

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 986 957**

51 Int. Cl.:

**C08F 4/659** (2006.01)

**C08L 23/06** (2006.01)

**C08F 110/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.09.2020 PCT/US2020/051907**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.04.2021 WO21061597**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.09.2020 E 20786651 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.07.2024 EP 4034577**

54 Título: **Composición de homopolímero de polietileno bimodal**

30 Prioridad:

**26.09.2019 US 201962906308 P**

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

**13.11.2024**

73 Titular/es:

**UNIVATION TECHNOLOGIES, LLC (100.0%)  
5555 San Felipe Suite 700  
Houston, TX 77056, US**

72 Inventor/es:

**BORSE, NITIN;  
CHANDAK, SWAPNIL, B.;  
BAFNA, AYUSH, A.;  
KUHLMAN, ROGER L.;  
WIELICZKO, JOEL D.;  
SZUL, JOHN F.;  
HE, CHUAN C. y  
LESTER, CHARLES D.**

74 Agente/Representante:

**DEL VALLE VALIENTE, Sonia**

**ES 2 986 957 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

Composición de homopolímero de polietileno bimodal

5 **Campo**

Polímeros, formulaciones, películas y métodos de polietileno.

10 **Introducción**

10 Las publicaciones de solicitud de patente en o sobre el campo incluyen las patentes núms. US 2016/0068623 A1; US 2016/0297907 A1; WO 2017/132092 A1; y US 2019/0048155 A1. Las patentes en o sobre el campo incluyen las patentes núms. US 5.332.706; US 5.882.750; US 6.787.608 B2; US 6.989.344 B2; US 7.078.467 B1; US 7.090.927 B2; US 7.157.531 B2; US 7.223.825 B2; US 7.300.988 B2; US 7.632.907 B2; US 7.754.840 B2; US 7.951.883 B2; US 8.227.552 B2; US 8.476.394 B2; US 8.497.329 B2; US 9.284.391 B2; y US 10.066.093 B2.

20 Para elaborar películas, algunas formulaciones de poliolefina anteriores comprenden un polímero de poliolefina y un agente de nucleación, que típicamente es una sal de carboxilato de metal de molécula pequeña. El agente de nucleación mejora la nucleación de una fusión del polímero de poliolefina durante un proceso de formación de película.

25 Para elaborar películas, otras formulaciones de poliolefina anteriores comprenden un polietileno de baja densidad lineal (LLDPE, por sus siglas en inglés). El LLDPE puede funcionar para mejorar una propiedad de barrera de la película. La patente WO 2018/089195 A1 se refiere a polietileno bimodal. La patente WO 2005/090464 A1 se refiere a capas de película elaboradas a partir de formulaciones poliméricas. La patente núm. US 2019/144649 A1 se refiere a películas de barrera para empaque de alimentos.

**Resumen**

30 Describimos una composición de polietileno sin agentes de nucleación y sin LLDPE para elaborar películas con propiedades de barrera mejoradas contra la transmisión de vapor de agua y gas oxígeno. Los aspectos relacionados incluyen formulaciones, artículos fabricados, películas, y métodos de elaboración y uso de los mismos.

35 En un primer aspecto, la presente invención proporciona una composición del homopolímero de polietileno bimodal que consiste esencialmente en un componente del homopolímero de polietileno de mayor peso molecular (componente HMW) y un componente del homopolímero de polietileno de menor peso molecular (componente LMW); en donde la composición tiene una densidad de 0,961 a 0,980 gramos por centímetro cúbico ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ), un índice de fusión ( $I_2$ ) de 0,2 a 2,0 gramos por 10 minutos ( $\text{g}/10 \text{ min}$ ), una bimodalidad resuelta por cromatografía de permeación en gel (GPC, por sus siglas en inglés) de  $\text{Log}(M)$  4,01 a  $\text{Log}(M)$  4,99, una cantidad del componente de mayor peso molecular de 30 a 70 por ciento en peso (% en peso) basado en el peso combinado del componente de mayor peso molecular y del componente de menor peso molecular, y un peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) de 3000 a 4990 gramos por mol ( $\text{g}/\text{mol}$ ).

45 En un aspecto adicional, la presente invención proporciona un método para elaborar la composición del homopolímero de polietileno bimodal.

En un aspecto adicional, la presente invención proporciona una formulación que consiste esencialmente en la composición del homopolímero de polietileno bimodal y al menos un aditivo.

50 En un aspecto adicional, la presente invención proporciona un artículo fabricado que consiste esencialmente en una forma conformada de la formulación.

55 En un aspecto adicional, la presente invención proporciona un método para elaborar el artículo fabricado, consistiendo el método esencialmente en dar forma a una fusión de la formulación y después enfriar la fusión formada para elaborar un artículo fabricado que consiste esencialmente en una forma conformada de la formulación.

60 En un aspecto adicional, la presente invención proporciona una película extrudida elaborada extruyendo una fusión de la formulación en un proceso de extrusión de película para dar una película sólida que consiste esencialmente en la formulación, restringida en una dimensión.

En un aspecto adicional, la presente invención proporciona un método para elaborar la película extrudida, consistiendo esencialmente el método en extrudir una fusión de la formulación en un proceso de extrusión de película para dar una película sólida que consiste esencialmente en la formulación restringida en una dimensión.

65 En un aspecto adicional, la presente invención proporciona un método para proteger un material sensible a la humedad y/o sensible al oxígeno que necesita tal protección, comprendiendo el método sellar herméticamente el

material sensible a la humedad y/o sensible al oxígeno dentro de un paquete que consiste esencialmente en la película extrudida para dar un paquete sellado, protegiendo por lo tanto el material sensible a la humedad y/o sensible al oxígeno del agua y/o del gas oxígeno que está(n) ubicado(s) fuera del paquete sellado.

5 En un aspecto adicional, la presente invención proporciona un paquete sellado hecho mediante el método de protección, que consiste esencialmente en la película extrudida y el material sensible a la humedad y/o sensible al oxígeno que se dispone dentro del paquete sellado, que está sellado herméticamente mediante la película extrudida.

10 Que consiste esencialmente en y consiste esencialmente en significa que la composición de la invención del homopolímero de polietileno bimodal, la formulación y las películas elaboradas a partir de la misma están libres de un polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) y una sal de carboxilato de metal de molécula pequeña, alternativamente libre de un LLDPE y una agente de nucleación. En conjunto, el LLDPE y la sal de carboxilato de metal pequeña son los “materiales omitidos”.

15 Polietileno de baja densidad lineal (LLDPE). Un copolímero sustancialmente lineal de etileno y una alfa-olefina (C<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>, o C<sub>8</sub>) que carece de ramificaciones de cadena larga y tiene un número significativo de ramificaciones de cadena corta. El LLDPE es estructural y composicionalmente diferente del polietileno de baja densidad (LDPE), el polietileno de media densidad (MDPE, por sus siglas en inglés), y el polietileno de alta densidad (HDPE, por sus siglas en inglés). El LLDPE puede ser como se describe en los párrafos [0013] a [0022] de la patente núm. US 2019/0048155 A1.

20 Agente de nucleación. Cualquier compuesto orgánico de molécula pequeña que tenga un peso de fórmula inferior a 1200 g/mol (“molécula pequeña”) y una temperatura de fusión que sea superior a la temperatura de fusión de un polietileno y mejore la nucleación de una fusión del polietileno. Típicamente, el agente de nucleación es una sal de carboxilato de metal de molécula pequeña.

25 Sal de carboxilato de metal de molécula pequeña. Un compuesto neutral global que comprende un catión de metal y un anión carboxilato. El metal del catión de metal es un elemento de uno cualquiera de los grupos 1 a 12 de la tabla periódica de los elementos. El anión carboxilato tiene al menos un grupo carboxilato, es decir, un monoanión monovalente de fórmula -CO<sub>2</sub><sup>-</sup>. El anión carboxilato típicamente es un anión monocarboxilato (un -CO<sub>2</sub><sup>-</sup>) o un dianión dicarboxilato (dos -CO<sub>2</sub><sup>-</sup>). Los ejemplos del agente de nucleación son las sales de carboxilato de metal de molécula pequeña, sales de ciclohexano-1,2-dicarboxilato de magnesio o calcio (1:1), estearato de calcio (1:2), palmitato de calcio (1:2), palmitato de zinc (1:2), estearato de zinc, y combinaciones de cualquier dos o más de los mismos.

30 Las propiedades de la composición y sus componentes HMW y LMW y la película se miden según los métodos de ensayo que se describen más adelante.

#### 40 Descripción detallada

Ciertas realizaciones de la invención son numeradas para facilitar las referencias cruzadas.

45 Aspecto 1. Una composición del homopolímero de polietileno bimodal que consiste esencialmente en un componente del homopolímero de polietileno de mayor peso molecular (componente HMW) y un componente del homopolímero de polietileno de menor peso molecular (componente LMW); en donde la composición tiene una densidad de 0,961 a 0,980 gramos por centímetro cúbico (g/cm<sup>3</sup>); un índice de fusión (I<sub>2</sub>) de 0,2 a 2,0 gramos por 10 minutos (g/10 min); una cromatografía de permeación en gel (GPC) resolvió la bimodalidad de Log(M) 4,01 a Log(M) 4,99; una cantidad del componente HMW de 30 a 70 por ciento en peso (% en peso) basado en el peso combinado de los componentes HMW y LMW; y un peso molecular promedio en número (M<sub>n</sub>) de 3000 a 4990 gramos por mol (g/mol). La composición tiene una cantidad del componente LMW igual a 100,0 % en peso menos la cantidad del componente HMW. Por ejemplo, en una realización en donde la cantidad del componente HMW es 46,5 % en peso, la cantidad del componente LMW es 53,5 % en peso (100,0-46,5=53,5).

55 Aspecto 2. La composición del aspecto 1, en donde la composición tiene una densidad de 0,961 a 0,974 g/cm<sup>3</sup>, alternativamente de 0,963 a 0,9674 g/cm<sup>3</sup>; un índice de fusión (I<sub>2</sub>) de 0,25 a 1,6 g/10 min, alternativamente de 0,537 a 1,31 g/10 min; una bimodalidad resuelta por GPC de 4,21 Log(M) a 4,75 Log(M), alternativamente de 4,35 Log(M) a 4,60 Log(M); una cantidad del componente HMW de 30 a 60 % en peso, alternativamente de 38 a 56 % en peso basado en el peso combinado de los componentes HMW y LMW; y un M<sub>n</sub> de 3060 a 4790 g/mol, alternativamente de 3121 a 4510 g/mol.

60 Aspecto 3. La composición del aspecto 1 o 2 en donde la composición tiene una cualquiera de las propiedades (i) a (iv): (i) una relación de flujo de fusión (I<sub>21</sub>/I<sub>2</sub>) de 45 a 100, alternativamente de 51 a 98; (ii) un peso molecular promedio en peso (M<sub>w</sub>) de 101.000 a 180.000 g/mol, alternativamente de 117.000 a 161.000 g/mol; (iii) una distribución de peso molecular (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>) de 21 a 59, alternativamente de 27 a 52; y (iv) un peso molecular promedio z (M<sub>z</sub>) de 501.000 a 999.000 g/mol, alternativamente de 587.000 a 945.000 g/mol. En algunos aspectos, la

composición tiene una cualquiera de las combinaciones de propiedades (v) a (xii): (v) tanto (i) como (ii); (vi) tanto (i) como (iii); (vii) tanto (i) como (iv); (viii) tanto (i) como (iii); (ix) tanto (i) como (iv); (x) tanto (iii) como (iv); (xi) cualesquiera tres de (i) a (iv); y (xii) cada uno de (i) a (iv).

5 Aspecto 4. El método de uno cualquiera de los aspectos 1 a 3 en donde la resina de HMW bimodal tiene una cualquiera de las propiedades (i) a (iii): (i) un  $M_n$  de 45.000 a 99.000 g/mol, alternativamente de 50.500 a 89.400 g/mol; (ii) un  $M_w$  de 160.000 a 390.000 g/mol, alternativamente de 186.000 a 340,00 g/mol; y (iii) tanto (i) como (ii), o en donde el componente LMW tiene una cualquiera de las propiedades (iv) a (vi): (iv) un  $M_n$  de 1.500 a 2.400 g/mol, alternativamente de 1.600 a 2.400 g/mol; (v) un  $M_w$  de 5.000 a 10.000 g/mol, alternativamente de 5.400 a 9.400 g/mol; y (vi) tanto (iv) como (v); En algunos aspectos el componente HMW tiene la propiedad (i) y el componente LMW tiene una cualquiera de las propiedades (iv) a (vi), alternativamente, el componente HMW tiene la propiedad (ii) y el componente LMW tiene una cualquiera de las propiedades (iv) a (vi), alternativamente, el componente HMW tiene la propiedad (iii) y el componente LMW tiene una cualquiera de las propiedades (iv) a (vi). En algunos aspectos, la composición del homopolímero de polietileno bimodal tiene una relación en peso del peso molecular promedio en número del componente HMW al peso molecular promedio en número del componente LMW (relación  $M_{n-HMW}/M_{n-LMW}$ ) de 30 a 55, alternativamente de 22 a 54, alternativamente de 30,1 a 33. En algunos aspectos, la composición del homopolímero de polietileno bimodal tiene una relación en peso de peso molecular promedio en peso del componente HMW con respecto al peso molecular promedio en peso del componente LMW (relación  $M_{w-HMW}/M_{w-LMW}$ ) de 25 a 60, alternativamente de 28 a 55, alternativamente de 28 a 35.

20 Aspecto 5. Un método para elaborar la composición del homopolímero de polietileno bimodal, consistiendo el método esencialmente en poner en contacto etileno con un sistema catalizador bimodal en presencia de hidrógeno molecular ( $H_2$ ) en una relación molar de hidrógeno a etileno ( $H_2/C_2$ ) de 0,005. a 0,025 en un reactor de polimerización en fase gaseosa único conteniendo un lecho flotante de resina a una temperatura de 90 ° a 105 °C; en donde el contacto del etileno con el sistema catalizador bimodal se realiza en ausencia de un comonomero de ( $C_3$ - $C_{20}$ )olefina (p. ej., en ausencia de una ( $C_3$ - $C_{20}$ )alfa-olefina, un butadieno, un norborneno, o estireno); y en donde el sistema catalizador bimodal consiste esencialmente en un catalizador no metaloceno sustancialmente de sitio único (un denominado catalizador productor de resina de mayor peso molecular), opcionalmente dispuesto sobre un material de soporte, y un catalizador de metaloceno (un denominado catalizador productor de resina de menor peso molecular, opcionalmente dispuesto sobre un material de soporte; elaborando de este modo simultáneamente los componentes de HMW y LMW para elaborar la composición del homopolímero de polietileno bimodal.

35 Aspecto 6. Una formulación que consiste esencialmente en la composición del homopolímero de polietileno bimodal y al menos un aditivo. El(los) aditivo(s) no es(son) el componente HMW, el componente LMW, el polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), ni el agente de nucleación. Aparte de eso, el al menos un aditivo no está particularmente limitado. Típicamente el aditivo es útil en películas. El al menos un aditivo puede ser uno o más de un homopolímero de polietileno diferente; una composición unimodal de etileno/alfa-olefina; una composición bimodal de etileno/alfa-olefina; un polímero de polipropileno; un antioxidante; un neutralizador de catalizador (es decir, desactivador de metales); una carga inorgánica (p. ej., sílice pirogénica hidrófoba, que se obtiene mediante el tratamiento superficial de una sílice pirogénica hidrófila con un agente hidrófobo tal como el dimetildiclorosilano); un colorante (p. ej., negro de carbón o dióxido de titanio); un estabilizador para estabilizar la formulación contra los efectos de la luz ultravioleta (estabilizador UV), tal como un estabilizador de amina impedida (HAS, por sus siglas en inglés); un coadyuvante de procesamiento; un agente deslizante (p. ej., erucamida, estearamida, o behenamida); y un agente ignífugo. La formulación puede elaborarse mezclando en estado fundido la composición de uno cualquiera de los aspectos 1 a 4 y el al menos un aditivo.

45 Aspecto 7. Un artículo fabricado que consiste esencialmente en una forma conformada de la formulación del aspecto 6. Los artículos fabricados incluyen contenedores, películas, láminas, fibras, y artículos moldeados. Los artículos moldeados pueden elaborarse mediante moldeo por inyección, moldeo rotatorio (rotomoldeo), o moldeo por soplado. Los ejemplos de los artículos fabricados son botellas (p. ej., botellas moldeadas por extrusión y soplado de piezas pequeñas), películas, recubrimientos, y piezas de juguetes. Las películas incluyen películas retráctiles, películas adhesivas, películas estirables, películas selladoras, películas de barrera, películas orientadas, empaques de alimentos, bolsas resistentes de comestibles, sacos de comestibles, empaques médicos, recubrimientos industriales, y membranas. Los artículos tienen una velocidad de transmisión de vapor de agua reducida (WVTR, es decir, velocidad de permeación del agua) medida por el método de ensayo WVTR y una velocidad de transmisión de gas oxígeno reducida medida por el método de ensayo OGTR. Esta combinación única de propiedades permite usar los artículos fabricados, incluidas películas extrudidas tales como películas extrudidas de barrera contra la humedad y el oxígeno y contenedores extrudidos tales como contenedores extrudidos con barrera contra la humedad y el oxígeno, para proteger un material sensible a la humedad y/o sensible al oxígeno que necesite de tal protección.

60 Aspecto 8. Un método para elaborar un artículo fabricado, consistiendo el método esencialmente en dar forma a una fusión de la formulación del aspecto 6 y después enfriar la fusión moldeada para hacer un artículo fabricado que consiste esencialmente en una forma conformada de la formulación. La conformación puede comprender extrusión en estado fundido, soplado en estado fundido, fundición en estado fundido, moldeo por inyección, o

rotomoldeo. El enfriamiento puede comprender enfriamiento pasivo (ambiente) o enfriamiento activo (intercambiador de calor) y la velocidad de enfriamiento puede estar controlada o no controlada.

5 Aspecto 9. Una película extrudida hecha extruyendo una fusión de la formulación del aspecto 6 en un proceso de extrusión de película (p. ej., un proceso de película soplada o un proceso de película fundida) para dar una película sólida que consiste esencialmente en la formulación restringida en una dimensión ("la película").

10 Aspecto 10. Un método para elaborar una película extrudida, consistiendo esencialmente el método en extrudir una fusión de la formulación del aspecto 6 en un proceso de extrusión de película (p. ej., un proceso de película soplada o un proceso de película fundida) para dar una película sólida que consiste esencialmente en la formulación restringida en una dimensión ("la película").

15 Aspecto 11. Un método para proteger un material sensible a la humedad y/o sensible al oxígeno que necesita de tal protección, comprendiendo el método sellar herméticamente el material sensible a la humedad y/o sensible al oxígeno dentro de un paquete que consiste esencialmente en la película extrudida del aspecto 9 para dar un paquete sellado, protegiendo por lo tanto el material sensible a la humedad y/o sensible al oxígeno del vapor de agua y/o del gas oxígeno (O<sub>2</sub>) que está ubicado fuera del paquete sellado.

20 Aspecto 12. Un paquete sellado que consiste esencialmente en la película extrudida del aspecto 9 y el material sensible a la humedad y/o sensible al oxígeno que está dispuesto dentro del paquete sellado, que está sellado herméticamente por la película extrudida.

25 En algunos aspectos, el material sensible a la humedad y/o sensible al oxígeno es higroscópico o propenso a hidrolizarse y/o propenso a oxidarse. Ejemplos del material sensible a la humedad y/o sensible al oxígeno son un producto alimenticio seco (p. ej., galleta o cereal para el desayuno), un material farmacéutico higroscópico (p. ej., ingrediente farmacéutico activo higroscópico o excipiente higroscópico), o un ingrediente farmacéutico activo (API, por sus siglas en inglés) que es propenso a la hidrólisis y/u oxidación. Un ejemplo de un API propenso a la hidrólisis es el fumarato de fesoterodina, un compuesto usado para tratar la incontinencia urinaria y que tiende a degradarse cuando se expone a la humedad, formando entre otras cosas un compuesto desacilado (patente núm. US 9.629.805 B2). La película extrudida en el paquete sellado puede funcionar como una película de barrera contra la humedad y/o una película de barrera contra el oxígeno.

35 La composición, formulación y película pueden tener una velocidad de transmisión de vapor de agua (WVTR) de 0,15 a 0,40 (gramos \* 25,4 micrómetros)/(0,0645 m<sup>2</sup> \* día) (es decir, de 0,15 a 0,40 gramos-mil por 100 pulgadas cuadradas al día, alternativamente de 0,177 a 0,381 (gramos \* 25,4 micrómetros)/(0,0645 m<sup>2</sup> \* día) (es decir, de 0,177 a 0,381 gramos-mil por 100 pulgadas cuadradas al día) según lo medido por el método de ensayo WVTR. El WVTR puede medirse a 37,8 °C, pero se cree que la composición, la formulación, y la película también inhiben la transmisión de vapor de agua a otras temperaturas tales como de 1 °C a 50 °C, alternativamente de 10 °C a 40 °C, alternativamente de 20 °C a 39 °C. Alternativa o adicionalmente, la composición, formulación, y película pueden tener una velocidad de transmisión de gas oxígeno (OGTR) de 90 a 220 centímetros cúbicos (cm<sup>3</sup>) \* 25,4 micrómetros)/(0,0645 m<sup>2</sup> \* día) (es decir, de 90 a 220 centímetros cúbicos-mil por 100 pulgadas cuadradas por día), alternativamente de 97 a 213 centímetros cúbicos \* 25,4 micrómetros)/(0,0645 m<sup>2</sup> \* día) (es decir, de 97 a 213 centímetros cúbicos-mil por 100 pulgadas cuadradas por día), según lo medido por el método de ensayo OGTR. El OGTR puede medirse a 23 °C. El OGTR puede medirse a 23 °C, pero se cree que la composición, la formulación, y la película también inhiben la transmisión de vapor de agua a otras temperaturas tales como de 1 °C a 50 °C, alternativamente de 10 °C a 40 °C, alternativamente de 150 °C a 30 °C.

50 En comparación con una composición comparativa, una formulación comparativa, y una película comparativa elaboradas a partir de un homopolímero de polietileno de alta densidad unimodal (p. ej., resina UNIVAL DMDA-6400 NT 7 de The Dow Chemical Company, Midland, Michigan, EE. UU.) del ejemplo comparativo 1 (CE1) como se describe más adelante, la composición de la invención, la formulación de la invención y la película de la invención pueden tener una disminución porcentual en la velocidad de transmisión de vapor de agua (WVTR) de 25 % a 74 %, alternativamente de 30 a 69 % según lo medido por el método de ensayo WVTR; y/o una disminución porcentual en la velocidad de transmisión de gas oxígeno (OGTR) del 15 % al 70 %, alternativamente del 17 % al 63 %, según lo medido por el método de ensayo OGTR.

60 La composición del homopolímero de polietileno bimodal puede denominarse mezcla de reactor o mezcla *in situ*. La composición del homopolímero de polietileno bimodal puede ser inherentemente diferente en composición de la de una primera composición del homopolímero de polietileno bimodal comparativa hecha mediante la mezcla en estado fundido pos-reactor (p. ej., en un extrusor) de un primer homopolímero de polietileno de mayor peso molecular comparativo hecho con el catalizador de no metaloceno de sitio único sin el catalizador de metaloceno y un primer homopolímero de polietileno de peso molecular más bajo comparativo elaborado con el catalizador de metaloceno sin el catalizador de no metaloceno de sitio único. La composición del homopolímero de polietileno bimodal también puede ser inherentemente diferente en composición de la de una segunda composición del homopolímero de polietileno bimodal comparativa elaborada en un proceso de reactor dual en donde se elabora un segundo homopolímero de polietileno de mayor peso molecular comparativo con el catalizador no metaloceno de

sitio único sin el catalizador de metaloceno en un primer reactor, el segundo homopolímero de polietileno de peso molecular comparativo más alto se transfiere después a un segundo reactor, y se elabora un segundo homopolímero de polietileno de peso molecular comparativo más bajo con el catalizador de metaloceno sin el catalizador de no metaloceno de sitio único en el segundo reactor, pero en presencia del segundo homopolímero de polietileno de mayor peso molecular comparativo.

La composición del homopolímero de polietileno bimodal puede estar en forma fundida (un líquido) o en forma sólida. La forma sólida de la composición del homopolímero de polietileno bimodal no está particularmente limitada. En algunos aspectos, la forma sólida de la composición del homopolímero de polietileno bimodal puede ser un polvo (p. ej., como se obtiene a partir de un reactor de polimerización) o en forma de un artículo fabricado tal como gránulos, pastillas, una película, o una parte fabricada de un artículo fabricado.

En un proceso de planta piloto ilustrativo para elaborar la composición del homopolímero de polietileno bimodal, se usa un reactor de polimerización en fase gaseosa de lecho fluidizado ("reactor FB-GPP") teniendo una zona de reacción dimensionada como 304,8 mm (doce pulgadas) de diámetro interno y 24384 metros (8 pies) de altura del lado recto y que conteniendo un lecho fluidizado de gránulos de la composición del homopolímero de polietileno bimodal. Configurar el reactor FB-GPP con una línea de gas de reciclaje para que fluya una corriente de gas de reciclaje. Equipar el reactor FB-GPP con entradas de alimentación de gas y salida de producto polimérico. Introducir alimentaciones gaseosas de etileno e hidrógeno juntos pero sin comonomero (p. ej., sin 1-buteno o 1-hexeno) debajo del lecho del reactor FB-GPP en la línea de gas de reciclaje.

Las condiciones de funcionamiento de polimerización son cualquier variable o combinación de variables que puedan afectar a una reacción de polimerización en el reactor GPP o a una composición o propiedad de una composición de homopolímero de polietileno bimodal producida de este modo. Las variables pueden incluir el diseño y el tamaño del reactor, la composición y la cantidad de catalizador; composición y cantidad; relación molar de dos reacciones diferentes; la presencia o ausencia de gases de alimentación, tales como  $H_2$  y/u  $O_2$ , la relación molar de gases de alimentación frente a reactivos, la ausencia o concentración de materiales interferentes (p. ej.,  $H_2O$ ), la ausencia o presencia de un agente de condensación inducido (ICA), el tiempo de residencia de polímero promedio en el reactor, las presiones parciales de constituyentes, las velocidades de alimentación de monómeros, la temperatura del lecho del reactor (p. ej., la temperatura del lecho fluidizado), la naturaleza o secuencia de etapas del proceso, los períodos de tiempo para la transición entre etapas. Las variables distintas de las descritas o modificadas por el método o uso pueden mantenerse constantes.

Al operar el método de polimerización, controlar los caudales individuales de etileno (" $C_2$ ") e hidrógeno (" $H_2$ ") para mantener una relación molar constante de hidrógeno a gas etileno (" $H_2/C_2$ ") igual a un valor descrito (p. ej., de 0,008 a 0,015), y una presión parcial constante de etileno (" $C_2$ ") igual a un valor descrito (p. ej., de 1200 a 1520 kPa). Se miden las concentraciones de gases mediante un cromatógrafo de gases en línea para comprender y mantener la composición en la corriente de gas de reciclaje. Se mantiene un lecho de reacción de partículas de polímero en crecimiento en un estado fluidizado haciendo fluir continuamente una alimentación de reposición y gas de reciclaje a través de la zona de reacción. Se usa una velocidad de gas superficial de 0,49 a 0,67 metros por segundo (m/s) (1,6 a 2,2 pies por segundo (pies/s)). Se hace funcionar el reactor FB-GPP a una presión total de aproximadamente 2344 a aproximadamente 2420 kilopascales (kPa) (de aproximadamente 340 a aproximadamente 351 libras por pulgada cuadrada (psig), p. ej., 2413 kPa o 350,0 psig) y a una temperatura del primer lecho del reactor RBT descrita. Se mantiene el lecho fluidizado a una altura constante retirando una porción del lecho a una velocidad igual a la velocidad de producción de la forma en forma de partículas de la composición de homopolímero de polietileno bimodal, cuya velocidad de producción puede ser de 10 a 30 kilogramos por hora (kg/h), alternativamente de 15 a 25 kg/h. Retirar el producto semicontinualmente a través de una serie de válvulas en una cámara de volumen fijo, en donde este producto retirado se purga para retirar los hidrocarburos arrastrados y tratados con una corriente de gas nitrógeno humidificado ( $N_2$ ) para desactivar cualesquier cantidades de trazas de catalizador residual.

El sistema de catalizador bimodal puede alimentarse al reactor o reactores de polimerización en "modo seco" o "modo húmedo", como alternativa modo seco, como alternativa modo húmedo. El modo seco es un polvo seco o gránulos. El modo húmedo es una suspensión en un líquido inerte tal como aceite mineral.

Los moles de etileno se miden mediante un fluxímetro de gas u otros medios adecuados.

Presión parcial de etileno (p. ej.,  $C_2P$ ) en el reactor de GPP. La presión parcial de etileno puede ser de 690 a 3450 kilopascales (kPa, 100 a 500 libras por pulgada cuadrada absoluta (psia)), alternativamente de 1030 a 2070 kPa (150 a 300 psia), alternativamente de 1380 a 1720 kPa (200 a 250 psia), alternativamente de 1450 a 1590 kPa (210 a 230 psia), p. ej., 1520 kPa (220 psia). 1000 psia = 6,8948 kPa.

Agente de condensación inducida (ICA, por sus siglas en inglés). Un líquido inerte útil para enfriar materiales en el o los reactores de polimerización (p. ej., un reactor de lecho fluidizado). Su uso es opcional. Las realizaciones pueden ser un ( $C_5$ - $C_{20}$ )alcano, alternativamente un ( $C_{11}$ - $C_{20}$ )alcano, alternativamente un ( $C_5$ - $C_{10}$ )alcano, alternativamente un ( $C_5$ )alcano, p. ej. pentano o 2-metilbutano; un hexano; un heptano; un octano; un nonano; un decano; o una combinación de dos o más de los mismos. El ICA puede ser 2-metilbutano (es decir, isopentano).

Algunos aspectos del método de polimerización que usan el ICA pueden denominarse operación en modo de condensación inducida (ICMO). La ICMO se describe en los documentos US 4.453.399; US 4.588.790; US 4.994.534; US 5.352.749; US 5.462.999; y US 6.489.408. Se mide la concentración del ICA en fase gaseosa medido usando cromatografía de gases, calibrando el porcentaje del área del pico al porcentaje en moles (% en moles), con un patrón de mezcla de gases de concentraciones conocidas de componentes pertinentes en fase gaseosa. La concentración de ICA puede ser de 1 a 20 % en moles, alternativamente de 8 a 18 % en moles, alternativamente de 9 a 16 (p. ej., 15,9) % en moles.

El método de polimerización usa un reactor de polimerización en fase gaseosa (GPP, por sus siglas en inglés), tal como un reactor de polimerización en fase gaseosa de lecho agitado (reactor SB-GPP, por sus siglas en inglés) o un reactor de polimerización en fase gaseosa de lecho fluidizado (reactor FB-GPP, por sus siglas en inglés), para producir la composición de homopolímeros de polietileno bimodal. Dichos reactores y métodos son generalmente bien conocidos en la técnica. Por ejemplo, el reactor/método FB-GPP puede ser como se describe en los documentos US 3.709.853; US 4.003.712; US 4.011.382; US 4.302.566; US 4.543.399; US 4.882.400; US 5.352.749; US 5.541.270; EP-A-0 802 202; y la patente belga n.º 839.380. Estos reactores y procesos de polimerización SB-GPP y FB-GPP agitan o fluidizan mecánicamente mediante un flujo continuo de monómero gaseoso y diluyente y el medio de polimerización dentro del reactor, respectivamente. Otros reactores/procesos contemplados incluyen procesos de polimerización en serie o multietapa, tal como se describe en los documentos US 5.627.242; US 5.665.818; US 5.677.375; EP-A-0 794 200; EP-B1-0 649 992; EP-A-0 802 202; y EP-B-634421.

Las condiciones de polimerización pueden incluir además uno o más aditivos tales como un agente de transferencia de cadena o un promotor. Los agentes de transferencia de cadena son bien conocidos, y pueden ser metal de alquilo, tal como dietil zinc. Los promotores se conocen, tales como en el documento US 4.988.783, y pueden incluir cloroformo, CFCI<sub>3</sub>, tricloroetano y difluorotetracloroetano. Antes de la puesta en marcha del reactor, puede usarse un agente eliminador para reaccionar con la humedad y durante las transiciones del reactor puede usarse un agente eliminador para reaccionar con el activador en exceso. Los agentes de eliminación pueden ser un triálquilaluminio. Las polimerizaciones en fase gaseosa pueden funcionar sin agentes de eliminación (no añadidos deliberadamente). Las condiciones de polimerización para el reactor/método de polimerización en fase gaseosa pueden incluir además una cantidad (p. ej., de 0,5 a 200 partes en peso por millón (ppm) con respecto a todas las alimentaciones al reactor) de un agente de control estático y/o un aditivo de continuidad tales como estearato de aluminio o polietilenoimina. El agente de control estático puede añadirse al reactor FB-GPP para inhibir la formación o acumulación de carga estática en el mismo.

En una realización, el método usa un reactor de polimerización en fase gaseosa de lecho fluidizado a escala piloto (reactor piloto), que comprende un recipiente del reactor que contiene un lecho fluidizado de un polvo de la composición de homopolímeros de polietileno bimodal, y una placa distribuidora dispuesta por encima de la cabeza inferior, y que define una entrada de gas inferior, y que tiene una sección expandida, o sistema ciclónico, en la parte superior del recipiente del reactor, para disminuir la cantidad de partículas finas de resina que pueden escapar del lecho fluidizado. La sección expandida define una salida de gas. El reactor piloto comprende, además, un soplador de compresor de energía suficiente para alternar en ciclos o hacer circular continuamente el gas desde fuera de la salida de gas en la sección expandida en la parte superior del recipiente de reactor hasta y dentro de la entrada de gas inferior del reactor piloto, y a través de la placa distribuidora y lecho fluidizado. El reactor piloto comprende, además, un sistema de enfriamiento para eliminar el calor de polimerización, y mantener el lecho fluidizado a una temperatura objetivo. Las composiciones de gases, tales como etileno, hidrógeno, y oxígeno, que se alimentan al reactor piloto, se monitorizan mediante un cromatógrafo de gases en línea en el circuito de ciclo, para mantener las concentraciones específicas que definen y permiten el control de las propiedades del polímero. En algunas realizaciones, los gases se enfrían, lo que da como resultado su caída de temperatura por debajo de su punto de rocío, momento en el que el Reactor piloto está en funcionamiento en modo de condensación (CMO), o funcionamiento de modo de condensación inducida (ICMO). En el CMO, los líquidos están presentes aguas abajo del enfriador y en la cabeza inferior debajo de la placa distribuidora. El sistema catalizador bimodal (p. ej., un sistema catalizador bimodal en donde los catalizadores son una cualquiera de las siguientes combinaciones (a) a (c): (a) una combinación de dimetilo de bis(butilciclopentadienil)circonio y dibencilo de bis(2-(pentametilfenilamido)etil)-amina circonio (disponible como BMC-300 PRODIGY™ de Univation Technologies, LLC, una subsidiaria de The Dow Chemical Company, Midland, Michigan, EE. UU.); (b) una combinación de dimetilo de (ciclopentadienil)(4,7-dimetilindenil)circonio y dibencilo de bis(2-(pentametilfenilamido)etil)amina-circonio; o (c) puede alimentarse una combinación de dimetilo o dibencilo de (ciclopentadienil)(1,5-dimetil-indenil)circonio y bis(2-(pentametilfenilamido)etil)-amina circonio dibencilo) como una suspensión o polvo seco al piloto reactor de dispositivos de alta presión, en donde la suspensión se alimenta a través de una bomba de jeringa y el polvo seco se alimenta a través de un disco dosificador. El sistema de catalizador bimodal típicamente entra en el lecho fluidizado en el 1/3 inferior de su altura del lecho. El reactor piloto comprende, además, una forma de pesar los puertos de aislamiento y de lecho fluidizado (sistema de descarga del producto), para descargar el polvo de la composición de homopolímeros de polietileno bimodal desde el recipiente del reactor en respuesta a un aumento del peso del lecho fluidizado a medida que avanza la reacción de polimerización.

En algunas realizaciones, el reactor FB-GPP es un reactor a escala comercial tal como un reactor UNIPOL™ o UNIPOL™ II, que son comercializados por Univation Technologies, LLC, una subsidiaria de The Dow Chemical Company, Midland, Michigan, EE.UU.

#### 5 Catalizadores, materiales de apoyo, activadores

El sistema catalizador bimodal usado en el método de síntesis puede consistir esencialmente en un catalizador de metaloceno y un catalizador molecular no metaloceno, que son diferentes en ligando funcional y/o metal catalizador M. El sistema catalizador bimodal también puede consistir esencialmente en un material de soporte sólido y/o al menos un activador y/o al menos una especie activadora, que es un subproducto de la reacción del catalizador de metaloceno o catalizador molecular no metaloceno con el primer activador. El catalizador de metaloceno del sistema catalizador bimodal puede ser dimetilo de (propilciclopentadienil)(tetrametilciclopentadienil)circonio y el catalizador molecular no metaloceno del sistema catalizador bimodal puede ser dibencilo de bis(2-(pentametilfenilamido)etil)amina-circonio. Tal sistema catalizador bimodal puede ser BMC-200 PRODIGY, disponible en Univation Technologies LLC, Houston, Texas, EE. UU. Alternativamente, el catalizador de metaloceno del sistema catalizador bimodal puede ser dihaluro de bis(butilciclopentadienil)circonio y el catalizador molecular no metaloceno del sistema catalizador bimodal puede ser dibencilo de bis(2-(pentametilfenilamido)etil)amina-circonio. Tal sistema catalizador bimodal puede ser BMC-300 PRODIGY, disponible en Univation Technologies LLC. Alternativamente, el catalizador de metaloceno del sistema catalizador bimodal puede ser dimetilo de (ciclopentadienil)(4,7-dimetilindenil)circonio y el catalizador molecular no metaloceno del sistema catalizador bimodal puede ser dibencilo de bis(2-(pentametilfenilamido)etil)-amina circonio. Alternativamente, el catalizador de metaloceno del sistema catalizador bimodal puede elaborarse a partir de dimetilo o dibencilo de (ciclopentadienil)(1,5-dimetil-indenil)circonio y el catalizador molecular no metaloceno del sistema catalizador bimodal puede ser dibencilo de bis(2-(pentametilfenilamido) )etil)-amina circonio.

En una realización alternativa del catalizador de metaloceno del sistema catalizador bimodal puede ser uno cualquiera de los siguientes catalizadores de metaloceno: (pentametilciclopentadienil)(propilciclopentadienil)MX<sub>2</sub>, (tetrametilciclopentadienil)(butilciclopentadienil)MX<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si(indenil)MX<sub>2</sub> con puente; (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si(4,5,6,7-tetrahidroindenil)MX<sub>2</sub> con puente; (propilciclopentadienil)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>; (1-metil-3-butil-ciclopentadienil)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>, en donde cada M es independientemente circonio (Zr) o hafnio (Hf); y en donde cada X se selecciona independientemente entre F, Cl, Br, I, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, bencilo, -CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, un alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), y un alquenilo (C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>)

Sin estar limitado por ninguna teoría, se cree que el dibencilo de bis(2-(pentametilfenilamido)etil)-amina circonio es efectivo para elaborar el componente HMW de la composición del homopolímero de polietileno bimodal y el metaloceno es independientemente efectivo para elaborar el componente LMW de la composición del homopolímero de polietileno bimodal. La relación molar de los dos catalizadores del sistema catalizador bimodal puede basarse en la relación molar de sus respectivos contenidos de átomos de metal catalizador (M, p. ej., Zr), que pueden calcularse a partir de los pesos de los ingredientes de los mismos o pueden medirse analíticamente.

Los catalizadores del sistema catalizador bimodal pueden disponerse mediante secado por pulverización sobre un material de soporte sólido antes de ponerse en contacto con un activador. El material de soporte sólido puede estar sin calcinar o calcinarse antes de ponerse en contacto con los catalizadores. El material de soporte sólido puede ser una sílice pirogénica hidrófoba (p. ej., una sílice de pirólisis tratada con dimetildiclorosilano). El sistema catalizador bimodal (no soportado o soportado) puede estar en forma de un sólido en forma de partículas de flujo libre en polvo.

Material de soporte. El material de soporte puede ser un material de óxido inorgánico. Los términos “soporte” y “material de soporte” son los mismos que se usan en la presente memoria y se refieren a una sustancia inorgánica porosa o una sustancia orgánica. En algunas realizaciones, los materiales de soporte deseables pueden ser óxidos inorgánicos que incluyen óxidos de los Grupos 2, 3, 4, 5, 13 o 14, alternativamente átomos de los Grupos 13 o 14. Los ejemplos de materiales de soporte de tipo óxido inorgánico son sílice, alúmina, titania, circonia, toria, y mezclas de cualquiera dos o más de tales óxidos inorgánicos. Los ejemplos de tales mezclas son sílice-cromo, sílice-alúmina, y sílice-titania.

Cada uno de los compuestos catalizadores del sistema catalizador bimodal puede ser independiente y no estar soportado, o bien estar soportado sobre un material de soporte, en cuyo caso el sistema catalizador bimodal es un sistema catalizador soportado. Cuando cada compuesto catalizador está soportado, los compuestos catalizadores pueden residir en el mismo material de soporte (p. ej., las mismas partículas), o en diferentes materiales de soporte (p. ej., diferentes partículas). El sistema catalizador bimodal incluye mezclas de compuestos catalizadores sin soporte en forma de suspensión y/o solución. El material de soporte puede ser una sílice (p. ej., sílice de pirólisis), alúmina, una arcilla o talco. La sílice de pirólisis puede ser hidrófila (no tratada), alternativamente hidrófoba (tratada). En algunos aspectos, el soporte es la sílice pirógena hidrófoba, que puede prepararse tratando una sílice pirógena no tratada con un agente de tratamiento, tal como dimetildiclorosilano, un fluido de polidimetilsiloxano o hexametildisilazano. En algunos aspectos, el agente de tratamiento es dimetildiclorosilano.

El catalizador de recorte puede ser uno cualquiera de los catalizadores de metaloceno antes mencionados. Por comodidad de uso, el catalizador de recorte se alimenta al reactor en solución en un disolvente de hidrocarburo (p. ej., aceite mineral o heptano). El disolvente de hidrocarburo puede ser un alcano, o una mezcla de alcanos, en donde cada alcano independientemente tiene de 5 a 20 átomos de carbono, alternativamente de 5 a 12 átomos de carbono, alternativamente de 5 a 10 átomos de carbono. Cada alcano independientemente puede ser acíclico o cíclico. Cada alcano acíclico independientemente puede ser de cadena lineal o de cadena ramificada. El alcano acíclico puede ser pentano, 1-metilbutano (isopentano), hexano, 1-metilpentano (isohexano), heptano, 1-metilhexano (isohexano), octano, nonano, decano o una mezcla de dos o más de los mismos. El alcano cíclico puede ser ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano, ciclónonano, ciclodecano, metilciclopentano, metilciclohexano, dimetilciclopentano o una mezcla de dos o más de los mismos.

Para la solubilidad en el disolvente de hidrocarburo, típicamente cada miembro del grupo X del catalizador de recorte es independientemente hidrocarburo (p. ej., bencilo, un alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), o un alqueno (C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>); p. ej., metilo o etilo) o -CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Los grupos X del catalizador de recorte pueden ser diferentes de los grupos X del catalizador de metaloceno del sistema catalizador bimodal. Sin embargo, tras la activación por contacto del mismo con un activador, la especie catalizadora activa resultante de la activación del catalizador de recorte es esencialmente la misma que la especie catalizadora activa resultante de la activación del catalizador de metaloceno del sistema catalizador bimodal. Por ejemplo, el catalizador de metaloceno del sistema catalizador bimodal puede ser dicloruro de (propilciclopentadienil)(tetrametilciclopentadienil)circonio (cada X es Cl), y el catalizador de recorte puede ser dimetilo de (propilciclopentadienil)(tetrametilciclopentadienil)circonio (p. ej., dimetilo en donde X es CH<sub>3</sub>). En otro ejemplo, el catalizador de metaloceno del sistema catalizador bimodal puede ser dicloruro de bis(n-butilciclopentadienil)circonio (cada X es Cl), y el catalizador de recorte puede ser dialquilo de bis(n-butilciclopentadienil)circonio (p. ej., dimetilo en donde X es CH<sub>3</sub>). Tras la activación mediante tratamiento del mismo con un activador o cocatalizador adecuado, tanto el dicloruro de bis(n-butilciclopentadienil)circonio como el dimetilo de bis(n-butilciclopentadienil)circonio producen de manera efectiva la misma especie catalizadora activada.

Activador. Cada catalizador del sistema catalizador bimodal se activa poniéndolo en contacto con el primer activador. El catalizador de recorte se activa poniéndolo en contacto con el sistema catalizador bimodal que contiene el primer activador, alternativamente por separado poniéndolo en contacto con el segundo activador. Pueden usarse activadores adicionales. Cualquier activador puede ser el mismo o diferente como otro e independientemente puede ser un ácido de Lewis, un activador iónico no coordinante o un activador ionizante, o una base de Lewis, un alquilaluminio, o un alquilaluminóxano (alquilaluminoxano). El alquilaluminio puede ser un trialquilaluminio, un haluro de alquilaluminio o un alcóxido de alquilaluminio (etóxido de dietilaluminio). El trialquilaluminio puede ser trimetilaluminio, trietilaluminio ("TEAL"), tripropilaluminio, o tris(2-metilpropil)aluminio. El haluro de alquilaluminio puede ser cloruro de dietilaluminio. El alcóxido de alquilaluminio puede ser etóxido de dietilaluminio. El alquilaluminóxano puede ser un metilaluminóxano (MAO), etilaluminóxano, 2-metilpropil-aluminóxano, o un metilaluminóxano modificado (MMAO). Cada alquilo del alquilaluminio o alquilaluminóxano puede ser independientemente un alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>), alternativamente un alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), alternativamente un alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>). La relación molar del metal del activador (Al) al metal de un compuesto catalizador particular (metal catalizador, p. ej., Zr) puede ser de 1000:1 a 0,5:1, alternativamente de 300:1 a 1:1, alternativamente de 150:1 a 1:1. Los activadores adecuados están disponibles comercialmente.

Una vez que el primer activador y el dibencilo de (bis(2-(pentametilfenilamido)etil)-amina circonio y metaloceno (p. ej., dicloruro de (propilciclopentadienil)(tetrametilciclopentadienil)circonio o dihaluro de bis(butilciclopentadienil)circonio)) del sistema catalizador bimodal se ponen en contacto entre sí, los catalizadores del sistema catalizador bimodal se activan y puede elaborarse una primera especie activadora *in situ*. Una vez que el segundo activador y el catalizador de recorte (un dialquilo de (propilciclopentadienil)(tetrametilciclopentadienil)circonio o dialquilo de bis(butilciclopentadienil)circonio) se ponen en contacto entre sí, el catalizador de recorte se activa y puede elaborarse una segunda especie activadora *in situ*. La especie activador puede tener una estructura o composición diferente a la del activador del que se deriva y puede ser un subproducto de la activación del catalizador o un derivado del subproducto. La especie activadora correspondiente puede ser un derivado de ácido de Lewis, activador iónico no coordinante, activador ionizante, base de Lewis, alquilaluminio o alquilaluminóxano, respectivamente. Un ejemplo del derivado del subproducto es una especie metilaluminóxano que se forma desvolatilizándose durante el secado por pulverización de un sistema catalizador bimodal elaborado con metilaluminóxano.

Cada etapa de contacto entre el activador y el catalizador de forma independiente puede realizarse ya sea (a) en un recipiente separado fuera del reactor GPP (p. ej., fuera del reactor FB-GPP), (b) en una línea de alimentación al reactor GPP, y/o (c) dentro del reactor GPP (*in situ*). En la opción (a) el sistema catalizador bimodal, una vez que sus catalizadores están activados, puede alimentarse al reactor de GPP como un polvo seco, alternativamente como una suspensión en un disolvente aprótico (hidrocarburo) no polar. En la opción (c) el sistema catalizador bimodal puede alimentarse al reactor antes de la activación a través de una primera línea de alimentación, el primer activador puede alimentarse al reactor a través de una segunda línea de alimentación, el catalizador de recorte puede alimentarse al reactor a través de una tercera línea de alimentación, y el segundo activador puede alimentarse al reactor a través de una cuarta línea de alimentación. Dos cualesquiera de la primera a la cuarta líneas de alimentación pueden ser iguales o diferentes. El activador puede introducirse en el reactor en "modo

húmedo” en forma de solución de este en un líquido inerte tal como aceite mineral o tolueno, en modo suspensión acuosa como una suspensión, o en modo seco como un polvo. Cada etapa de contacto puede realizarse en recipientes, líneas de alimentación, o reactores separados en el mismo momento o en momentos diferentes, o en el mismo recipiente, línea de alimentación, o reactor en momentos diferentes, para proporcionar por separado el sistema catalizador bimodal y el catalizador de recorte. Alternativamente, las etapas de contacto pueden realizarse en el mismo recipiente, línea de alimentación, o reactor al mismo tiempo para dar una mezcla del sistema catalizador bimodal y catalizador de recorte *in situ*.

La película puede estar no estampada o estampada. La película puede adaptarse para usos específicos ajustando el espesor de la película, combinándola con otras películas o aditivos, o no. La película puede ser una película monocapa. La película tiene un espesor de 0,0051 a 0,051 mm (0,200 mil a 2 mil), alternativamente de 0,0077 mm a 0,051 mm (0,300 mil a 2 mil), alternativamente de 0,0077 mm a 0,0254 mm (0,300 mil a 1,00 mil), alternativamente de 0,0077 mm a 0,0203 mm (0,300 mil a 0,80 mil), alternativamente de 0,0077 mm a 0,0152 mm (0,300 mil a 0,6 mil).

La película puede elaborarse usando cualquier método de extrusión o coextrusión, incluidos métodos de película soplada, tensada, y fundida. La película de polietileno puede elaborarse usando cualquier máquina de línea de película soplada configurada para elaborar películas de polietileno. La máquina puede configurarse con una tolva de alimentación en comunicación fluida con una extrusora en comunicación de calentamiento con un dispositivo de calentamiento capaz de calentar un polietileno en la extrusora a una temperatura de hasta 500 °C (p. ej., 430 °C), y en donde el extrusor está en comunicación fluida con un troquel que tiene un diámetro interior de 10,2 a 20,3 centímetros (4 a 8 pulgadas) y un separación de troquel fijo (p. ej., 1,0 a 1,5 mm de separación (39 a 59 mil)), una relación de soplado de 3:1 a 5:1 y una altura del cuello del tallo (NH, por sus siglas en inglés) a diámetro del troquel de 8:1 a 9:1. La etapa (a) se puede realizar en la tolva de alimentación.

La película puede estar sin orientar, orientada uniaxialmente, u orientada biaxialmente. La película uniaxialmente puede orientarse en la dirección de extrusión (dirección de la máquina o MD), alternativamente en la dirección transversal a la dirección de extrusión (dirección transversal o TD). La película orientada biaxialmente puede orientarse tanto en MD como en TD estirando o tirando de la MD, simultáneamente o estirando y tirando después de la TD.

La película puede tener una o más propiedades mejoradas tales como estabilidad de burbuja (aumentada) potenciada, rendimiento de desgarro MD y/o TD Elmendorf (aumentado) potenciado, resistencia a la tracción MD (aumentada) potenciada y/o resistencia a la tracción TD (aumentada) potenciada, resistencia a la tracción MD (aumentada) potenciada y/o resistencia a la tracción TD (aumentada) potenciada, desempeño del impacto del dardo, o una combinación de dos o más de los mismos.

La película puede constituir una capa de una película o laminado multicapa.

La película (soplada) puede contener opcionalmente cero, uno o más aditivos de película. El “aditivo de película” es un compuesto o material distinto de un polímero de poliolefina que imparte una o más propiedades a, y/o potencia una o más propiedades de la película soplada. Los ejemplos de aditivos de película son agentes antimicrobianos, antioxidantes, neutralizadores de catalizadores (de catalizadores de sitio único), colorantes, y estabilizadores de luz. El o los aditivos de película, cuando están presentes, pueden premezclarse con la composición del homopolímero de polietileno bimodal antes de la etapa de fusión en el método de elaboración de la película soplada. Alternativamente, el o los aditivos de película pueden añadirse a la fusión de la composición del homopolímero de polietileno bimodal durante o después de la etapa de fusión y antes de la etapa de extrusión en el método de elaboración de la película soplada. Cuando se usan dos o más aditivos de película, pueden premezclarse uno o más aditivos de película con la composición del homopolímero de polietileno bimodal antes de la etapa de fusión en el método de elaboración de la película soplada y pueden añadirse uno o más aditivos de película a la fusión de la composición del homopolímero de polietileno bimodal durante o después de la etapa de fusión y antes de la etapa de extrusión en el método de elaboración de la película soplada. La película soplada puede consistir esencialmente en la composición del homopolímero de polietileno bimodal, al menos un antioxidante, y al menos un neutralizador de catalizador.

La película de polietileno es útil para elaborar recipientes y envolturas que tengan una resistencia a la perforación potenciada. Los ejemplos de dichos recipientes son bolsas tales como bolsas de hielo y bolsas de comestibles. Los ejemplos de dichas envolturas son películas estirables, envolturas para carne y envolturas para alimentos.

La composición del homopolímero de polietileno bimodal también es útil en una diversidad de aplicaciones no relacionadas con películas, incluyendo partes de vehículos.

Activador. Una sustancia, distinta del catalizador o uno de los sustratos, que aumenta la velocidad de una reacción catalizada sin consumirse a sí misma. Típicamente, el activador contiene aluminio y/o boro.

65

Los grupos alquilo se nombran usando la nomenclatura IUPAC. Por ejemplo, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, y hexilo significan compuestos de fórmula  $-(CH_2)_nCH_3$ , en donde el subíndice  $n$  es 0, 1, 2, 3, 4, o 5, respectivamente. Los prefijos iso, terc, terciario, normal,  $n$ -, secundario, sec- y similares no se usan excepto entre paréntesis como referencia. Por ejemplo, se usa 1-metil-etilo en lugar de isopropilo, 1,1-dimetil-etilo en lugar de terc-butilo, etc.

5 Bimodal en referencia a una composición de polímeros (p. ej., la composición del homopolímero de polietileno bimodal) significa una composición de polímeros que consiste esencialmente en un componente de mayor peso molecular y un componente de menor peso molecular, cuyos componentes se caracterizan por los dos picos en una gráfica de  $dW/d\text{Log}(MW)$  en el eje y frente a  $\text{Log}(MW)$  en el eje x para dar un cromatograma de cromatografía de permeación en gel (GPC, por sus siglas en inglés), en donde  $\text{Log}(MW)$  y  $dW/d\text{Log}(MW)$  son como se definen en la presente memoria y se miden mediante el método e prueba de cromatografía de permeación en gel (GPC, por sus siglas en inglés).

15 Bimodal, cuando se refiere a un sistema catalizador (p. ej., el sistema catalizador bimodal) significa un sistema de catalizador que contiene dos catalizadores diferentes para catalizar un mismo proceso de polimerización (p. ej., polimerización de olefinas) y producir una composición polimérica bimodal. Dos catalizadores son diferentes si se diferencian entre sí en al menos una de las siguientes características: (a) sus metales catalíticos son diferentes (Ti contra Zr, Zr contra Hf, Ti contra Hf; metales no activadores tales como Al); (b) un catalizador tiene un ligando funcional unido covalentemente a su metal catalítico y el otro catalizador está exento de ligandos funcionales unidos a su metal catalítico; (c) ambos catalizadores tienen ligandos funcionales unidos covalentemente a su metal catalítico y las estructuras de al menos uno de los ligandos funcionales de uno de los catalizadores son diferentes de la estructura de cada uno de los uno o más ligandos funcionales del otro catalizador (p. ej., ciclopentadienilo contra propilciclopentadienilo o butilciclopentadienilo contra bis[(pentametilfenilamido)etil]amina); y (d) para catalizadores dispuestos sobre un material de soporte, las composiciones de los materiales de soporte son diferentes. Los ligandos funcionales no incluyen los grupos salientes X o  $R^1$  como se definen en la presente memoria. Un sistema catalizador bimodal puede estar soportado o no soportado sobre un material de soporte. Pueden disponerse los dos catalizadores de un sistema catalizador bimodal sobre el mismo material de soporte, ya sea sobre las mismas partículas del mismo material de soporte o cada uno sobre partículas diferentes del mismo material de soporte. El mismo catalizador en términos de metal catalítico y ligandos, en donde una porción del mismo está dispuesta sobre un material de soporte y una porción diferente del mismo está disuelta en un disolvente inerte, las diferentes porciones no constituyen por sí mismas un sistema de catalizador bimodal.

1-buteno. Un monómero polimerizable de fórmula  $H_2C=C(H)CH_2CH_3$ .

35 Sistema de catalizador. Una combinación de un catalizador activado *per se* y un material complementario tal como un compuesto modificador para atenuar la reactividad del catalizador, un material de soporte sobre el que se dispone el catalizador, un material portador en el que se dispone el catalizador, o una combinación de dos cualesquiera o más de los mismos, o un producto de reacción de una reacción de los mismos.

40 Seco. Generalmente, un contenido de humedad de 0 a menos de 5 partes por millón según las partes totales en peso. Los materiales introducidos al reactor o reactores durante una reacción de polimerización están secos.

Etileno. Un monómero polimerizable de fórmula  $H_2C=CH_2$ .

45 Alimentación. Cantidad de reactivo que se “alimenta” a un reactor. En la operación de polimerización continua, cada alimentación puede ser independientemente continua o intermitente. Las cantidades o “alimentaciones” pueden medirse, p. ej., por dosificación, para controlar en un momento dado las cantidades y las cantidades relativas de los diversos reactivos y reactivos en el reactor.

50 Línea de alimentación. Una estructura de tubería o conducto para transportar una alimentación.

Película: un artículo restringido en una dimensión. La dimensión restringida puede denominarse espesor de la película, y el espesor (variación de calibre) es sustancialmente uniforme en la misma. Las propiedades de una película reivindicada se miden en películas monocapa de 13(12,7) micrómetros de espesor.

55 1-hexeno. Un monómero polimerizable de fórmula  $H_2C=C(H)CH_2CH_2CH_2CH_3$ .

60 Inerte. Generalmente, no es reactivo (apreciable) o no interfiere (apreciablemente) en la reacción de polimerización de la invención. El término “inerte” como se aplica al gas de purga o a la alimentación de etileno, significa un contenido de gas oxígeno ( $O_2$ ) de 0 a menos de 5 partes por millón basado en partes totales en peso del gas de purga o de la alimentación de etileno.

65 El enfriamiento interno de la burbuja o IBC es un aspecto del soplado de la película realizado mediante el uso activo del equipo de IBC auxiliar, de propósito especial, tal como el de la patente núm. US 2002/0150648 A1 de R. E. Cree.

Los descriptores más altos y más bajos en los componentes HMW y LMW significan que el peso molecular promedio en peso del componente HMW ( $M_{wH}$ ) es mayor que el peso molecular promedio en peso del componente LMW ( $M_{wL}$ ).

5 Catalizador metaloceno. Material homogéneo o heterogéneo que contiene un complejo de ligando de ciclopentadienilo-metal y potencia las velocidades de reacción de polimerización de olefinas. Sustancialmente único sitio o sitio dual. Cada metal es un metal de transición Ti, Zr o Hf. Cada ligando de ciclopentadienilo independientemente es un grupo ciclopentadienilo no sustituido o un grupo ciclopentadienilo sustituido con hidrocarbilo. El catalizador metaloceno tiene dos ligandos de ciclopentadienilo, y al menos uno, alternativamente  
10 ambos ligandos de ciclopentadienilo, independientemente es un grupo de ciclopentadienilo sustituido con hidrocarbilo. Cada grupo ciclopentadienilo sustituido con hidrocarbilo puede tener independientemente 1, 2, 3, 4 o 5 sustituyentes hidrocarbilo. Cada sustituyente hidrocarbilo puede ser independientemente un alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>). Se pueden unir dos o más sustituyentes para formar un sustituyente divalente, que con los átomos de carbono del grupo ciclopentadienilo puede formar un anillo.

15 Hidrógeno molecular. Un compuesto de fórmula H<sub>2</sub>.

Gas oxígeno. Una forma gaseosa de compuesto de fórmula O<sub>2</sub>.

20 Catalizador de sitio único. Un complejo de ligando orgánico-metal útil para mejorar las velocidades de polimerización de monómeros de olefina y que tiene como máximo dos sitios de unión discretos en el metal disponibles para la coordinación con una molécula de monómero de olefina antes de la inserción en una cadena de polímeros en propagación.

25 Catalizador no metaloceno de sitio único. Un material homogéneo o heterogéneo, sustancialmente de sitio único o de sitio dual que está libre de un ligando de ciclopentadienilo sustituido o no sustituido, pero que en su lugar tiene uno o más ligandos funcionales tales como ligandos que contienen átomos de nitrógeno.

30 Catalizadores de Ziegler-Natta. Materiales heterogéneos que potencian las velocidades de reacción de polimerización de olefinas y se preparan poniendo en contacto compuestos de titanio inorgánicos, tales como haluros de titanio soportados sobre un soporte de cloruro de magnesio, con un activador.

En el presente documento, cualquier compuesto, composición, formulación, mezcla o producto puede estar libre de uno cualquiera de los elementos químicos seleccionados del grupo que consiste en: H, Li, Be, B, C, N, O, F, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Cs, Ba, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, lantanoides y actinoides; con la condición de que no se excluyan cualesquiera elementos químicos requeridos (p. ej., C y H requeridos por una poliolefina; o C, H y O requeridos por un alcohol).

40 Precede alternativamente a una realización distinta. ASTM significa la organización de patrones, ASTM International, West Conshohocken, Pensilvania, EE. UU. Todos los ejemplos comparativos se utilizan solo con fines ilustrativos y no constituyen el estado de la técnica. Libre de o carece, significa una ausencia completa de; alternativamente no detectable. IUPAC es la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (Secretariado de IUPAC, Research Triangle Park, Carolina del Norte, EE. UU.). "Puede" confiere una elección permitida, no un imperativo. "Operativos" significa funcionalmente capaces o eficaces. "Opcional(mente)" significa que está ausente (o excluido), alternativamente está presente (o incluido). Las propiedades pueden medirse mediante el uso de métodos y condiciones de ensayo estándar. Los intervalos incluyen puntos finales, subintervalos y valores enteros y/o fraccionarios incluidos en los mismos, excepto un intervalo de números enteros, que no incluye valores fraccionarios. Temperatura ambiente: 23 °C. ± 1 °C.

## 50 Ejemplos

Método de ensayo de desconvolución: Se ajusta un cromatograma GPC de un polietileno bimodal en una fracción de componente de alto peso molecular (HMW) y una fracción de componente de bajo peso molecular (LMW) usando una distribución de Flory que se amplía con una función de distribución normal como sigue. Para el eje Log M, se establece 501 índices de Log(M) equiespaciados, separados en 0,01, de Log(M) 2 y Log(M) 7, cuyo intervalo representa un peso molecular de 100 a 10.000.000 gramos por mol. Log es la función logarítmica en la base 10. En cualquier Log(M) dado, la población de la distribución de Flory está en forma de la siguiente ecuación:  $dW_f =$   
60  $(\frac{2}{M_w})^3 (\frac{M_w}{0,868588961964}) M^2 e^{-2M/M_w}$ , en donde  $M_w$  es el peso molecular promedio en peso de la distribución de Flory; M es el punto de peso molecular del eje x específico ( $10^{\wedge}[\text{Log}(M)]$ ); y  $dW_f$  es una distribución de fracción en peso de la población de la distribución de Flory. Se amplía la fracción de peso de la distribución de Flory,  $dW_f$ , en cada índice log(M) equiespaciado en 0,01 según una función de distribución normal, de ancho expresado en Log(M),  $\sigma$ ,

65 y el índice M actual expresado como Log(M),  $\mu$ .  $f(\text{Log}M, \mu, \sigma) = \frac{e^{-\frac{(\text{Log}M - \mu)^2}{2\sigma^2}}}{\sigma\sqrt{2\pi}}$ . Antes y después de aplicar la función de dispersión, el área de la distribución ( $dW_f/d\text{Log}M$ ) en función del Log(M) se normaliza a 1. Se expresan dos

distribuciones de fracciones en peso,  $dW_{f-HMW}$  y  $dW_{f-LMW}$ , para la fracción de componente de copolímero de HMW y la fracción de componente de copolímero de LMW, respectivamente, con dos únicos valores objetivo de  $M_w$ ,  $M_{w-HMW}$  y  $M_{w-LMW}$ , respectivamente, y con composiciones de componente globales  $A_{HMW}$  y  $A_{LMW}$ , respectivamente. Ambas distribuciones se ampliaron con anchos independientes, (es decir,  $\sigma_{HMW}$  y  $\sigma_{LMW}$ , respectivamente). Las dos distribuciones se sumaron de la siguiente manera:  $dW_f = A_{HMW} dW_{f-HMW} + A_{LMW} dW_{f-LMW}$ , en donde  $A_{HMW} + A_{LMW} = 1$ . Se interpola el resultado de la fracción de peso de la distribución del peso molecular de la GPC (GPC convencional) medida a lo largo de los 501 índices log M usando un polímero de 2.º orden. Se usa Microsoft Excel™ 2010 Solver para minimizar la suma de cuadrados de los residuos para el intervalo de 501 índices LogM equiespaciados entre la distribución de peso molecular determinada cromatográficamente interpolada y los tres componentes de distribución de Flory ampliados ( $\sigma_{HMW}$  y  $\sigma_{LMW}$ ), ponderados con sus respectivas composiciones de componente,  $A_{HMW}$  y  $A_{LMW}$ . Los valores de partida de iteración para los componentes son los siguientes: Componente 1:  $M_w = 30.000$ ,  $\sigma = 0,300$ , y  $A = 0,500$ ; y componente 2:  $M_w = 250.000$ ,  $\sigma = 0,300$ , y  $A = 0,500$ . Los límites para los componentes  $\sigma_{HMW}$  y  $\sigma_{LMW}$  se restringen de tal modo que  $\sigma > 0,001$ , produciendo  $M_w/M_n$  de aproximadamente 2,00 y  $\sigma < 0,500$ . La composición, A, se restringe entre 0,000 y 1,000. El  $M_w$  se restringe entre 2500 y 2.000.000. Se usa el motor "GRG Nonlinear" en Excel Solver™ y se establece la precisión en 0,00001 y la convergencia en 0,0001. Se obtienen las soluciones después de la convergencia (en todos los casos mostrados, la solución convergió en 60 iteraciones).

La densidad se mide según la norma ASTM D792-13, *Métodos de ensayo estándar para determinar la densidad y la gravedad específica (densidad relativa) de los plásticos por desplazamiento*, Método B (para someter a ensayo plásticos sólidos en líquidos distintos del agua, p. ej., en 2-propanol líquido). Se presentan los resultados en unidades de gramos por centímetro cúbico ( $g/cm^3$ ).

Método de ensayo de cromatografía de permeación en gel (GPC): Se usa un cromatógrafo GPC de alta temperatura PolymerChar GPC-IR (Valencia, España) equipado con un detector de infrarrojos IR5 interno I (IR5). Se ajustan las temperaturas del compartimento de horno del automuestreador a 160 °C y el compartimento de columna a 150 °C. Se usa un conjunto de 4 columnas de lecho mixto lineales de 20 micras y 30 cm "Mixed A" de Agilent. el disolvente es 1,2,4 triclorobenceno (TCB) que contiene 200 ppm en peso de hidroxitolueno butilado (BHT) rociado con nitrógeno. El volumen de inyección es de 200 microlitros. Se ajusta el índice de flujo a 1,0 mililitros/minuto. Se calibra el conjunto de columnas con al menos 20 patrones de poliestireno (PS) de distribución de peso molecular estrecha (Agilent Technologies) dispuestos en seis mezclas "cóctel" con aproximadamente una década de separación entre los pesos moleculares individuales con pesos moleculares que varían de 580 a 8.400.000 en cada vial. Se convierten los pesos moleculares máximos de patrones de PS en pesos moleculares de polietileno usando el método descrito en Williams and Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968) donde  $MPE = MPS \times Q$  (donde Q varía entre 0,39 y 0,44 para corregir el ensanchamiento de banda de columna) basado en un estándar de peso molecular de polietileno del homopolímero lineal de aproximadamente 120.000 y una polidispersidad de aproximadamente 3, que se mide independientemente por dispersión de luz para determinar el peso molecular absoluto. Se preparan muestras de solución a 2 mg/ml en disolvente TCB a 160 °C mezclando durante 2 horas. Se calcula el peso molecular promedio en número ( $M_n$  o  $M_{n(GPC)}$ ), el peso molecular promedio en peso ( $M_w$  o  $M_{w(GPC)}$ ) y el peso molecular promedio z ( $M_z$  o  $M_{z(GPC)}$ ) basados en los resultados de GPC usando el detector IR5 interno (canal de medición) con el software PolymerChar GPCOne™.

Método de ensayo del índice de fusión con carga pesada (HLMI)  $I_{21,6}$ : se usa la norma ASTM D1238-13, *Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Platometer*, usando las condiciones de 190 °C/21,6 kilogramos (kg). Se presentan los resultados en unidades de gramos eluidos por 10 minutos ( $g/10 \text{ min}$ ).

Método de ensayo del índice de fusión ("I<sub>2</sub>") Método de ensayo: para el (co)polímero basado en etileno se mide según la norma ASTM D1238-13, usando las condiciones de 190 °C/2,16 kg, conocida anteriormente como "Condición E".

Relación de flujo de fusión MFR2: Método de ensayo ("I<sub>21</sub>/I<sub>2</sub>") se calcula dividiendo el valor del método de ensayo HLMI  $I_{21}$  del método de ensayo entre el valor del método de ensayo del índice de fusión  $I_2$ .

Para las mediciones de propiedad, las muestras se preparan en muestras de ensayo, placas o láminas según la norma ASTM D4703-10, *Prácticas estándar para el moldeo por compresión de materiales termoplásticos en especímenes de ensayo, placas o láminas*.

Método de ensayo de velocidad de transmisión de gas oxígeno (OGTR): medido con un instrumento Mocon Ox-Tran según ASTM D3985-17 (*Standard Test Method for Oxygen Gas Transmission Rate Through Plastic Film and Sheeting Using a Coulometric Sensor*) a 23 °C, 90 % de humedad relativa, sobre una película que tiene un espesor de aproximadamente 25,4 micrómetros ( $\mu\text{m}$ ).

Método de acondicionamiento de la película de ensayo: Antes de la prueba, la película se acondicionó durante al menos 40 horas a 23 °C  $\pm$  2 °C y 50 %  $\pm$  10 % de humedad relativa.

Método de ensayo de velocidad de transmisión de vapor de agua (WVTR): medido con un instrumento Mocon W3/33 según ASTM F1249-06 ( *Standard Test Method for Water Vapor Transmission Rate Through Plastic Film and Sheeting Using a Modulated Infrared Sensor*) a 37,8 °C, 90 % de humedad relativa, sobre una película que tiene un espesor de aproximadamente 25,4 micrómetros (µm).

Materiales usados en los ejemplos

Antioxidantes: 1. 3-(3,5-di(1',1'-dimetiletil)-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo; obtenido como IRGANOX 1076 de BASF. 2. Tris(2,4-di(1',1'-dimetiletil)-fenil)fosfito. Obtenido como IRGAFOS 168 de BASF.

Neutralizador 1 de catalizador Estearato cálcico.

Sistema catalizador bimodal 1 (BCS1): el sistema catalizador BMC-300 PRODIGY™. Disponible en Univation Technologies LLC, Houston, Texas, EE. UU.

Sistema de catalizador bimodal 2 (BCS2): el catalizador de metaloceno es dimetilo de (ciclopentadienil)(4,7-dimetilindenil)circonio y el catalizador molecular no metaloceno es dibencilo bis(2-(pentametilfenilamido)etil)-amina circonio.

Catalizador de recorte 1 (TC1): una solución diluida de dimetilo de bis(butilciclopentadienil)circonio dimetilo en una mezcla de alcanos, en donde la solución diluida se elabora añadiendo isopentano a una solución UT-TR-300 obtenida de Univation Technologies LLC, Houston, Texas, EE. UU.

Catalizador de recorte 2 (TC2) una solución de dimetilo de (ciclopentadienil)(4,7-dimetilindenil)circonio disuelto en una mezcla de alcanos.

Comonomero: ninguno.

Etileno ("C<sub>2</sub>"): Véase más adelante para la presión parcial de C<sub>2</sub>.

Hidrógeno molecular gaseoso ("H<sub>2</sub>"): Véase más adelante para la relación molar del gas H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>.

Ejemplo comparativo 1 (CE1): un homopolímero de polietileno de alta densidad unimodal que tiene una densidad de 0,961 g/cm<sup>3</sup> y un índice de fusión (I<sub>2</sub>) de 0,81 g/10 min. Obtenida como resina UNIVAL DMDA-6400 NT 7 de The Dow Chemical Company.

Ejemplos de la invención 1 a 4 (IE1 a IE4): procedimiento de polimerización: Las pruebas comenzaron con el sistema catalizador bimodal 2 (IE1) o el sistema catalizador bimodal 1 (IE2 a IE4) según el Reactor piloto y el método descrito anteriormente para dar en diferentes partes, como se describe a continuación, diferentes realizaciones de la composición del homopolímero de polietileno bimodal como resinas granulares y tener propiedades objetivo informadas a continuación en la tabla 1 (IE1 a IE4).

Tabla 1: Condiciones de funcionamiento para IE1 a IE4

	IE1	IE2	IE3	IE4
Sistema catalizador bimodal	BCS2	BCS1	BCS1	BCS1
Parte	4X	3aX	5X	5bX
Tipo de reactor	S,CM, PP, FB GPP*	S,CM, PP, FB GPP	S,CM, PP, FB GPP	S,CM, PP, FB GPP
Gas de purgado del reactor	Anhidro N <sub>2</sub>	Anhidro N <sub>2</sub>	Anhidro N <sub>2</sub>	Anhidro N <sub>2</sub>
Temperatura del lecho (°C)	105	105	105	105
Presión Rx (kpa) <sup>^</sup>	2413	2413	2413	2413
Presión parcial de C <sub>2</sub> (kpa)	1516	1516	1516	1516
Relación molar de H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub>	0,008	0,015	0,010	0,010
Relación molar de C <sub>4</sub> /C <sub>2</sub>	0,000	0,000	0,000	0,000
Relación molar de C <sub>6</sub> /C <sub>2</sub>	0,000	0,000	0,000	0,000
Condensación inducida. Agente 1-metilbutano (% molar)	10,2	13,7	15,7	12,7

## ES 2 986 957 T3

	IE1	IE2	IE3	IE4	
5	Velocidad superficial del gas (m/s)	0,66	0,56	0,55	0,56
	Catalizador de recorte	TC2	TC1	TC1	TC1
	Catalizador Zr conc. (% en peso)	0,32	0,47	0,47	0,46
	Catalizador Al conc. (% en peso)	16,0	16,1	16,1	16,8
10	Peso del lecho fluidizado (kg)	45,5	48,2	49,6	50,4
	Velocidad de producción de homopolímeros (kg/hora)	17,9	19,1	22,9	18,8
15	Tiempo de residencia del homopolímero (hora)	2,6	2,5	2,2	2,7
	Nivel de adaptación pos-reactor de O <sub>2</sub> (%) (en el extrusor LCM100)	ninguna	ninguna	ninguna	ninguna
20	* S,CM, PP, FB, GPP: modo único, continuo, planta piloto, polimerización en fase gaseosa en lecho fluidizado. ^Presión Rx (kPa): presión total del reactor en kilopascales.				

25 Procedimiento de formulación y peletización: En una mezcladora de cinta, mezcle la resina granular, tal como se produce en el reactor de fase gaseosa, con 300 ppmw de antioxidante 1, 600 ppmw de antioxidante 2 y 2000 ppmw de catalizador neutralizador 1. Fundir la mezcla en un extrusor de doble tornillo ZSK-40 para obtener una hebra extrudida, y cortar la hebra en pastillas para obtener la formulación en forma de gránulos. Se probaron las propiedades de fusión de las pastillas resultantes de cada resina en la tabla 3.

30 Tabla 3: Propiedades de fusión de CE1 e IE1 a IE4

Prueba	CE1	IE1	IE2	IE3	IE4
35 Nivel de adaptación pos-reactor de O <sub>2</sub> (%) (en extrusor LCM 100)	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno
I <sub>2</sub> (190 °C, 2,16 kg) (g/10 min)	0,81	0,54	1,3	0,93	1,2

40 Como se muestra en la tabla 3, los índices de fusión del HDPE unimodal de CE1 y de la composición del homopolímero de polietileno bimodal de IE1 a IE4 oscilan desde 0,54 g/10 min hasta 1,3 g/10 min, lo que significa que las composiciones son adecuadas para elaborar películas sopladas en líneas de fabricación de películas sopladas convencionales.

Se probaron las propiedades de resina en las resinas granuladas de CE1 y de IE1 a IE4; véase la tabla 4.

45 Tabla 4: Propiedades de la resina de CE1 y de IE1 a IE4

Prueba	CE1	IE1	IE2	IE3	IE4
50 Densidad global de la composición (g/cm <sup>3</sup> )	0,961	0,967	0,963	0,965	0,964
Cantidad de componente HMW (% en peso)	N/A	46,5	61,1	48,2	44,6
Cantidad de componente LMW (% en peso)	N/A	53,5	58,9	51,8	55,4
55 Composición global GPC bimodalidad resuelta mínimo local (Log M)	N/A	4,5	4,35	4,56	4,6
M <sub>n</sub> de la composición global (g/mol)	14,800	3,121	4,211	4,510	4,318
M <sub>w</sub> de la composición global (g/mol)	106,190	160,466	117,216	131,915	124,737
60 Composición global M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> (Đ <sub>M</sub> )	7,2	51,4	27,8	29,2	28,9
M <sub>z</sub> de la composición global (kg/mol)	553	944	588	778	804
M <sub>n-HMW</sub> del componente de HMW (g/mol)	N/A	89,105	50,877	75,838	76,702
65 M <sub>n-HMW</sub> del componente de HMW (g/mol)	N/A	339,300	186,965	262,304	265,957

Prueba	CE1	IE1	IE2	IE3	IE4
$M_{n-LMW}$ del componente de LMW (g/mol)	N/A	1,657	1,644	2,311	2,359
$M_n-LMW$ del componente de LMW (g/mol)	N/A	6,244	5,487	9,300	9,307
Relación $M_{n-HMW}/M_{n-LMW}$	N/A	53,8	30,9	32,8	32,5
Relación $M_{w-HMW}/M_{w-LMW}$	N/A	54,3	34,1	28,2	28,6

En la tabla 4, N/A significa no aplicable. Como se muestra en la tabla 4, las propiedades de la resina del HDPE unimodal de CE1 y de la composición del homopolímero de polietileno bimodal de IE1 a IE4 pueden compararse entre sí. Las composiciones de la invención de IE1 a IE4 contenían cantidades significativas de cada uno de los componentes HMW y LMW con bimodalidad claramente resuelta y tienen una composición  $M_n$  general menor que 4999 g/mol. La composición comparativa de CE1 tenía una composición  $M_n$  total de 14.800 g/mol.

Procedimiento de formación de película: Una máquina de línea de película soplada configurada para elaborar películas de polietileno con una tolva de alimentación en comunicación fluida con un extrusor en comunicación de calentamiento con un dispositivo de calentamiento calentado a una temperatura de 220 °C. El extrusor está en comunicación fluida con un troquel que tiene una separación de troquel fija de 1778 milímetros (70,00 mil), un diámetro de 203 cm (8 pulgadas), y una relación de soplado de 2,5:1. La altura de la línea de escarcha (FLH, por sus siglas en inglés) es de  $58,4 \pm 2,5$  centímetros ( $23 \pm 1$  pulgadas) desde el troquel. Las pastillas de resinas de granulos del HDPE unimodal de CE1 y la composición del homopolímero de polietileno bimodal de IE1 a IE4 se funden por separado a la temperatura de fusión descrita en la presente memoria, y se soplan por separado en películas en la línea de película soplada usando una velocidad de alimentación de la composición fundida, y una velocidad de producción de película, de 91 kg por hora (kg/hora, 200 libras/hora) a una temperatura de fusión de  $202 \text{ °C} \pm 1 \text{ °C}$  y una velocidad de extrusor de 30-45 revoluciones por minuto (rpm). Las propiedades de la velocidad de transmisión de vapor de agua y de la velocidad de transmisión de gas oxígeno se midieron en películas que tenían un espesor de 0,0254 milímetros (mm) = 25 micrómetros ( $\mu\text{m}$ ) y según los métodos de ensayo antes mencionados. Véase la tabla 5.

Tabla 5: Propiedades de la película de CE1 e IE1 a IE4

Prueba	CE1	IE1	IE2	IE3	IE4
Velocidad de transmisión de vapor de agua (WVTR) (gramos * 25,4 micrómetros) / (0,0645 m <sup>2</sup> * día)	0,554	0,381	0,177	0,239	0,252
Reducción de WVTR con respecto a CE1 (%)	N/A	31,2	68,1	56,9	54,5
Velocidad de transmisión de gas oxígeno (OGTR) (centímetros cúbicos * 25,4 micrómetros) / (0,0645 m <sup>2</sup> * día)	256	161	97,0	126	212
Reducción de OGTR con respecto a CE1 (%)	N/A	37,2	62,2	50,8	17,2

N/A significa no aplicable. Como se muestra en la tabla 5, las propiedades de películas de las películas sopladas del HDPE unimodal de CE1 y de la composición del homopolímero de polietileno bimodal de IE1 a IE4 son comparables entre sí. Las películas hechas a partir de las composiciones de la invención de IE1 a IE4 tienen WVTR y OGTR que son significativamente menores que las WVTR y OGTR de la película hecha a partir de la composición comparativa de CE1. Esto indica que las películas de las composiciones de la invención de IE1 a IE4 proporcionan barreras mejoradas de (inhibición aumentada de la transmisión de) vapor de agua y oxígeno gas.

## REIVINDICACIONES

1. Una composición del homopolímero de polietileno bimodal que consiste esencialmente en un componente del homopolímero de polietileno de mayor peso molecular (componente HMW) y un componente del homopolímero de polietileno de menor peso molecular (componente LMW); en donde la composición tiene una densidad de 0,961 a 0,980 gramos por centímetro cúbico ( $\text{g/cm}^3$ ); un índice de fusión ( $I_2$ ) de 0,2 a 2,0 gramos por 10 minutos ( $\text{g/10 min}$ ); una cromatografía de permeación en gel (GPC) resolvió la bimodalidad de  $\text{Log}(M)$  4,01 a  $\text{Log}(M)$  4,99; una cantidad del componente HMW de 30 a 70 por ciento en peso (% en peso) basado en el peso combinado de los componentes HMW y LMW; y un peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) de 3000 a 4990 gramos por mol ( $\text{g/mol}$ ).
2. La composición de la reivindicación 1, en donde la composición tiene una densidad de desde 0,961 hasta 0,974  $\text{g/cm}^3$ . un índice de fusión ( $I_2$ ) de 0,25 a 1,6  $\text{g/10 min}$ ; una bimodalidad resuelta por GPC de  $\text{Log}(M)$  4,21 a  $\text{Log}(M)$  4,75; una cantidad del componente HMW de 30 a 60 por ciento en peso basado en el peso combinado de los componentes HMW y LMW; y un  $M_n$  de 3060 a 4790  $\text{g/mol}$ .
3. La composición de la reivindicación 1 o 2, en donde la composición tiene una cualquiera de las propiedades (i) a (iv): (i) una relación de flujo de fusión ( $I_2/I_1$ ), de 45 a 100; (ii) un peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) de 101.000 a 180.000  $\text{g/mol}$ ; (iii) una distribución de pesos moleculares ( $M_w/M_n$ ) de 21 a 59; y (iv) un peso molecular promedio z ( $M_z$ ) de 501.000 a 999.000  $\text{g/mol}$ .
4. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en donde el componente de HMW bimodal tiene una cualquiera de las propiedades (i) a (iii): (i) un  $M_n$  de 45.000 a 99.000  $\text{g/mol}$ ; (ii) un  $M_w$  de 160.000 a 390.000  $\text{g/mol}$ ; y (iii) tanto (i) como (ii). o en donde el componente LMW tiene una cualquiera de las propiedades (iv) a (vi): (iv) un  $M_n$  de 1500 a 2400  $\text{g/mol}$ ; (v) un  $M_w$  de 5000 a 10.000  $\text{g/mol}$ ; y (vi) tanto (iv) como (v);
5. Un método para elaborar la composición del homopolímero de polietileno bimodal de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, consistiendo el método esencialmente en poner en contacto etileno con un sistema catalizador bimodal en presencia de hidrógeno molecular ( $\text{H}_2$ ) en una relación molar de hidrógeno a etileno ( $\text{H}_2/\text{C}_2$ ) de 0,005. a 0,025 en un reactor de polimerización en fase gaseosa único que contiene un lecho flotante de resina a una temperatura de 90 ° a 105 °C; en donde el contacto del etileno con el sistema catalizador bimodal se realiza en ausencia de un comonomero de olefina ( $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ ); y en donde el sistema catalizador bimodal consiste esencialmente en un catalizador no metaloceno sustancialmente de sitio único, opcionalmente dispuesto sobre un material de soporte, y un catalizador de metaloceno, opcionalmente dispuesto sobre un material de soporte; elaborando de este modo simultáneamente los componentes de HMW y LMW para elaborar la composición del homopolímero de polietileno bimodal.
6. Una formulación que consiste esencialmente en la composición del homopolímero de polietileno bimodal de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 y al menos un aditivo.
7. Un artículo fabricado que consiste esencialmente en una forma conformada de la formulación de la reivindicación 6.
8. Un método para elaborar un artículo fabricado, consistiendo el método esencialmente en dar forma a una fusión de la formulación de la reivindicación 6 y después enfriar la fusión moldeada para elaborar un artículo fabricado que consiste esencialmente en una forma conformada de la formulación.
9. Una película extrudida elaborada extruyendo una fusión de la formulación de la reivindicación 6 en un proceso de extrusión de película para dar una película sólida que consiste esencialmente en la formulación restringida en una dimensión.
10. Un método para elaborar una película extrudida, consistiendo esencialmente el método en extrudir una fusión de la formulación de la reivindicación 6 en un proceso de extrusión de película para dar una película sólida que consiste esencialmente en la formulación restringida en una dimensión.
11. Un método para proteger un material sensible a la humedad y/o sensible al oxígeno que necesita tal protección, comprendiendo el método sellar herméticamente el material sensible a la humedad y/o sensible al oxígeno dentro de un paquete que consiste esencialmente en la película extrudida de la reivindicación 9 para dar un paquete sellado, protegiendo de este modo el material sensible a la humedad y/o sensible al oxígeno del agua y/o del gas oxígeno que está ubicado fuera del paquete sellado.
12. Un paquete sellado que consiste esencialmente en la película extrudida de la reivindicación 9 y el material sensible a la humedad y/o sensible al oxígeno que está dispuesto dentro del paquete sellado, que está sellado herméticamente por la película extrudida.