modo similar.