

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 014 532**

51 Int. Cl.:

C08F 210/16 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.03.2021** **PCT/US2021/023859**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.10.2021** **WO21202190**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.03.2021** **E 21720067 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.11.2024** **EP 4126996**

54 Título: **Sistema de doble catalizador para producir copolímeros de LLDPE y MDPE con ramificación de cadena larga para aplicaciones en películas**

30 Prioridad:

01.04.2020 US 202016837009

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

23.04.2025

73 Titular/es:

CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP
(100.00%)

10001 Six Pines Drive
The Woodlands, Texas 77380, US

72 Inventor/es:

DING, ERRUN;
TSO, CHUNG CHING;
SUKHADIA, ASHISH M.;
MCDANIEL, MAX P.;
YU, YOU LU;
MUNINGER, RANDALL S.;
OSBORN, AARON M. y
WITTNER, CHRISTOPHER E.

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 3 014 532 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

Sistema de doble catalizador para producir copolímeros de LLDPE y MDPE con ramificación de cadena larga para aplicaciones en películas

5

Antecedentes de la invención

Las poliolefinas como el polietileno de alta densidad (HDPE) homopolímero y copolímero y el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) copolímero pueden producirse usando diversas combinaciones de sistemas catalizadores y procesos de polimerización. Los sistemas catalizadores basados en Ziegler-Natta y cromo pueden, por ejemplo, producir polímeros de etileno con buena procesabilidad por extrusión y resistencia a la fusión del polímero en aplicaciones de moldeo por soplado y tuberías, y estabilidad de burbuja en aplicaciones de película soplada, normalmente debido a su amplia distribución de peso molecular (MWD). Los sistemas catalizadores basados en metaloceno pueden, por ejemplo, producir polímeros de etileno con excelentes propiedades de impacto y tenacidad, pero a menudo a expensas de una mala procesabilidad por extrusión, resistencia de la masa fundida y estabilidad de la burbuja.

En algunos usos finales, como la película soplada, puede ser beneficioso tener las propiedades de un copolímero de etileno catalizado con metaloceno, pero con mejor procesabilidad, endurecimiento por deformación, resistencia de fusión y estabilidad de burbujas. Por consiguiente, es a estos fines a los que se dirige en general la presente invención. El documento WO2015/069637 A2 se refiere a polímeros basados en etileno producidos usando sistemas catalizadores de metaloceno dual.

Compendio de la invención

25

La presente invención se expone en el juego de reivindicaciones adjunto. La presente invención se refiere en general a polímeros de etileno (por ejemplo, copolímeros de etileno/ α -olefina) caracterizados por un índice de fusión menor o igual a 15 g/10 min a 190 °C con un peso de 2.160 gramos, una densidad en un rango de 0,91 a 0,945 g/cm³, un parámetro CY-a a 190 °C en un rango de 0,2 a 0,6, un número promedio de ramificaciones de cadena larga (LCB) por cada 1.000.000 de átomos de carbono totales del polímero de etileno en un rango de peso molecular de 500.000 a 2.000.000 g/mol menor o igual a 5 (efectivamente, poca o ninguna ramificación de cadena larga en el extremo de alto peso molecular), y una relación máxima de viscosidad extensional a tres veces la viscosidad de cizallamiento, $\eta_E/3\eta$ a una velocidad extensional de 0,03 s⁻¹ en un rango de 3 a 15 (para fluidos newtonianos, la relación es 1 y el endurecimiento por deformación da como resultado relaciones mayores que 1). Inesperadamente, no hay sustancialmente ninguna ramificación de cadena larga en la fracción de alto peso molecular de estos polímeros que pueda afectar negativamente las propiedades de la película, como la resistencia al desgarro. Sin embargo, de manera beneficiosa, hay una cantidad significativa de ramificación de cadena larga en la fracción de menor peso molecular del polímero, de modo que se mantienen la resistencia de fusión del polímero y la estabilidad de las burbujas. Los polímeros de etileno divulgados en el presente documento se pueden usar para producir diversos artículos manufacturados, tales como películas sopladas y películas fundidas. Otro aspecto de esta invención se dirige a un sistema catalizador dual, y en este aspecto, el sistema catalizador dual puede comprender el componente catalizador I que comprende un compuesto metaloceno puenteado de un solo átomo con un grupo indenilo y un grupo ciclopentadienilo, el componente catalizador II que comprende un compuesto metaloceno de hafnio no puenteado con dos grupos ciclopentadienilo, un activador, y opcionalmente, un cocatalizador.

En otro aspecto más, se proporciona un proceso de polimerización de olefinas, y en este aspecto, el proceso comprende poner en contacto cualquier composición de catalizador divulgada en el presente documento con etileno y un comonomero de olefina en un sistema de reactor de polimerización en condiciones de polimerización para producir un polímero de etileno.

Tanto el resumen anterior como la descripción detallada siguiente proporcionan ejemplos y son meramente explicativos. Por consiguiente, el compendio anterior y la siguiente descripción detallada no deben considerarse restrictivos. Además se pueden prever rasgos o variaciones adicionales a los expuestos en el presente documento. Por ejemplo, ciertos aspectos y realizaciones pueden referirse a diversas combinaciones y subcombinaciones de rasgos descritos en la descripción detallada.

Breve descripción de las figuras

La FIG. 1 presenta un gráfico de las distribuciones de pesos moleculares de los polímeros de los Ejemplos 1, 3 y 11-12.

La FIG. 2 presenta un gráfico de las distribuciones de peso molecular de los polímeros de los Ejemplos 8-10.

La FIG. 3 presenta un gráfico de la distribución de ramificaciones de cadena corta a través de la distribución del peso molecular del polímero del Ejemplo 2.

La FIG. 4 presenta un gráfico de la distribución de ramificaciones de cadena corta a través de la distribución del peso molecular del polímero del Ejemplo 3.

- 5 La FIG. 5 presenta un gráfico de la distribución de ramas de cadena corta a lo largo de la distribución del peso molecular del polímero del Ejemplo 5.

La FIG. 6 presenta un gráfico de los perfiles ATREF de los polímeros de los Ejemplos 8-11.

- 10 La FIG. 7 presenta un gráfico de viscosidad extensional (viscosidad extensional frente a velocidad de cizallamiento) a 190 °C para el polímero del Ejemplo 10..

La FIG. 8 presenta un gráfico de la relación máxima de $\eta_E/3\eta$ a velocidades de extensión en el rango de 0,03 a 10 s⁻¹ para los polímeros de los Ejemplos 3 y 8-10.

- 15 La FIG. 9 presenta un gráfico de la distribución de peso molecular y la distribución de ramificaciones de cadena corta del polímero del Ejemplo 3.

Definiciones

- 20 Para definir con más claridad los términos usados en el presente documento, se proporcionan las siguientes definiciones. A menos que se indique lo contrario, las siguientes definiciones son aplicables a esta divulgación. Si se usa un término en esta divulgación, pero no se define específicamente en esta invención, se puede aplicar la definición del Compendio de Terminología Química de la IUPAC, 2ª edición (1997), siempre que esa
- 25 definición no entre en conflicto con ninguna otra divulgación o definición aplicada en el presente documento, o deje indefinida o inhabilitada cualquier reivindicación a la que se aplique dicha definición.

- En el presente documento, se describen las características de la materia objeto de estudio de manera que, dentro de determinados aspectos, pueda preverse una combinación de diferentes características. Para todos
- 30 y cada uno de los aspectos y/o características divulgados en el presente documento, se contemplan todas las combinaciones que no afecten negativamente a los diseños, composiciones, procesos y/o métodos descritos en el presente documento, con o sin descripción explícita de la combinación particular. Además, a menos que se indique explícitamente lo contrario, cualquier aspecto y/o característica divulgada en el presente documento puede combinarse para describir características inventivas coherentes con la presente divulgación. Aunque las
- 35 composiciones y los métodos se describen en el presente documento en términos de que "comprenden" diversos componentes o pasos, las composiciones y los métodos también pueden "consistir esencialmente en" o "estar formados por" los diversos componentes o pasos, a menos que se indique lo contrario. Por ejemplo, una composición catalizadora coherente con aspectos de la presente invención puede comprender; alternativamente, puede consistir esencialmente en; o alternativamente, puede consistir en; componente
- 40 catalizador I, componente catalizador II, un activador y un cocatalizador.

- Los términos "un", "uno", "una" y "el(la)" pretenden incluir alternativas plurales, por ejemplo, al menos uno, a menos que se especifique lo contrario. Por ejemplo, la divulgación de "un activador-soporte" o "un compuesto de metalloceno" pretende abarcar uno, o mezclas o combinaciones de más de uno, activador-soporte o
- 45 compuesto de metalloceno, respectivamente, a menos que se especifique lo contrario.

- En general, los grupos de elementos se indican usando el esquema de numeración indicado en la versión de la tabla periódica de los elementos publicada en *Chemical and Engineering News*, 63(5), 27, 1985. En algunos casos, un grupo de elementos puede indicarse usando un nombre común asignado al grupo; por ejemplo,
- 50 metales alcalinos para los elementos del Grupo 1, metales alcalinotérreos para los elementos del Grupo 2, metales de transición para los elementos del Grupo 3-12 y halógenos o haluros para los elementos del Grupo 17.

- Para cualquier compuesto particular divulgado en el presente documento, la estructura general o el nombre presentado también pretende abarcar todos los isómeros estructurales, isómeros conformacionales y estereoisómeros que pueden surgir de un conjunto particular de sustituyentes, a menos que se indique lo contrario. Por lo tanto, una referencia general a un compuesto incluye todos los isómeros estructurales a menos que se indique explícitamente lo contrario; por ejemplo, una referencia general a pentano incluye n-pentano, 2-metil-butano y 2,2-dimetilpropano, mientras que una referencia general a un grupo butilo incluye un grupo n-butilo, un grupo sec-butilo, un grupo isobutilo y un grupo terc-butilo. Adicionalmente, la referencia a una estructura o nombre general abarca todos los enantiómeros, diastereómeros y otros isómeros ópticos, ya sea en formas enantioméricas o racémicas, así como mezclas de estereoisómeros, según lo permita o lo requiera el contexto. Para cualquier fórmula o nombre particular que se presente, cualquier fórmula o nombre general presentado también abarca todos los isómeros, regioisómeros y estereoisómeros conformacionales que
- 65 puedan surgir de un conjunto particular de sustituyentes.

- El término "sustituido", cuando se usa para describir un grupo, por ejemplo, cuando se refiere a un análogo sustituido de un grupo particular, pretende describir cualquier fracción no hidrogénica que sustituya formalmente a un hidrógeno en ese grupo y pretende ser no limitante. Un grupo o grupos también pueden denominarse en el presente documento "insustituídos" o mediante términos equivalentes tales como "no sustituidos", que se refieren al grupo original en el que un resto que no es hidrógeno no sustituye a un hidrógeno dentro de ese grupo. A menos que se especifique lo contrario, el término "sustituido" no pretende ser limitativo e incluye sustituyentes inorgánicos o sustituyentes orgánicos tal y como los entiende una persona con conocimientos ordinarios en la materia.
- El término "hidrocarburo", siempre que se utilice en esta especificación y reivindicaciones se refiere a un compuesto que contiene únicamente carbono e hidrógeno. Se pueden usar otros identificadores para indicar la presencia de grupos particulares en el hidrocarburo (por ejemplo, hidrocarburo halogenado indica la presencia de uno o más átomos de halógeno que sustituyen a un número equivalente de átomos de hidrógeno en el hidrocarburo). La expresión "grupo hidrocarbilo" se usa en el presente documento de acuerdo con la definición especificada por la IUPAC: un grupo univalente formado por la eliminación de un átomo de hidrógeno de un hidrocarburo (es decir, un grupo que solo contiene carbono e hidrógeno). Los ejemplos no limitantes de grupos hidrocarbilo incluyen grupos alquilo, alquenilo, arilo y aralquilo, entre otros grupos.
- El término "polímero" se usa en el presente documento genéricamente para incluir homopolímeros de olefinas, copolímeros, terpolímeros y similares, así como aleaciones y mezclas de los mismos. El término "polímero" también incluye los copolímeros de impacto, de bloque, de injerto, aleatorios y alternos. Un copolímero se obtiene a partir de un monómero de olefina y un comonómero de olefina, mientras que un terpolímero se obtiene a partir de un monómero de olefina y dos comonómeros de olefina. Por consiguiente, "polímero" abarca los copolímeros y terpolímeros derivados de cualquier monómero de olefina y comonómero(s) divulgados en el presente documento. Del mismo modo, el alcance del término "polimerización" incluye la homopolimerización, la copolimerización y la terpolimerización. Por lo tanto, un polímero de etileno incluye homopolímeros de etileno, copolímeros de etileno (por ejemplo, copolímeros de etileno/ α -olefina), terpolímeros de etileno y similares, así como mezclas de los mismos. Por tanto, un polímero de etileno engloba los polímeros a menudo denominados en la técnica LLDPE (polietileno lineal de baja densidad) y HDPE (polietileno de alta densidad). A modo de ejemplo, un copolímero de olefina, tal como un copolímero de etileno, puede proceder de etileno y un comonómero, tal como 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno. Si el monómero y el comonómero fueran etileno y 1-hexeno, respectivamente, el polímero resultante puede clasificarse como copolímero de etileno/1-hexeno. El término "polímero" también incluye todas las configuraciones geométricas posibles, a menos que se indique lo contrario, y dichas configuraciones pueden incluir simetrías isotácticas, sindiotácticas y aleatorias. Asimismo, salvo que se indique lo contrario, el término "polímero" también se refiere a todos los polímeros de peso molecular e incluye los polímeros de peso molecular inferior.
- El término "cocatalizador" se usa generalmente en el presente documento para referirse a compuestos tales como compuestos de aluminóxano, compuestos de organoborón u organoborato, compuestos iónicos ionizantes, compuestos de organoaluminio, compuestos de organozinc, compuestos de organomagnesio, compuestos de organolitio y similares, que pueden constituir un componente de una composición catalizadora, cuando se usan, por ejemplo, además de un activador-soporte. El término "cocatalizador" se usa independientemente de la función real del compuesto o de cualquier mecanismo químico por el que éste pueda operar.
- Los términos "óxido sólido tratado químicamente", "compuesto de óxido sólido tratado" y similares se usan en el presente documento para indicar un óxido sólido inorgánico de porosidad relativamente alta, que puede presentar un comportamiento ácido de Lewis o ácido de Bronsted, y que ha sido tratado con un componente que retira electrones, normalmente un anión, y que se calcina. El componente secuestrador de electrones suele ser un compuesto fuente de aniones secuestradores de electrones. De este modo, el óxido sólido tratado químicamente puede comprender un producto de contacto calcinado de al menos un óxido sólido con al menos un compuesto fuente de aniones aceptores de electrones. Típicamente, el óxido sólido tratado químicamente comprende al menos un compuesto de óxido sólido ácido. El "soporte de activador" de la presente invención puede ser un óxido sólido tratado químicamente. Las expresiones "soporte" y "activador-soporte" no se usan para dar a entender que estos componentes son inertes, y dichos componentes no deben interpretarse como un componente inerte de la composición catalizadora. El término "activador", como se usa en el presente documento, se refiere en general a una sustancia capaz de convertir un componente de metaloceno en un catalizador que pueda polimerizar olefinas, o de convertir un producto de contacto de un componente de metaloceno y un componente que proporcione un ligando activable (por ejemplo, un alquilo, un hidruro) al metaloceno, cuando el compuesto de metaloceno no comprenda ya dicho ligando, en un catalizador que pueda polimerizar olefinas. Este término se usa indistintamente del mecanismo de activación real. Los activadores ilustrativos incluyen soportes-activadores, aluminóxanos, compuestos de organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes, y similares. Los aluminóxanos, los compuestos de organoboro u organoborato y los compuestos iónicos ionizantes generalmente se denominan activadores si se usan en una composición catalítica en la que no está presente un soporte-activador. Si la composición catalítica contiene un soporte de

activador, entonces el aluminóxano, el organoboro o el organoborato y los materiales iónicos ionizantes se refieren típicamente como cocatalizadores.

El término "metalloceno", como se usa en el presente documento, describe compuestos que comprenden al menos un resto de tipo η^3 a η^5 -cicloalcadienilo, en el que los restos de η^3 a η^5 -cicloalcadienilo incluyen ligandos de ciclopentadienilo, ligandos de indenilo, ligandos de fluorenilo, y similares, incluidos derivados o análogos parcialmente saturados o sustituidos de cualquiera de estos. Los posibles sustituyentes en estos ligandos pueden incluir H, por lo que esta invención comprende ligandos tales como tetrahidroindenilo, tetrahidrofluorenilo, octahidrofluorenilo, indenilo parcialmente saturado, fluorenilo parcialmente saturado, indenilo parcialmente saturado y sustituido, fluorenilo parcialmente saturado y sustituido, y similares. En algunos contextos, el metalloceno se denomina simplemente "catalizador", de la misma manera que el término "cocatalizador" se usa en el presente documento para referirse, por ejemplo, a un compuesto organoaluminio.

Los términos "composición catalítica", "mezcla catalítica", "sistema catalítico", y similares, no dependen del producto o composición real resultante del contacto o reacción de los componentes iniciales de la composición/mezcla/sistema catalizador divulgado o reivindicado, de la naturaleza del sitio catalítico activo, o del destino del cocatalizador, del componente catalizador I, del componente catalizador II, o del activador (por ejemplo, activador-soporte), después de combinar estos componentes. Por lo tanto, los términos "composición de catalizador", "mezcla de catalizador", "sistema de catalizador", y similares, abarcan los componentes de partida iniciales de la composición, así como cualquier producto o productos que puedan resultar de poner en contacto estos componentes de partida iniciales, y esto incluye los sistemas o las composiciones de catalizador tanto heterogéneos como homogéneos. Los términos "composición de catalizador", "mezcla de catalizador", "sistema de catalizador" y similares, se pueden usar indistintamente en toda esta divulgación.

El término "producto del contacto" se usa en el presente documento para describir composiciones en donde los componentes se ponen en contacto entre sí en cualquier orden, de cualquier manera y durante cualquier período de tiempo, a menos que se especifique lo contrario. Por ejemplo, los componentes se pueden poner en contacto mediante mixtura o mezcla. Además, el contacto de cualquier componente se puede producir en presencia o ausencia de cualquier otro componente de las composiciones descritas en el presente documento. La combinación de materiales o componentes adicionales puede realizarse por cualquier método adecuado. Además, el término "producto del contacto" incluye mezclas, combinaciones, soluciones, suspensiones, productos de reacción, y similares, o combinaciones de los mismos. Aunque "producto del contacto" puede incluir productos de reacción, no es necesario que los componentes respectivos reaccionen entre sí. De manera similar, la expresión "poner en contacto" se usa en el presente documento para referirse a materiales que pueden mezclarse, agitarse, disolverse, reaccionar, tratarse o combinarse de cualquier otro modo.

Aunque cualquier método, dispositivo y material similar o equivalente a los descritos en el presente documento se puede usar en la práctica o ensayo de la invención, en el presente documento se describen los métodos, dispositivos y materiales típicos.

En la presente invención se divulgan varios tipos de gamas. Cuando se divulga o reivindica un intervalo de cualquier tipo, la intención es divulgar o reivindicar individualmente cada número posible que dicho intervalo pudiese razonablemente abarcar, incluidos los puntos finales del intervalo, así como cualquier subintervalo y combinación de subintervalos que abarque. Por ejemplo, cuando se divulga o reivindica una fracción química que tiene un cierto número de átomos de carbono, la intención es divulgar o reivindicar individualmente cada número posible que dicho rango pudiese abarcar, de forma coherente con la divulgación contenida en el presente documento. Por ejemplo, la divulgación de que una fracción es un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{18} , o en un lenguaje alternativo, un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, como se usa en el presente documento, se refiere a un resto que puede tener 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17 o 18 átomos de carbono, así como cualquier intervalo entre estos dos números (por ejemplo, un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_8), e incluye también cualquier combinación de intervalos entre estos dos números (por ejemplo, un grupo hidrocarbilo de C_2 a C_4 y un grupo hidrocarbilo de C_{12} a C_{16}).

Del mismo modo, sigue otro ejemplo representativo para la relación de M_w/M_n de un polímero de etileno coherente con aspectos de esta invención. Al divulgar que la relación M_w/M_n puede estar en un intervalo de aproximadamente 3 a aproximadamente 10, se pretende recitar que la relación M_w/M_n puede ser cualquier relación del intervalo y, por ejemplo, puede ser igual a aproximadamente 3, aproximadamente 4, aproximadamente 5, aproximadamente 6, aproximadamente 7, aproximadamente 8, aproximadamente 9 o aproximadamente 10. Además, la relación M_w/M_n puede estar dentro de cualquier rango de aproximadamente 3 a aproximadamente 10 (por ejemplo, de aproximadamente 3,5 a aproximadamente 6), y esto también incluye cualquier combinación de rangos entre aproximadamente 3 y aproximadamente 10 (por ejemplo, la relación M_w/M_n puede estar en un rango de aproximadamente 3 a aproximadamente 5, o de aproximadamente 6 a aproximadamente 8). Además, en todos los casos en que se divulga "acerca de" un valor particular, se divulga ese valor en sí. Así, la divulgación de que la relación de M_w/M_n puede ser de aproximadamente 3 a aproximadamente 10 también divulga una relación de M_w/M_n de 3 a 10 (por ejemplo, de 3,5 a 6), y esto también incluye cualquier combinación de rangos entre 3 y 10 (por ejemplo, la relación de M_w/M_n puede estar en un

rango de 3 a 5, o de 6 a 8). Asimismo, todos los demás intervalos divulgados en el presente documento se deben interpretar de manera similar a estos ejemplos.

El término "aproximadamente" significa que las cantidades, tamaños, formulaciones, parámetros y otras cantidades y características no son exactas ni tienen por qué serlo, sino que pueden ser aproximadas y/o mayores o menores, según se desee, reflejando tolerancias, factores de conversión, redondeos, errores de medición y similares, y otros factores conocidos por los expertos en la materia. En general, una cantidad, tamaño, formulación, parámetro u otra cantidad o característica es «más o menos» o «aproximada», se indique o no expresamente que lo es. El término "aproximadamente" también abarca las cantidades que difieren debido a las diferentes condiciones de equilibrio para una composición que se obtiene a partir de una mezcla específica inicial. Modificadas o no por el término "aproximadamente", las reivindicaciones incluyen equivalentes a las cantidades. El término "alrededor de" puede significar dentro del 10% del valor numérico notificado, preferiblemente dentro del 5% del valor numérico notificado.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se dirige en general a polímeros a base de etileno de baja y media densidad que tienen excelentes propiedades de resistencia y tenacidad, pero con una resistencia al desgarro mejorada sin sacrificar la procesabilidad, el endurecimiento por deformación, la resistencia a la fusión y la estabilidad de burbuja. Los artículos producidos a partir de estos polímeros a base de etileno pueden incluir películas sopladas y películas fundidas.

Generalmente, los polímeros a base de etileno derivados del metaloceno con ramificaciones de cadena larga tienen esas ramificaciones de cadena larga concentradas en la fracción de alto peso molecular del polímero. Sin embargo, estas ramificaciones de cadena larga (de alto peso molecular) pueden ser perjudiciales para la resistencia al desgarro, como se observa en las bajas resistencias al desgarro MD Elmendorf en películas sopladas y películas fundidas. Ventajosamente, los polímeros de etileno divulgados en el presente documento carecen sustancialmente de ramificación de cadena larga en la fracción de alto peso molecular del polímero; en cambio, cantidades significativas de ramificación de cadena larga están presentes en la fracción de menor peso molecular del polímero.

Estos polímeros de etileno se pueden producir, por ejemplo, con un sistema catalizador de metaloceno dual en un solo reactor. Se descubrió que el uso de un primer catalizador de metaloceno que produce preferentemente polietileno de menor peso molecular con un contenido relativamente alto de LCB en combinación con un segundo catalizador de metaloceno que produce preferentemente polietileno de mayor peso molecular con bajos niveles de contenido de LCB puede dar lugar a la combinación única de propiedades de polímeros descrita en el presente documento.

Polímeros de etileno

Generalmente, los polímeros divulgados en el presente documento son polímeros basados en etileno, o polímeros de etileno, abarcando homopolímeros de etileno así como copolímeros, terpolímeros, etc., de etileno y al menos un comonomero de olefina. Los comonomeros que pueden copolimerizarse con etileno suelen tener de 3 a 20 átomos de carbono en su cadena molecular. Por ejemplo, los comonomeros típicos pueden incluir, entre otros, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno y similares, o combinaciones de los mismos. En un aspecto, el comonomero de olefina puede comprender una olefina C₃-C₁₈; alternativamente, el comonomero de olefina puede comprender una olefina C₃-C₁₀; alternativamente, el comonomero de olefina puede comprender una olefina C₄-C₁₀; alternativamente, el comonomero de olefina puede comprender una α -olefina C₃-C₁₀; alternativamente, el comonomero de olefina puede comprender una α -olefina C₄-C₁₀; alternativamente, el comonomero de olefina puede comprender 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, o cualquier combinación de los mismos; o alternativamente, el comonomero puede comprender 1-hexeno. Típicamente, la cantidad del comonomero, basada en el peso total del monómero (etileno) y el comonomero, puede estar en un rango de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 20 % en peso, de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 % en peso, de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 15 % en peso, de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 8 % en peso, o de aproximadamente 1 a aproximadamente 15 % en peso.

En un aspecto, el polímero de etileno de esta invención puede comprender un copolímero de etileno/ α -olefina, mientras que en otro aspecto, el polímero de etileno puede comprender un homopolímero de etileno, y en otro aspecto más, el polímero de etileno de esta invención puede comprender un copolímero de etileno/ α -olefina y un homopolímero de etileno. Por ejemplo, el polímero de etileno puede comprender un copolímero de etileno/1-buteno, un copolímero de etileno/1-hexeno, un copolímero de etileno/1-octeno, un homopolímero de etileno o cualquier combinación de los mismos; alternativamente, un copolímero de etileno/1-buteno, un copolímero de etileno/1-hexeno, un copolímero de etileno/1-octeno o cualquier combinación de los mismos; o alternativamente, un copolímero de etileno/1-hexeno.

Un ejemplo ilustrativo y no limitativo de un polímero de etileno (por ejemplo que comprende un copolímero de etileno) de la presente invención puede tener un índice de fusión menor o igual a aproximadamente 15 g/10 min a 190 °C con un peso de 2.160 gramos, una densidad en un intervalo de aproximadamente 0,91 a aproximadamente 0,945 g/cm³, un parámetro CY-a a 190 °C en un intervalo de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 0,6, un número medio de ramificaciones de cadena larga (LCB) por 1.000.000 de átomos de carbono totales del polímero en un intervalo de peso molecular de 500.000 a 2.000.000 g/mol inferior o igual a aproximadamente 5, y una relación máxima de viscosidad extensional a tres veces la viscosidad de cizallamiento, $\eta_E/3\eta$ a una velocidad extensional de 0,03 s⁻¹ en un intervalo de aproximadamente 3 a aproximadamente 15. Este polímero de etileno también puede tener cualquiera de las propiedades poliméricas que se enumeran a continuación y, en cualquier combinación, a menos que se indique lo contrario.

Las densidades de los polímeros a base de etileno divulgados en el presente documento a menudo son superiores o iguales a aproximadamente 0,91 g/cm³, e inferiores o iguales a aproximadamente 0,945 g/cm³. Sin embargo, en aspectos particulares, la densidad puede estar en un rango de aproximadamente 0,91 a aproximadamente 0,94 g/cm³, de aproximadamente 0,92 a aproximadamente 0,945 g/cm³, de aproximadamente 0,92 a aproximadamente 0,94 g/cm³, de aproximadamente 0,925 a aproximadamente 0,945 g/cm³, o de aproximadamente 0,922 a aproximadamente 0,942 g/cm³.

Los polímeros de etileno descritos en el presente documento a menudo pueden tener un índice de fusión (MI) inferior o igual a unos 15 g/10 min, inferior o igual a unos 10 g/10 min, o inferior o igual a unos 5 g/10 min a 190 °C con un peso de 2.160 gramos. En otros aspectos, los polímeros de etileno descritos en el presente documento pueden tener un índice de fusión (MI) en un intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 g/10 min, de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 5 g/10 min, de aproximadamente 0,4 a aproximadamente 4 g/10 min, o de aproximadamente 0,75 a aproximadamente 2,75 g/10 min a 190 °C con un peso de 2.160 gramos.

Sin estar limitado a ello, el polímero de etileno también puede tener un índice de fusión de alta carga (HLMI) en un rango de 0 a aproximadamente 300 g/10 min; alternatively, de aproximadamente 5 a aproximadamente 100 g/10 min; alternatively, de aproximadamente 10 a aproximadamente 85 g/10 min; o alternatively, de aproximadamente 25 a aproximadamente 75 g/10 min.

La relación entre el índice de fusión de alta carga (HLMI) y el índice de fusión (MI), denominada relación HLMI/MI, no está especialmente limitada, pero suele oscilar entre aproximadamente 15 y aproximadamente 90, entre aproximadamente 15 y aproximadamente 80, entre aproximadamente 20 y aproximadamente 80, entre aproximadamente 20 y aproximadamente 60, o entre aproximadamente 20 y aproximadamente 40. En esta relación HLMI/MI, el índice de fusión no es igual a cero.

Inesperadamente, los polímeros de etileno descritos en el presente documento pueden tener una relación máxima de viscosidad extensional a 3 veces la viscosidad de corte, $\eta_E/3\eta$ a una velocidad extensional de 0,03 s⁻¹ en un rango de aproximadamente 3 a aproximadamente 15. Para fluidos newtonianos, la relación entre la viscosidad extensional y 3 veces la viscosidad de cizallamiento es igual a 1, mientras que el endurecimiento por deformación debido a la ramificación de cadenas largas puede conducir a relaciones superiores a 1. En un aspecto, la relación máxima de $\eta_E/3\eta$ a la velocidad extensional de 0,03 s⁻¹ puede oscilar entre aproximadamente 3 y aproximadamente 10, o entre aproximadamente 4 y aproximadamente 10, mientras que en otro aspecto, la relación máxima puede oscilar entre aproximadamente 4 y aproximadamente 15, o entre aproximadamente 4 y aproximadamente 12, y en otro aspecto más, la relación máxima puede oscilar entre aproximadamente 5 y aproximadamente 11, o entre aproximadamente 5 y aproximadamente 9. Estas relaciones de viscosidad extensional con respecto a tres veces la viscosidad de cizallamiento se determinan usando un reómetro extensional Sentmanat (SER) a 150 °C.

Además, sin estar limitado a ello, el polímero de etileno puede caracterizarse además por una relación máxima de $\eta_E/3\eta$ a una velocidad de extensión de 0,1 s⁻¹ en un intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 10; alternatively, de aproximadamente 2 a aproximadamente 8; alternatively, de aproximadamente 2 a aproximadamente 6; alternatively, de aproximadamente 3 a aproximadamente 9; o alternatively, de aproximadamente 3 a aproximadamente 7. En un aspecto, los polímeros de etileno descritos en el presente documento pueden tener una relación de Mw/Mn, o el índice de polidispersidad, en un intervalo de aproximadamente 3 a aproximadamente 10, de aproximadamente 3,5 a aproximadamente 10, de aproximadamente 3,5 a aproximadamente 8, de aproximadamente 3 a aproximadamente 6, o de aproximadamente 3,5 a aproximadamente 6. Adicionalmente o alternatively, el polímero de etileno puede tener una relación de Mz/Mw en un intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 5, de aproximadamente 2 a aproximadamente 4,5, de aproximadamente 2,2 a aproximadamente 5, o de aproximadamente 2,2 a aproximadamente 4.

En un aspecto, los polímeros de etileno descritos en el presente documento pueden tener un peso molecular medio en peso (Mw) en un intervalo de aproximadamente 50.000 a aproximadamente 250.000 g/mol, de aproximadamente 60.000 a aproximadamente 200.000 g/mol, de aproximadamente 70.000 a

aproximadamente 185.000 g/mol, de aproximadamente 65.000 a aproximadamente 175.000 g/mol, o de aproximadamente 80.000 a aproximadamente 140.000 g/mol. Adicional o alternativamente, el polímero de etileno puede tener un peso molecular medio en número (Mn) en un rango de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 50.000 g/mol, de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 40.000 g/mol, de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 38.000 g/mol, o de aproximadamente 12.000 a aproximadamente 30.000 g/mol. Adicional o alternativamente, el polímero de etileno puede tener un peso molecular medio z (Mz) en un rango de aproximadamente 150.000 a aproximadamente 600.000 g/mol, de aproximadamente 200.000 a aproximadamente 550.000 g/mol, de aproximadamente 200.000 a aproximadamente 500.000 g/mol, o de aproximadamente 220.000 a aproximadamente 450.000 g/mol.

De acuerdo con ciertos aspectos de esta invención, el parámetro IB de una curva de distribución de peso molecular (gráfico de $dW/d(\log M)$ frente al $\log M$; normalizado a un área igual a 1) puede ser una característica importante de los polímeros de etileno descritos en el presente documento. El parámetro IB a menudo se denomina amplitud integral y se define como $1/[dW/d(\log M)]_{\text{MAX}}$. Generalmente, el parámetro IB de los polímeros de etileno consistentes con esta invención puede estar en un rango de aproximadamente 1 a aproximadamente 2, de aproximadamente 1 a aproximadamente 1,8, o de aproximadamente 1 a aproximadamente 1,7. En un aspecto, el polímero de etileno puede caracterizarse por un parámetro IB en un rango de aproximadamente 1,1 a aproximadamente 1,8, y en otro aspecto, de aproximadamente 1,1 a aproximadamente 1,7, y en otro aspecto más, de aproximadamente 1,15 a aproximadamente 1,75.

Sin limitarse a ello, los polímeros de etileno descritos en el presente documento pueden tener una viscosidad de cizallamiento cero a 190 °C en un intervalo de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 1.000.000 Pa-s, de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 50.000 Pa-s, o de aproximadamente 2000 a aproximadamente 10.000 Pa-s. Asimismo, estos polímeros de etileno pueden tener un parámetro CY-a de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 0,6, como por ejemplo de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 0,55, de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 0,6, de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 0,55, o de aproximadamente 0,32 a aproximadamente 0,52. Adicionalmente o alternativamente, estos polímeros de etileno pueden tener un tiempo de relajación relativamente corto, típicamente en un rango de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 0,15 segundos, tal como de aproximadamente 0,002 a aproximadamente 0,1 segundos, o de aproximadamente 0,002 a aproximadamente 0,025 segundos. La viscosidad de cizallamiento cero, el parámetro CY-a y el tiempo de relajación se determinan a partir de datos de viscosidad medidos a 190 °C y usando el modelo empírico de Carreau-Yasuda (CY) descrito en el presente documento.

El número medio de ramificaciones de cadena larga (LCB) por 1.000.000 de átomos de carbono totales del polímero de etileno en un intervalo de peso molecular de 500.000 a 2.000.000 g/mol es inferior o igual a aproximadamente 5 (efectivamente no hay LCB en la fracción de alto peso molecular del polímero). Todas las cifras medias de LCB que se divulgan en el presente documento son cifras medias. En algunos aspectos, el número medio de ramificaciones de cadena larga (LCB) por 1.000.000 de átomos de carbono totales del polímero en el intervalo de peso molecular de 500.000 a 2.000.000 g/mol puede ser inferior o igual a aproximadamente 4, inferior o igual a aproximadamente 3, inferior o igual a aproximadamente 2, o inferior o igual a aproximadamente 1. En otros aspectos, el número medio de LCB en este intervalo de peso molecular puede estar por debajo del límite de detección.

En el polímero general (usando el modelo de Janzen-Colby), los polímeros de etileno generalmente tienen niveles de ramificaciones de cadena larga (LCB) en un rango de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 LCB, de aproximadamente 1 a aproximadamente 8 LCB, de aproximadamente 1 a aproximadamente 7 LCB, o de aproximadamente 1 a aproximadamente 6 LCB, por cada 1.000.000 de átomos de carbono totales.

Asimismo, los polímeros de etileno suelen tener una distribución convencional de ramificaciones de cadena corta (el contenido de SCB disminuye con el peso molecular). Esta característica SCBD se cuantifica en el presente documento por el número de ramificaciones de cadena corta (SCB) por cada 1.000 átomos de carbono totales del polímero de etileno en el peso molecular promedio en número (Mn) que es mayor (en cualquier cantidad divulgada en el presente documento, por ejemplo, al menos un 50 % mayor, o al menos un 100 % mayor, o al menos un 200 % mayor, o al menos un 300 % mayor), que en el peso molecular promedio en peso (Mw), y/o el número de SCB por cada 1.000 átomos de carbono totales del polímero de etileno en Mn es mayor (en cualquier cantidad divulgada en el presente documento) que en el peso molecular promedio z (Mz), y/o el número de SCB por cada 1.000 átomos de carbono totales del polímero de etileno en Mw que es mayor (en cualquier cantidad divulgada en el presente documento) que en Mz. Estos números de SCB divulgados en el presente documento son números medios.

De acuerdo con ciertos aspectos de esta invención, los polímeros de etileno descritos en el presente documento pueden tener un perfil analítico TREF (ATREF) único. Por ejemplo, el polímero de etileno puede tener una temperatura ATREF pico (temperatura del pico más alto de la curva ATREF en el intervalo 40-110 °C) de aproximadamente 83 a aproximadamente 103 °C, o de aproximadamente 85 a aproximadamente 100

°C. En algunos aspectos, la temperatura ATREF de pico puede estar en un intervalo de aproximadamente 88 a aproximadamente 98 °C, o de aproximadamente 90 a aproximadamente 96 °C.

Además, el polímero de etileno (por ejemplo, el copolímero de etileno/α-olefina) puede tener un perfil ATREF caracterizado por entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 6 % en peso (o entre aproximadamente 1 y aproximadamente 5 % en peso, o entre aproximadamente 1,5 y aproximadamente 4,5 % en peso) del polímero que eluye por debajo de una temperatura de 40 °C; por entre aproximadamente 12 y aproximadamente 26 % en peso (o de aproximadamente 13 a aproximadamente 24 % en peso, o de aproximadamente 14 a aproximadamente 23 % en peso) del polímero eluyendo entre 40 y 76 °C; de aproximadamente 52 a aproximadamente 82 % en peso (o de aproximadamente 55 a aproximadamente 80 % en peso, o de aproximadamente 58 a aproximadamente 75 % en peso) del polímero eluyendo por encima de una temperatura de 86 °C; y el resto del polímero (para alcanzar 100 % en peso) eluyendo entre 76 y 86 °C.

En un aspecto, el polímero de etileno descrito en el presente documento puede ser un producto del reactor (por ejemplo, un único producto del reactor), por ejemplo, no una mezcla post-reactor de dos polímeros, por ejemplo, con diferentes características de peso molecular. Como un experto en la materia reconocería fácilmente, se pueden realizar mezclas físicas de dos resinas poliméricas diferentes, pero esto requiere un procesamiento y una complejidad adicionales que no son necesarios para un producto de reactor. Además, el polímero de etileno puede contener cualquier aditivo adecuado, entre los que se incluyen un antioxidante, un eliminador de ácidos, un aditivo antibloqueo, un aditivo deslizante, un colorante, una carga, un auxiliar de procesamiento de polímeros, un aditivo UV y similares, así como cualquier combinación de los mismos.

Asimismo, los polímeros de etileno pueden producirse con un sistema catalizador de metaloceno que contenga circonio y hafnio, como se explica más adelante. No se requieren sistemas catalizadores basados en Ziegler-Natta, metaloceno de cromo y titanio. Por lo tanto, el polímero de etileno no puede contener ninguna cantidad mensurable de cromo o titanio (residuo de catalizador), es decir, menos de 0,1 ppm en peso. En algunos aspectos, el polímero de etileno puede contener, independientemente, menos de 0,08 ppm, menos de 0,05 ppm, o menos de 0,03 ppm, de cromo y titanio.

Artículos y productos

Los artículos de fabricación pueden formarse a partir de, y/o pueden comprender, los polímeros de olefina (por ejemplo, polímeros de etileno) de esta invención y, en consecuencia, se abarcan en el presente documento. Por ejemplo, los artículos que pueden comprender los polímeros de esta invención pueden incluir, entre otros, una película agrícola, una pieza de automóvil, una botella, un contenedor para productos químicos, un bidón, una fibra o tejido, una película o contenedor para envasado de alimentos, un artículo de servicio alimentario, un depósito de combustible, una geomembrana, un contenedor doméstico, un revestimiento, un producto moldeado, un dispositivo o material médico, un producto de almacenamiento exterior, un equipo de juego exterior, una tubería, una lámina o cinta, un juguete o una barrera de tráfico, y similares. Se pueden emplear diversos procesos para conformar estos artículos. Los ejemplos no limitantes de estos procesos incluyen moldeo por inyección, moldeo por soplado, moldeo por rotación, extrusión de película, extrusión de lámina, extrusión de perfiles, termoconformación y similares. Además, a menudo se añaden aditivos y modificadores a estos polímeros con el fin de proporcionar atributos beneficiosos para el procesamiento del polímero o el producto final. Estos procesos y materiales se describen en *Modern Plastics Encyclopedia*, edición de mediados de noviembre de 1995, vol. 72, N°. 12; y *Film Extrusion Manual - Process, Materials, Properties*, TAPPI Press, 1992. En algunos aspectos de la presente invención, un artículo de fabricación puede comprender cualquiera de los polímeros de olefina (o polímeros de etileno) descritos en el presente documento, y el artículo de fabricación puede ser o comprender una película soplada, una película colada, un tubo o un producto moldeado por soplado.

En algunos aspectos, el artículo producido a partir de y/o que comprende un polímero de etileno de esta invención es un producto de película. Por ejemplo, la película puede ser una película soplada o una película moldeada que se produce a partir de y/o comprende cualquiera de los polímeros de etileno divulgados en el presente documento. Dichas películas también pueden contener uno o más aditivos, entre los que se incluyen un antioxidante, un eliminador de ácidos, un aditivo antibloqueo, un aditivo antideslizante, un colorante, un relleno, un coadyuvante de procesado, un inhibidor de UV y similares, así como combinaciones de los mismos.

También se contempla en el presente documento un método para formar o preparar un artículo de fabricación que comprenda cualquier polímero divulgado en el presente documento. Por ejemplo, un método puede comprender (i) poner en contacto una composición catalizadora con un monómero de olefina (por ejemplo, etileno) y un comonómero de olefina opcional en condiciones de polimerización en un sistema de reactor de polimerización para producir un polímero de olefina (por ejemplo, un polímero de etileno), en el que la composición catalizadora puede comprender el componente catalizador I, el componente catalizador II, un activador (por ejemplo, un soporte-activador que comprenda un óxido sólido tratado con un anión retractor de electrones), y un cocatalizador opcional (por ejemplo, un compuesto organoaluminio); y (ii) formar un artículo de fabricación que comprenda el polímero de olefina (o polímero de etileno). La etapa de formación puede

comprender combinación, procesamiento en estado fundido, extrusión, molde o termoformado, y similares, incluyendo combinaciones de los mismos. Cualquier aditivo adecuado puede combinarse con el polímero en la etapa de procesamiento de la masa fundida (etapa de extrusión), como antioxidantes, secuestrantes de ácidos, aditivos antibloqueo, aditivos antideslizantes, colorantes, cargas, auxiliares tecnológicos, inhibidores de UV y similares, así como combinaciones de los mismos.

Las películas divulgadas en el presente documento, ya sean fundidas o sopladas, pueden tener cualquier grosor que sea adecuado para la aplicación particular de uso final, y a menudo, el grosor medio de la película puede estar en un rango de aproximadamente 0,63 a 635 micrómetros (0,25 a 250 milipulgadas), o de 10,2 a 254 micrómetros (0,5 a 20 milipulgadas). Para ciertas aplicaciones de película, los espesores medios típicos pueden estar en un rango de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 8 mils, de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 8 mils, de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 5 mils, o de aproximadamente 0,7 a aproximadamente 2 mils.

En un aspecto e inesperadamente, las películas sopladas o fundidas divulgadas en el presente documento pueden tener una excelente resistencia al desgarro. Además, estas películas también pueden tener generalmente poca turbidez y buenas propiedades ópticas. Por ejemplo, la resistencia al desgarro de las películas descritas en el presente documento puede caracterizarse por la resistencia al desgarro MD (o TD) Elmendorf. Los rangos adecuados para la resistencia al desgarro MD pueden incluir, pero no se limitan a, de aproximadamente 1,57 (40) a aproximadamente 15,75 g/μm (400 g/mil), de aproximadamente 1,57 (40) a aproximadamente 9,84 g/μm (250 g/mil), de aproximadamente 1,57 (40) a aproximadamente 5,90 g/μm (150 g/mil), de aproximadamente 1,77 (45) a aproximadamente 17,71 g/μm (450 g/mil), de aproximadamente 1,77 (45) a aproximadamente 7,87 g/μm (200 g/mil), de aproximadamente 1,96 (50) a aproximadamente 13,78 g/μm (350 g/mil), o de aproximadamente 1,96 (50) a aproximadamente 5,90 g/μm (150 g/mil), y similares. Los rangos típicos para la resistencia al desgarro TD pueden incluir, entre otros, de 2,95 (75) a 23,62 g/μm (600 g/mil) aproximadamente, de 3,94 (100) a 27,56 g/μm (700 g/mil) aproximadamente, de 3,94 (100) a 21,65 g/μm (550 g/mil) aproximadamente, o de 4,72 (120) a 21,65 g/μm (550 g/mil) aproximadamente, y similares.

Sin limitarse a ello, la película soplada o moldeada puede tener una relación entre la resistencia al desgarro MD Elmendorf y la resistencia al desgarro TD Elmendorf (MD:TD) comprendida entre 0,15:1 y 0,7:1, por ejemplo, entre 0,15:1 y 0,55:1, entre 0,2:1 y 0,5:1, entre 0,2:1 y 0,45:1, o entre 0,25:1 y 0,5:1, aproximadamente.

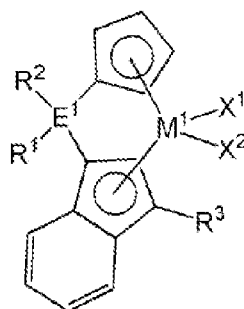
Los productos de película abarcados en el presente documento también pueden caracterizarse por muy buenas propiedades ópticas, como baja neblina. Como un experto en la materia reconocería fácilmente, ciertos aditivos pueden afectar negativamente a la turbidez y a otras propiedades ópticas, por ejemplo, los aditivos antideslizantes y antibloqueo. No obstante, los productos de película abarcados en el presente documento pueden tener una turbidez (con o sin aditivos) de menos o igual a aproximadamente 10%, o menos o igual a aproximadamente 9%, y a menudo pueden tener valores de turbidez que varían de aproximadamente 2 a aproximadamente 10%, de aproximadamente 3 a aproximadamente 10%, de aproximadamente 4 a aproximadamente 9%, o de aproximadamente 5 a aproximadamente 10%, y similares.

Sistemas catalíticos y procesos de polimerización

De acuerdo con aspectos de la presente invención, el polímero de olefina (por ejemplo, el polímero de etileno) puede producirse usando un sistema de catalizador dual. En estos aspectos, el componente catalizador I puede comprender cualquier compuesto de metaloceno con puente de átomo único adecuado con un grupo indenilo y un grupo ciclopentadienilo, o cualquier compuesto de metaloceno con puente de átomo único con un grupo indenilo y un grupo ciclopentadienilo divulgado en el presente documento. El componente catalizador II puede comprender cualquier compuesto de metaloceno de hafnio no puenteado adecuado con dos grupos ciclopentadienilo, o cualquier compuesto de metaloceno de hafnio no puenteado con dos grupos ciclopentadienilo divulgado en el presente documento. El sistema catalizador también puede comprender cualquier activador adecuado o cualquier activador divulgado en el presente documento y, opcionalmente, cualquier cocatalizador adecuado o cualquier cocatalizador divulgado en el presente documento.

Refiriéndonos primero al componente catalizador I, que puede comprender un compuesto de metaloceno con un solo átomo de puente con un grupo indenilo y un grupo ciclopentadienilo. En algunos aspectos, al menos uno de los grupos indenilo y ciclopentadienilo puede estar sustituido. Por tanto, el grupo indenilo puede estar sustituido, el grupo ciclopentadienilo puede estar sustituido o pueden estar sustituidos tanto el grupo indenilo como el grupo ciclopentadienilo. Por ejemplo, el compuesto metaloceno puede tener un grupo ciclopentadienilo no sustituido y un grupo indenilo sustituido con alquilo, como un grupo alquilo C₁ a C₆. El único átomo puente puede ser un único átomo puente de carbono o un único átomo puente de silicio, que puede tener dos sustituyentes seleccionados independientemente entre H o un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₈, o entre H o un grupo alquilo C₁ a C₆, y similares. El metal del compuesto metaloceno no está particularmente limitado, pero generalmente, el componente catalizador I es un metaloceno a base de circonio.

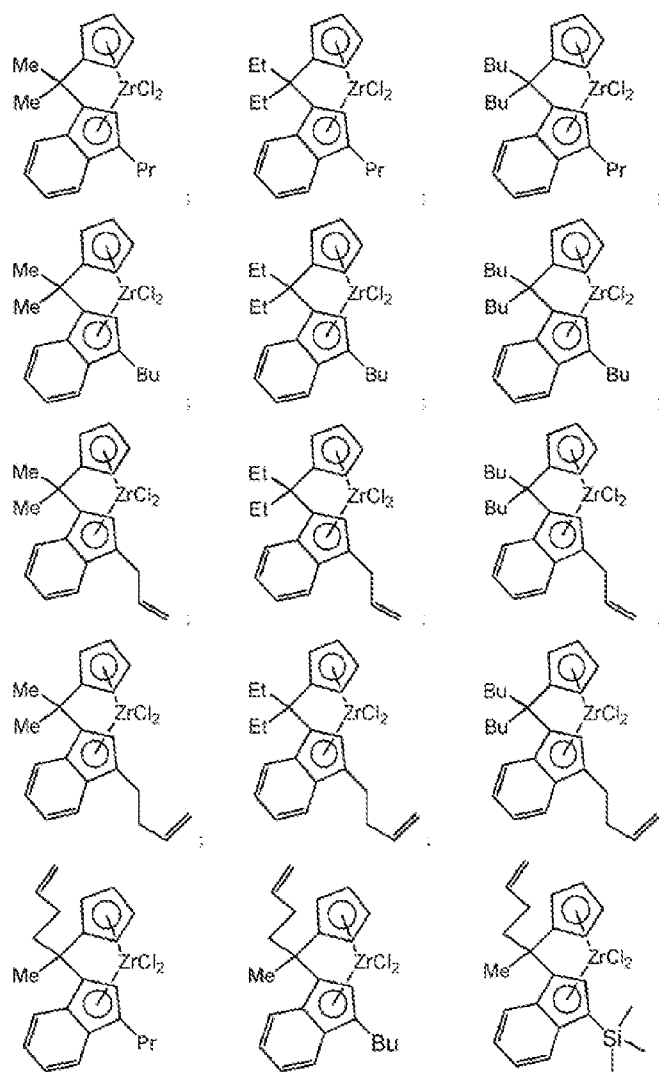
El componente catalizador I puede comprender, en aspectos particulares de esta invención, un compuesto metalloceno puenteado que tenga fórmula (A):

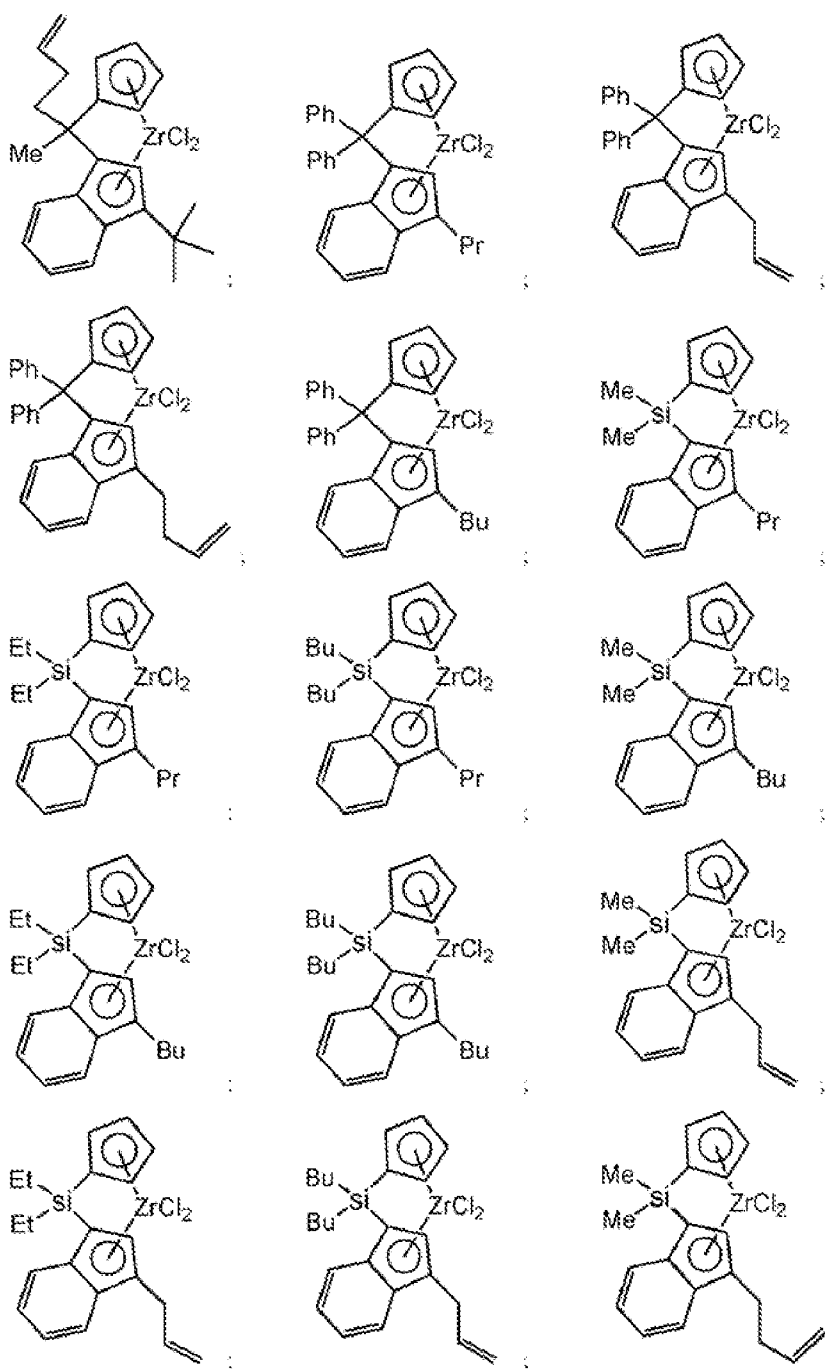


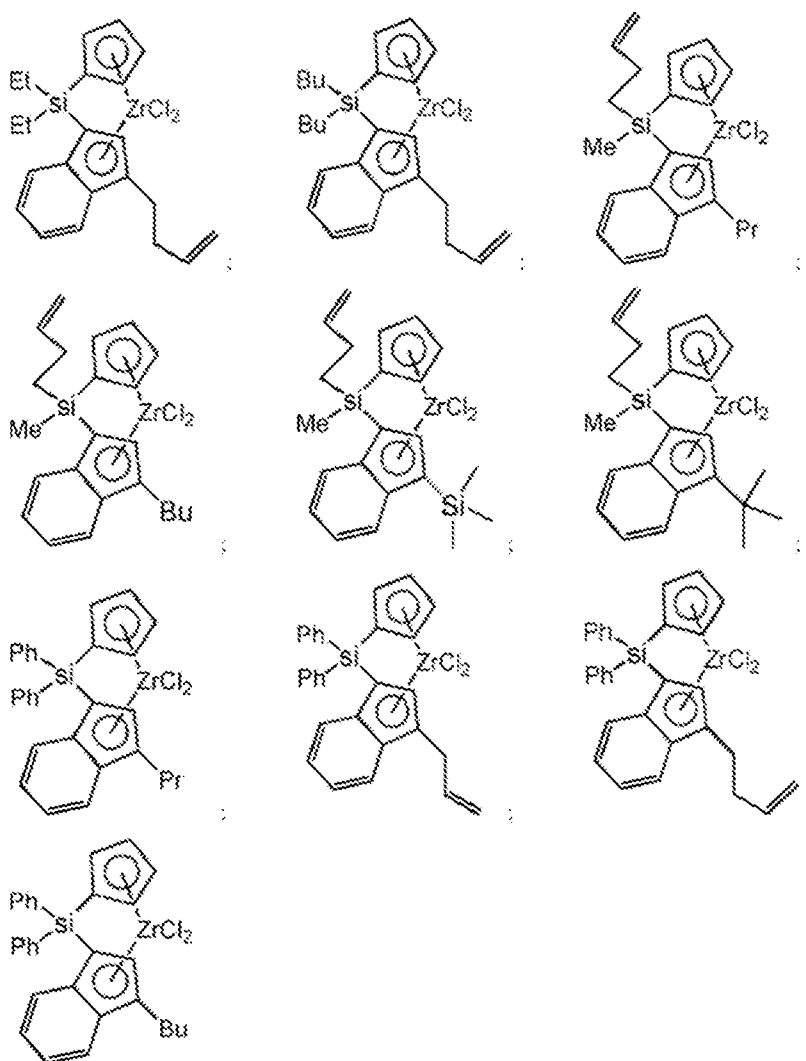
(A).

- 5
- Dentro de la fórmula (A), M^1 , R^1 , R^2 , R^3 , E^1 , X^1 y X^2 son elementos independientes del compuesto metalloceno puenteado. En consecuencia, el compuesto metalloceno puenteado de fórmula (A) puede describirse usando cualquier combinación de M^1 , R^1 , R^2 , R^3 , E^1 , X^1 y X^2 divulgada en el presente documento.
- 10 De acuerdo con aspectos de esta invención, el metal de la fórmula (A), M^1 , puede ser Ti, Zr o Hf. En un aspecto, por ejemplo, M^1 puede ser Zr o Hf, mientras que en otro aspecto, M^1 puede ser Ti; alternativamente, M^1 puede ser Zr, o alternativamente, M^1 puede ser Hf.
- X^1 y X^2 en la fórmula (A) pueden ser independientemente un ligando monoaniónico. En algunos aspectos, los
- 15 ligandos monoaniónicos adecuados pueden incluir, entre otros, H (hidruro), BH_4 , un haluro, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36} , un grupo hidrocarboxi C_1 a C_{36} , un grupo hidrocarbilaminilo C_1 a C_{36} , un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{36} , un grupo hidrocarbilaminilsililo C_1 a C_{36} , $-OBR^A_2$, o $-OSO_2R^A$, en donde R^A es un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36} . Está previsto que X^1 y X^2 pueden ser el mismo ligando monoaniónico o un ligando monoaniónico diferente. Además de las selecciones representativas para X^1 y X^2 que se divulgan en el presente
- 20 documento, se divulgan grupos hidrocarbilo, grupos hidrocarboxilo, grupos hidrocarbilaminilo, grupos hidrocarbilsililo y grupos hidrocarbilaminilsililo adecuados adicionales, por ejemplo, en la Patente de EE. UU. N.º 9,758,600. En un aspecto, X^1 y X^2 independientemente pueden ser H, BH_4 , un haluro (por ejemplo, F, Cl, Br, etc.), un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{18} , un grupo hidrocarboxilo de C_1 a C_{18} , un grupo hidrocarbilaminilo de C_1 a C_{18} , un grupo hidrocarbilsililo de C_1 a C_{18} o un grupo hidrocarbilaminilsililo de C_1 a C_{18} . Alternativamente,
- 25 X^1 y X^2 pueden ser independientemente H, BH_4 , un haluro, OBR^A_2 , u OSO_2R^A , en donde R^A es un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{18} . En otro aspecto, cada X^1 y X^2 independientemente puede ser H, BH_4 , un haluro, un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{12} , un grupo hidrocarboxi de C_1 a C_{12} , un grupo hidrocarbilaminilo de C_1 a C_{12} , un grupo hidrocarbilsililo de C_1 a C_{12} , un grupo hidrocarbilaminilsililo de C_1 a C_{12} , OBR^A_2 u OSO_2R^A , en donde R^A es un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{12} . En otro aspecto, X^1 y X^2 pueden ser independientemente H, BH_4 , un haluro, un
- 30 grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{10} , un grupo hidrocarboxi de C_1 a C_{10} , un grupo hidrocarbilaminilo de C_1 a C_{10} , un grupo hidrocarbilsililo de C_1 a C_{10} , un grupo hidrocarbilaminilsililo de C_1 a C_{10} , OBR^A_2 , u OSO_2R^A , en el que R^A es un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{10} . En otro aspecto, X^1 y X^2 independientemente pueden ser H, BH_4 , un haluro, un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_8 , un grupo hidrocarboxilo de C_1 a C_8 , un grupo hidrocarbilaminilo de C_1 a C_8 , un grupo hidrocarbilsililo de C_1 a C_8 , un grupo hidrocarbilaminilsililo de C_1 a C_8 , OBR^A_2 , u OSO_2R^A , en donde
- 35 R^A es un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_8 . En otro aspecto, X^1 y X^2 independientemente pueden ser un haluro o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} . Por ejemplo, X^1 y X^2 pueden ser Cl.
- En un aspecto, X^1 y X^2 independientemente pueden ser H, BH_4 , un haluro, o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36} , grupo hidrocarboxilo, grupo hidrocarbilaminilo, grupo hidrocarbilsililo, o grupo hidrocarbilaminilsililo, mientras
- 40 que en otro aspecto, X^1 y X^2 independientemente pueden ser H, BH_4 , o un grupo hidrocarboxilo C_1 a C_{18} , grupo hidrocarbilaminilo, grupo hidrocarbilsililo, o grupo hidrocarbilaminilsililo. En otro aspecto más, X^1 y X^2 independientemente pueden ser un haluro; alternativamente, un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{18} ; alternativamente, un grupo hidrocarboxilo de C_1 a C_{18} ; alternativamente, un grupo hidrocarbilaminilo de C_1 a C_{18} ; alternativamente, un grupo hidrocarbilsililo de C_1 a C_{18} ; o alternativamente, un grupo hidrocarbilaminilsililo de C_1 a C_{18} . En otro aspecto más, X^1 y X^2 pueden ser H; alternativamente, F; alternativamente, Cl; alternativamente, Br; alternativamente, I; alternativamente, BH_4 ; alternativamente, un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{18} ; alternativamente, un grupo hidrocarboxi de C_1 a C_{18} ; alternativamente, un grupo hidrocarbilaminilo de C_1 a C_{18} ; alternativamente, un grupo hidrocarbilsililo de C_1 a C_{18} ; o alternativamente, un grupo hidrocarbilaminilsililo de C_1 a C_{18} .
- 50
- X^1 y X^2 pueden ser independientemente, en algunos aspectos, H, un haluro, metilo, fenilo, bencilo, un alcoxi, un ariloxi, acetilacetato, formiato, acetato, estearato, oleato, benzoato, un alquilaminilo, un dialquilaminilo, un trihidrocarbilsililo o un hidrocarbilaminilsililo; de forma alternativa, H, un haluro, metilo, fenilo o bencilo; de forma alternativa, un alcoxi, un ariloxi o acetilacetato; de forma alternativa, un alquilaminilo o un
- 55 dialquilaminilo; de forma alternativa, un trihidrocarbilsililo o hidrocarbilaminilsililo; de forma alternativa, H o un

- haluro; de forma alternativa, metilo, fenilo, bencilo, un alcoxi, un ariloxi, acetilacetato, un alquilaminilo o un dialquilaminilo; de forma alternativa, H; de forma alternativa, un haluro; de forma alternativa, metilo; de forma alternativa, fenilo; de forma alternativa, bencilo; de forma alternativa, un alcoxi; de forma alternativa, un ariloxi; como alternativa, acetilacetato; de forma alternativa, un alquilaminilo; de forma alternativa, un dialquilaminilo;
- 5 de forma alternativa, un trihidrocarbilsililo; o de forma alternativa, un hidrocarbilsililo. En estos y otros aspectos, el grupo alcoxi, ariloxi, alquilaminilo, dialquilaminilo, trihidrocarbilsililo e hidrocarbilsililo pueden ser un alcoxi, ariloxi, alquilaminilo, dialquilaminilo, trihidrocarbilsililo e hidrocarbilsililo C_1 a C_{36} , C_1 a C_{18} , C_1 a C_{12} o C_1 a C_8 .
- 10 Además, X^1 y X^2 independientemente pueden ser, en ciertos aspectos, un haluro o un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{18} ; alternativamente, un haluro o un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_8 ; de forma alternativa, F, Cl, Br, I, metilo, bencilo o fenilo; de forma alternativa, Cl, metilo, bencilo o fenilo; de forma alternativa, un grupo alcoxi C_1 a C_{18} , ariloxi, alquilaminilo, dialquilaminilo, trihidrocarbilsililo o hidrocarbilsililo; de forma alternativa, un grupo alcoxi C_1 a C_8 , ariloxi, alquilaminilo, dialquilaminilo, trihidrocarbilsililo o hidrocarbilsililo; o de forma
- 15 alternativa, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, decenilo, fenilo, tolilo, bencilo, naftilo, trimetilsililo, triisopropilsililo, trifenilsililo o alildimetilsililo.
- En la fórmula (A), E^1 puede ser C o Si, y R^1 y R^2 independientemente pueden ser H o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} (por ejemplo, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_8 ; un grupo alquilo C_1 a C_{12} ; o metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo o hexilo). Alternativamente, R^1 y R^2 pueden conectarse para formar un grupo cíclico o heterocíclico que
- 20 tiene hasta 18 átomos de carbono o, alternativamente, hasta 12 átomos de carbono. Los grupos cíclicos incluyen fracciones cicloalquilo y cicloalqueno y dichas fracciones pueden incluir, pero no se limitan a, ciclopentilo, ciclopentenilo, ciclohexilo, ciclohexenilo y similares. Por ejemplo, los átomos puente E^1 , R^1 y R^2
- 25 pueden formar una fracción ciclopentilo o ciclohexilo. Los grupos cíclicos sustituidos con heteroátomos se pueden formar con heteroátomos de nitrógeno, oxígeno o azufre. Si bien estos grupos heterocíclicos pueden tener hasta 12 o 18 átomos de carbono, los grupos heterocíclicos pueden ser grupos de 3 miembros, 4 miembros, 5 miembros, 6 miembros o 7 miembros en algunos aspectos de esta invención.
- 30 R^3 en la fórmula (A) puede ser H o un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilsililo que tiene hasta 18 átomos de carbono. En un aspecto, R^3 puede ser un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 12 átomos de carbono, mientras que en otro aspecto, R^3 puede ser un grupo hidrocarbilsililo que tiene hasta 12 átomos de carbono (por ejemplo, R^3 puede ser trimetilsililo). En otro aspecto, R^3 puede ser H, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, decenilo,
- 35 fenilo, tolilo o bencilo. En otro aspecto más, R^3 puede ser un grupo alquilo o alqueno terminal que tiene hasta 8 átomos de carbono o, alternativamente, hasta 6 átomos de carbono. En otro aspecto más, R^3 puede ser metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo o hexilo.
- Ejemplos ilustrativos y no limitativos de compuestos metalocénicos puenteados de fórmula (A) y/o adecuados
- 40 para su uso como componente I del catalizador pueden incluir los siguientes compuestos (Me = metilo, Et = etilo, Pr = propilo, Bu = butilo, Ph = fenilo):







y similares, así como combinaciones de los mismos.

- 5 El componente catalizador II puede comprender, en aspectos particulares de esta invención, un compuesto metalloceno de hafnio no puentado con dos grupos ciclopentadienilo. Independientemente, cada grupo ciclopentadienilo puede estar sustituido o sin sustituir. Así, en un aspecto, uno de los dos grupos ciclopentadienilo puede estar sustituido, mientras que en otro aspecto, ambos grupos ciclopentadienilo pueden estar sustituidos.

10

Si está presente, cada sustituyente en el grupo ciclopentadienilo puede ser independientemente H, un haluro, un grupo hidrocarbilo de C₁ a C₃₆, un grupo hidrocarbilo halogenado de C₁ a C₃₆, un grupo hidrocarboxilo de C₁ a C₃₆, o un grupo hidrocarbilsililo de C₁ a C₃₆. Es importante destacar que cada sustituyente del grupo o grupos ciclopentadienilo puede ser el mismo o un grupo sustituyente diferente. Asimismo, cada sustituyente puede estar en cualquier posición en la estructura de anillo de ciclopentadienilo que se ajuste a las reglas de valencia química. En general, cualquier sustituyente puede ser independientemente H o cualquier haluro, grupo hidrocarbilo de C₁ a C₃₆, grupo hidrocarbilo halogenado de C₁ a C₃₆, grupo hidrocarboxilo de C₁ a C₃₆ o grupo hidrocarbilsililo de C₁ a C₃₆ descritos en el presente documento. Además de los sustituyentes representativos que se divulgan en el presente documento, se describen grupos hidrocarbilo, grupos hidrocarbilo halogenados, grupos hidrocarboxi y grupos hidrocarbilsililo adecuados adicionales, por ejemplo, en la Patente de EE. UU. N.º 9,758,600.

20

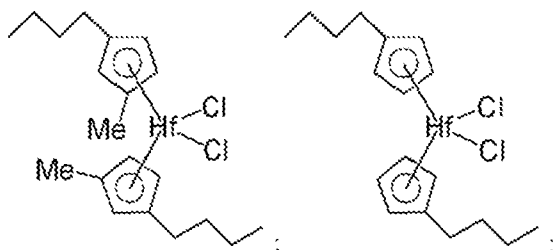
En un aspecto, por ejemplo, cada sustituyente independientemente puede ser un grupo hidrocarbilo de C₁ a C₁₂ o un grupo hidrocarbilsililo de C₁ a C₁₂. En otro aspecto, cada sustituyente puede ser independientemente un grupo alquilo de C₁ a C₈ o un grupo alquenilo de C₃ a C₈. En otro aspecto más, cada sustituyente independientemente puede ser H, Cl, CF₃, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo nonilo, un grupo decilo, un grupo etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, un grupo hexenilo, un grupo heptenilo, un

25

grupo octenilo, un grupo nonilo, un grupo decenilo, un grupo fenilo, un grupo tolilo, un grupo bencilo, un grupo naftilo, un grupo trimetilsililo, un grupo triisopropilsililo, un grupo trifenilsililo o un grupo alildimetilsililo. En otro aspecto más, los grupos ciclopentadienilo son iguales o diferentes, y son grupos ciclopentadienilo sustituidos con alquilo, por ejemplo, con un sustituyente alquilo C₁ a C₆.

5

Ejemplos no limitantes de compuestos metalocénicos no puenteados que son adecuados para su uso como componente catalizador II incluyen, pero no se limitan a, los siguientes:



10

y similares, o combinaciones de los mismos.

Según un aspecto de la presente invención, la relación en peso del componente catalizador I con respecto al componente catalizador II en la composición catalizadora puede estar en un intervalo de aproximadamente 25:1 a aproximadamente 1:25, de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:10, de aproximadamente 8:1 a aproximadamente 1:8, de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 1:5, de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 1:3; de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 1:2, de aproximadamente 1,5:1 a 1:1,5, de 1,25:1 a 1:1,25, o de 1,1:1 a 1:1,1. En otro aspecto, el componente catalizador I es el componente menor de la composición catalizadora, y en tales aspectos, la relación en peso entre el componente catalizador I y el componente catalizador II en la composición catalizadora puede estar en un intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:25, de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:20, de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 1:10, o de aproximadamente 1:3 a aproximadamente 1:15.

15

20

Además, el sistema de catalizador dual contiene un activador. Por ejemplo, el sistema catalítico dual puede contener un soporte-activador, un compuesto de aluminóxano, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante, y similares, o cualquier combinación de los mismos. El sistema catalítico puede contener uno o más activadores. En un aspecto, el sistema catalizador puede comprender un compuesto de aluminóxano, un compuesto de organoborón u organoborato, un compuesto iónico ionizante, y similares, o una combinación de los mismos. Los ejemplos de dichos activadores se divulgan por ejemplo en las patentes de EE. UU. N.º 3,242,099, 4,794,096, 4,808,561, 5,576,259, 5,807,938, 5,919,983 y 8,114,946. En otra realización, el sistema catalítico puede comprender un compuesto de aluminóxano. En otra realización más, el sistema catalítico puede comprender un compuesto de organoboro u organoborato. En otra realización más, el sistema catalítico puede comprender un compuesto iónico ionizante.

25

30

En otros aspectos, el sistema catalizador puede comprender un soporte-activador, por ejemplo, un soporte-activador que comprenda un óxido sólido tratado con un anión retractor de electrones. Los ejemplos de dichos materiales se divulgan por ejemplo en las patentes de EE. UU. N.º 7,294,599, 7,601,665, 7,884,163, 8,309,485, 8,623,973, y 9,023,959. Por ejemplo, el soporte-activador puede comprender alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina bromada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-circona fluorada, sílice-circona clorada, sílice-circona bromada, sílice-circona sulfatada, sílice-titania fluorada, alúmina recubierta de sílice fluorada-clorada, alúmina recubierta de sílice fluorada, alúmina recubierta de sílice sulfatada o alúmina recubierta de sílice fosfatada, y similares, así como cualquier combinación de las mismas. En algunos aspectos, el soporte-activador puede comprender un óxido sólido fluorado y/o un óxido sólido sulfatado.

35

40

45

Se pueden usar varios procesos para formar soportes-activadores útiles en la presente invención. Los procedimientos para poner en contacto el óxido sólido con el componente aceptor de electrones, componentes adecuados aceptores de electrones y cantidades de adición, impregnación con metales o iones metálicos (por ejemplo, cinc, níquel, vanadio, titanio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno, circonio, y similares, o combinaciones de los mismos), y diversos procedimientos y condiciones de calcinación se divulgan, por ejemplo, en las Patentes de EE. UU. N.º 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, 6,750,302, 7,294,599, 7,601,665, 7,884,163, y 8,309,485. Otros procedimientos adecuados para preparar soportes de activadores (por ejemplo, óxidos sólidos fluorados, óxidos sólidos sulfatados, etc.) son bien conocidos por los expertos en la materia.

50

55

La presente invención puede emplear composiciones catalíticas que contienen el componente catalítico I, el componente catalítico II, un activador (uno o más de uno), y opcionalmente, un cocatalizador. Cuando está presente, el cocatalizador puede incluir, pero no se limita a, metal alquilo, u organometal, cocatalizadores, con el metal que abarca boro, aluminio, zinc, y similares. Opcionalmente, los sistemas catalíticos proporcionados en el presente documento pueden comprender un cocatalizador o una combinación de cocatalizadores. Por ejemplo, los compuestos de alquilboro, alquilaluminio y alquilzinc pueden usarse a menudo como cocatalizadores en dichos sistemas catalizadores. Los compuestos de boro representativos pueden incluir, entre otros, tri-n-butil borano, tripropilborano, trietilborano y similares, y esto incluye combinaciones de dos o más de estos materiales. Sin limitarse a ellos, los compuestos de aluminio representativos (por ejemplo, compuestos de organoaluminio) pueden incluir trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-propilaluminio, tri-n-butilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-noctilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, etoxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio y similares, así como cualquier combinación de los mismos. Los compuestos de zinc ejemplares (p. ej., organozinc) que pueden usarse como cocatalizadores pueden incluir, entre otros, dimetilzinc, dietilzinc, dipropilzinc, dibutilzinc, dineopentilzinc, di(trimetilsilil)zinc, di(trietilsilil)cinc, di(triisopropilsilil)cinc, di(trifenilsilil)cinc, di(alildimetilsilil)cinc, di(trimetilsililmetil)cinc, y similares, o combinaciones de los mismos. Por consiguiente, en un aspecto de esta invención, la composición catalizadora dual puede comprender el componente catalizador I, el componente catalizador II, un soporte-activador y un compuesto organoaluminio (y/o un compuesto organozinc).

En otro aspecto de la presente invención, se proporciona una composición catalizadora que comprende el componente catalizador I, el componente catalizador II, un soporte activador y un compuesto organoaluminio, en la que esta composición catalizadora está sustancialmente libre de aluminóxanos, compuestos organoborón u organoborato, compuestos iónicos ionizantes y/u otros materiales similares; alternativamente, sustancialmente libre de aluminóxanos; alternativamente, sustancialmente libre de compuestos organoborón u organoborato; o alternativamente, sustancialmente libre de compuestos iónicos ionizantes. En estos aspectos, la composición del catalizador tiene actividad catalítica, analizada en el presente documento, en ausencia de estos materiales adicionales. Por ejemplo, una composición catalizadora de la presente invención puede consistir esencialmente en el componente catalizador I, el componente catalizador II, un activador-soporte y un compuesto organoaluminio, en los que no hay otros materiales presentes en la composición catalizadora que aumentarían/disminuirían la actividad de la composición catalizadora en más de aproximadamente un 10% de la actividad catalizadora de la composición catalizadora en ausencia de dichos materiales.

Las composiciones catalizadoras de la presente invención tienen generalmente una actividad catalizadora superior a unos 250 gramos de polímero de etileno (homopolímero y/o copolímero, según requiera el contexto) por gramo de activador-soporte por hora (abreviado g/g/h). En otro aspecto, la actividad del catalizador puede ser superior a unos 350, superior a unos 450 o superior a unos 550 g/g/h. Sin embargo, en otro aspecto, la actividad del catalizador puede ser superior a unos 700 g/g/h, superior a unos 1.000 g/g/h, o superior a unos 2.000 g/g/h, y a menudo tan alta como 3.500-6.000 g/g/h. Los rangos ilustrativos y no limitantes para la actividad del catalizador incluyen desde aproximadamente 500 a aproximadamente 5.000, desde aproximadamente 750 a aproximadamente 4.000, o desde aproximadamente 1.000 a aproximadamente 3.500 g/g/h, y similares. Estas actividades se miden en condiciones de polimerización en barbotina, con un cocatalizador de triisobutilaluminio, usando isobutano como diluyente, a una temperatura de polimerización de unos 80 °C y una presión del reactor de 2,34 MPa (350 psig). Además, en algunos aspectos, el activador-soporte puede comprender alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada o alúmina recubierta de sílice fluorada, aunque sin limitarse a ello.

La presente invención abarca además métodos de fabricación de estas composiciones catalizadoras, como, por ejemplo, la puesta en contacto de los respectivos componentes catalizadores en cualquier orden o secuencia. En un aspecto, por ejemplo, la composición catalizadora puede producirse mediante un proceso que comprende poner en contacto, en cualquier orden, el componente catalizador I, el componente catalizador II y el activador, mientras que en otro aspecto, la composición catalizadora puede producirse mediante un proceso que comprende poner en contacto, en cualquier orden, el componente catalizador I, el componente catalizador II, el activador y el cocatalizador.

Los polímeros de olefina (p. ej., polímeros de etileno) pueden producirse a partir de los sistemas catalizadores divulgados mediante cualquier proceso de polimerización de olefinas adecuado usando diversos tipos de reactores de polimerización, sistemas de reactores de polimerización y condiciones de reacción de polimerización. El proceso de polimerización de olefinas para polimerizar olefinas en presencia de una composición catalizadora de la presente invención comprende poner en contacto la composición catalizadora con un monómero de olefina y un comonómero de olefina (uno o más) en un sistema de reactor de polimerización en condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina, en el que la composición catalizadora puede comprender, como se divulga en el presente documento, el componente catalizador I, el componente catalizador II, un activador y un cocatalizador opcional. Esta invención también abarca cualquier polímero de olefina (por ejemplo, polímeros de etileno) producido por cualquiera de los procesos de polimerización divulgados en el presente documento.

Tal como se usa en el presente documento, un "reactor de polimerización" incluye cualquier reactor de polimerización capaz de polimerizar (incluida la oligomerización) monómeros de olefina y comonómeros (uno o más de un comonómeros) para producir homopolímeros, copolímeros, terpolímeros y similares. Los diversos tipos de reactores de polimerización incluyen los que pueden denominarse reactor discontinuo, reactor de suspensión, reactor en fase gaseosa, reactor de solución, reactor de alta presión, reactor tubular, reactor autoclave, y similares, o combinaciones de los mismos; o alternatively, el sistema de reactor de polimerización puede comprender un reactor de suspensión, un reactor en fase gaseosa, un reactor de solución, o una combinación de los mismos. Las condiciones de polimerización para los diversos tipos de reactores son muy conocidas por los expertos en la técnica. Los reactores de fase gaseosa pueden comprender reactores de lecho fluidizado o reactores horizontales por etapas. Los reactores de suspensión pueden comprender bucles verticales u horizontales. Los reactores de alta presión pueden comprender reactores de autoclave o tubulares. Los tipos de reactor pueden incluir procedimientos discontinuos o continuos. Los procesos continuos pueden usar descarga de producto intermitente y/o continua. Los sistemas y procedimientos de reactores de polimerización también pueden incluir el reciclaje directo parcial o total del monómero sin reaccionar, el comonómero sin reaccionar y/o el diluyente.

Un sistema de reactor de polimerización puede comprender un único reactor o múltiples reactores (2 reactores, más de 2 reactores, etc.) del mismo o diferente tipo. Por ejemplo, el sistema de reactor de polimerización puede comprender un reactor de suspensión, un reactor de fase gaseosa, un reactor de disolución o una combinación de dos o más de estos reactores. La producción de polímeros en múltiples reactores puede incluir varias etapas en al menos dos reactores de polimerización independientes interconectados mediante un dispositivo de transferencia que hace posible transferir los polímeros resultantes del primer reactor de polimerización al segundo reactor. Las condiciones de polimerización deseadas en uno de los reactores pueden ser diferentes de las condiciones de funcionamiento del otro o de los otros reactores. Alternativamente, la polimerización en múltiples reactores puede incluir la transferencia manual de polímero de un reactor a los reactores subsiguientes para la polimerización continua. Los sistemas de múltiples reactores pueden incluir cualquier combinación que incluya, entre otros, múltiples reactores de bucle, múltiples reactores de fase gaseosa, una combinación de reactores de fase gaseosa y de bucle, múltiples reactores de alta presión o una combinación de reactores de alta presión con reactores de bucle y/o fase gaseosa. Los reactores múltiples se pueden operar en serie, en paralelo, o de ambas formas. Por consiguiente, la presente invención abarca sistemas de reactor de polimerización que comprenden un solo reactor, que comprenden dos reactores, y que comprenden más de dos reactores. El sistema de reactor de polimerización puede comprender un reactor de suspensión, un reactor de fase gaseosa, un reactor de solución, en determinados aspectos de esta invención, así como combinaciones de múltiples reactores de los mismos.

Según un aspecto, el sistema de reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de lodos de bucle que comprenda bucles verticales u horizontales. El monómero, el diluyente, el catalizador y el comonómero pueden alimentarse continuamente a un reactor de bucle donde se produce la polimerización. En general, los procedimientos continuos pueden comprender la introducción continua de monómero/comonómero, catalizador y diluyente en un reactor de polimerización y la retirada continua de una suspensión, que comprende partículas poliméricas y diluyente, de este reactor. El efluente del reactor se puede evaporar de forma instantánea para retirar el polímero sólido de los líquidos que comprenden el diluyente, el monómero y/o el comonómero. Se pueden usar varias tecnologías para esta etapa de separación, incluyendo, pero sin limitarse a ello, el flasheo que puede incluir cualquier combinación de adición de calor y reducción de presión, la separación por acción ciclónica en un ciclón o hidrociclón, o la separación por centrifugación.

Un proceso típico de polimerización en suspensión (también conocido como proceso en forma de partículas) se describe, por ejemplo, en las patentes de EE. UU. N.º 3,248,179, 4,501,885, 5,565,175, 5,575,979, 6,239,235, 6,262,191, 6,833,415, y 8,822,608

Los diluyentes adecuados usados en la polimerización en suspensión incluyen, entre otros, el monómero que se polimeriza y los hidrocarburos que son líquidos en 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 producirse en condiciones de polimerización en masa donde no se usa diluyente.

Según otro aspecto, el sistema de reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor en fase gaseosa (por ejemplo, un reactor de lecho fluidizado). Dichos sistemas de reactores pueden emplear una corriente de reciclaje continua que contiene uno o más monómeros ciclados de manera continua a través de un lecho fluidizado, en presencia del catalizador, en condiciones de polimerización. La corriente de reciclaje se puede retirar del lecho fluidizado y se puede volver a reciclar en el reactor. Simultáneamente, el producto de polímero se puede retirar del reactor y se puede añadir monómero nuevo o recién preparado para sustituir el monómero polimerizado. Dichos reactores de fase gaseosa pueden comprender un procedimiento para la polimerización de olefinas en fase gaseosa en varias etapas, en el que las olefinas se polimerizan en fase gaseosa en al menos dos zonas de polimerización en fase gaseosa independientes mientras se suministra un polímero que contiene catalizador formado en una primera zona de polimerización a una segunda zona de

polimerización. Los reactores de fase gaseosa representativos se divulgan en las Patentes de EE. UU. N.º 5,352,749, 4,588,790, 5,436,304, 7,531,606, y 7,598,327.

Según aún otro aspecto, el sistema de reactor de polimerización puede comprender un reactor de polimerización de alta presión, por ejemplo, puede comprender un reactor tubular o un reactor autoclave. Los reactores tubulares pueden tener diversas zonas donde se añaden monómeros, iniciadores o catalizadores nuevos. El monómero se puede arrastrar en una corriente gaseosa inerte y se puede introducir en una zona del reactor. Los iniciadores, catalizadores y/o componentes catalíticos se pueden arrastrar en una corriente gaseosa y se pueden introducir en otra zona del reactor. Las corrientes de gas se pueden entremezclar para la polimerización. El calor y la presión se pueden emplear de manera apropiada para obtener las condiciones óptimas de reacción de polimerización.

Según otro aspecto más, el sistema de reactor de polimerización puede comprender un reactor de polimerización en solución en el que el monómero/comonómero se pone en contacto con la composición catalizadora mediante agitación adecuada u otros medios. Se puede emplear un vehículo que comprenda un diluyente orgánico inerte o monómero en exceso. Si se desea, el monómero/comonómero se puede poner en contacto en fase de vapor con el producto de la reacción catalítica, en presencia o ausencia de material líquido. La zona de polimerización se puede mantener a temperaturas y presiones que darán como resultado la formación de una solución del polímero en un medio de reacción. Se puede emplear agitación para obtener un control mejor de la temperatura y para mantener las mezclas de polimerización uniformes en toda la zona de polimerización. Se usan medios adecuados para disipar el calor exotérmico de la polimerización.

El sistema de reactor de polimerización puede comprender además cualquier combinación de al menos un sistema de alimentación de materia prima, al menos un sistema de alimentación para el catalizador o los componentes del catalizador y/o al menos un sistema de recuperación de polímero. Los sistemas de reactores adecuados pueden incluir además sistemas de purificación de materias primas, almacenamiento y preparación de catalizadores, extrusión, refrigeración del reactor, recuperación de polímeros, fraccionamiento, reciclado, almacenamiento, carga, análisis de laboratorio y control del proceso. En función de las propiedades deseadas del polímero de olefina, se puede añadir hidrógeno al reactor de polimerización según sea necesario (por ejemplo, de manera continua, pulsada, etc.).

Las condiciones de polimerización que pueden controlarse para aumentar la eficacia y proporcionar las propiedades deseadas del polímero pueden incluir la temperatura, la presión y las concentraciones de diversos reactivos. La temperatura de polimerización puede afectar a la productividad del catalizador, el peso molecular del polímero y la distribución de peso molecular. Varias condiciones de polimerización pueden mantenerse sustancialmente constantes, por ejemplo, para la producción de un grado particular del polímero de olefina (o polímero de etileno). Una temperatura de polimerización adecuada puede ser cualquier temperatura por debajo de la temperatura de despolimerización según la ecuación de la energía libre de Gibbs. Típicamente, esto incluye de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 280 °C, por ejemplo, o de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 120 °C, en función del tipo de reactor o reactores de polimerización. En algunos sistemas de reactor, la temperatura de polimerización generalmente puede estar dentro de un rango de aproximadamente 70 °C a aproximadamente 100 °C, o de aproximadamente 75 °C a aproximadamente 95 °C.

Las presiones adecuadas también variarán según el tipo de reactor y polimerización. La presión para las polimerizaciones en fase líquida en un reactor de bucle es típicamente menor que 6,9 MPa (1.000 psig). La presión para la polimerización en fase gaseosa suele ser de aproximadamente 1,4 MPa a 3,4 MPa (200 psig a 500 psig). La polimerización a alta presión en reactores tubulares o de autoclave se lleva a cabo, en general, a aproximadamente de 138 MPa a 517 MPa (20.000 psig a 75.000 psig). Los reactores de polimerización también pueden hacerse funcionar en una región supercrítica que se produce en general a temperaturas y presiones más altas. El funcionamiento por encima del punto crítico de un diagrama de presión/temperatura (fase supercrítica) puede ofrecer ventajas al procedimiento de reacción de polimerización.

Los monómeros de olefina que pueden emplearse con las composiciones catalizadoras y los procesos de polimerización de esta invención pueden incluir típicamente compuestos de olefina que tengan de 2 a 30 átomos de carbono por molécula y que tengan al menos un doble enlace olefínico, como etileno o propileno. En un aspecto, el monómero de olefina puede comprender una olefina C_2-C_{20} ; alternatively, una alfaolefina C_2-C_{20} ; alternatively, una olefina C_2-C_{10} ; alternatively, una alfaolefina C_2-C_{10} ; alternatively, el monómero de olefina puede comprender etileno; o alternatively, el monómero de olefina puede comprender propileno (por ejemplo, para producir un homopolímero de polipropileno o un copolímero a base de propileno).

Cuando se desea un copolímero (o, alternatively, un terpolímero), el monómero de olefina y el comonómero de olefina pueden comprender independientemente, por ejemplo, una alfa-olefina C_2-C_{20} . En algunos aspectos, el monómero de olefina puede comprender etileno o propileno, que se copolimeriza con al menos un comonómero (por ejemplo, una alfa-olefina C_2-C_{20} , una alfa-olefina C_3-C_{20} , etc.). Según un aspecto de esta invención, el monómero de usado en el proceso de polimerización puede comprender etileno. En este

aspecto, el comonómero puede comprender una alfa-olefina C₃-C₁₀; alternatively, el comonómero puede comprender 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, estireno, o cualquier combinación de los mismos; alternatively, el comonómero puede comprender 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, o cualquier combinación de los mismos; alternatively, el comonómero puede comprender 1-buteno; alternatively, el comonómero puede comprender 1-hexeno; o alternatively, el comonómero puede comprender 1-octeno.

Ejemplos

La invención se ilustra además mediante los siguientes ejemplos, que no deben interpretarse en modo alguno como una imposición de limitaciones al alcance de esta invención.

El índice de fusión (MI, g/10 min) se determinó de acuerdo con la norma ASTM D1238 a 190 °C con un peso de 2.160 gramos, y el índice de fusión de alta carga (HLMi, g/10 min) se determinó de acuerdo con la norma ASTM D1238 a 190 °C con un peso de 21.600 gramos. La densidad se determinó en gramos por centímetro cúbico (g/cm³) en una muestra moldeada por compresión, enfriada a 15 °C por hora y acondicionada durante 40 horas a temperatura ambiente de acuerdo con ASTM D1505 y ASTM D4703.

Los pesos moleculares y las distribuciones de pesos moleculares se obtuvieron usando un sistema PL-GPC 220 (Polymer Labs, an Agilent Company) equipado con un detector IR4 (Polymer Char, España) y tres columnas Styragel HMW-6E GPC (Waters, MA) funcionando a 145 °C. El caudal de la fase móvil de 1,2,4-triclorobenceno (TCB) que contenía 0,5 g/l de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol (BHT) se ajustó en 1 mL/min, y las concentraciones de solución polimérica estaban dentro del intervalo de 1,0-1,5 mg/mL, dependiendo del peso molecular. La preparación de las muestras se llevó a cabo a 150 °C durante 4 horas, con agitación ocasional y suave, antes de transferir las soluciones a viales de muestras para su inyección. Se usó un volumen de inyección de aproximadamente 400 µL. Se usó el método de calibración integral para deducir los pesos moleculares y las distribuciones de pesos moleculares usando como patrón una resina de polietileno de alta densidad de Chevron Phillips Chemical Company, MARLEX® BHB5003. La tabla integral del patrón se predeterminó en un experimento independiente con SEC-MALS. M_n es el peso molecular medio en número, M_w es el peso molecular medio en peso, M_z es el peso molecular medio z y M_p es el peso molecular máximo (la ubicación, en peso molecular, del punto máximo de la curva de distribución de pesos moleculares). El parámetro IB se determinó a partir de la curva de distribución del peso molecular (diagrama de dW/d(log M) frente al Log M; normalizado a un área igual a 1), y se define como 1/[dW/d(Log M)]_{MAX}.

Las caracterizaciones reológicas del fundido se realizaron como se indica a continuación. Las mediciones de cizalladura oscilatoria para deformaciones pequeñas (menos del 10 %) se llevaron a cabo en un reómetro Anton Paar MCR usando geometría de placas paralelas. Todos los ensayos reológicos se llevaron a cabo a 190 °C. A continuación, los datos de viscosidad compleja $|\eta^*|$ frente a la frecuencia (ω) se ajustaron a la curva usando el modelo empírico modificado de tres parámetros Carreau-Yasuda (CY) para obtener la viscosidad de cizallamiento cero - η_0 , el tiempo de relajación viscosa característico - τ_η , y el parámetro de amplitud - α (parámetro CY-a). El modelo empírico de Carreau-Yasuda (CY) simplificado es como se indica a continuación.

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

en donde:

$|\eta^*(\omega)|$ = magnitud de viscosidad del cizalladura compleja;

η_0 = viscosidad a cizalladura nula;

τ_η = tiempo de relajación viscosa (Tau(η));

α = parámetro "amplitud" (parámetro CY-a);

n = fija la pendiente final de la ley de potencia, fijada en 2/11; y

ω = frecuencia angular de deformación de cizalladura oscilatoria.

Los detalles sobre el significado y la 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 and O. Hassager, *Dynamics of Polymeric Liquids, Volumen 1, Fluid Mechanics*, 2ª edición, John Wiley & Sons (1987).

El procedimiento ATREF fue el siguiente. Se cargaron secuencialmente cuarenta mg de la muestra de polímero y 20 mL de 1,2,4-triclorobenceno (TCB) en un recipiente en un instrumento PolyChar TREF 200 +. Después de disolver el polímero, una alícuota (500 microlitros) de la solución de polímero se cargó en la columna

(granalla de acero inoxidable) a 150 °C y se enfrió a 0,5 °C/min a 25 °C. A continuación, se inició la elución con un caudal de 0,5 mL/min de TCB y calentando a 1 °C/min hasta 120 °C y analizando con un detector IR. La temperatura máxima ATREF es la ubicación, en temperatura, del punto más alto de la curva ATREF.

- 5 Las ramas de cadena larga (LCB) por 1.000.000 de átomos de carbono totales del polímero global se calcularon usando el método de Janzen y Colby (*J. Mol. Struct.*, 485/486, 569-584 (1999)), a partir de valores de viscosidad de cizallamiento cero, η_0 (determinados a partir del modelo Carreau-Yasuda, descrito anteriormente), y valores medidos de Mw obtenidos usando un detector de dispersión de luz multiángulo Dawn EOS (Wyatt).

10

El contenido de LCB en la fracción de alto peso molecular y la distribución de LCB se determinaron usando el método establecido por Yu, et al. (Yu, DesLauriers, Rohlfing, *Polymer*, **2015**, 46, 5165-5192). Brevemente, en el sistema SEC-MALS, un fotómetro DAWN EOS (Wyatt Technology, Santa Barbara, CA) se acopló a un sistema GPC Waters 150-CV plus (Milford, MA) o a un sistema GPC PL-210 (Polymer Labs, una empresa de Agilent) a través de una línea de transferencia en caliente controlada a 145 °C. La fase móvil desgasificada 1,2,4-triclorobenceno (TCB) con un 0,5 % en peso de BHT (butilhidroxitolueno) se bombeó a través de un filtro en línea antes de pasar por un banco de columnas SEC. Las soluciones de polímero inyectadas en el sistema fueron llevadas corriente abajo hasta las columnas por la fase móvil para su fraccionamiento. Los polímeros fraccionados se eluyeron primero a través del fotómetro MALS donde se registraron señales de dispersión de luz antes de pasar por el detector de índice de refracción diferencial (DRI) o un detector IR4 (Polymer Characterization SA, España) donde se cuantificaron sus concentraciones.

20

El sistema DAWN EOS se calibró con tolueno puro a temperatura ambiente para convertir el voltaje medido en intensidad de luz dispersa. Durante la calibración, el tolueno se filtró con un filtro de 0,02 μm (Whatman) y se hizo pasar directamente a través de la celda de flujo del sistema EOS. A temperatura ambiente, la relación de Rayleigh viene dada por $1,406 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$. Se empleó un estándar estrecho de poliestireno (PS) (American Polymer Standards) con MW de 30.000 g/mol a una concentración de unos 5~10 mg/mL en TCB para normalizar el sistema a 145 °C. En las condiciones cromatográficas dadas, el radio de giro (R_g) del poliestireno (PS) se estimó en 5,6 nm. El detector de índice de refracción diferencial (DRI) se calibró con una cantidad conocida de patrón PE. Al promediar las áreas cromatográficas totales de los cromatogramas registrados para al menos cinco inyecciones, se obtuvo la constante DRI (α_{RI}) usando la siguiente ecuación (ecuación 1):

25

30

$$\alpha_{RI} = \left(\frac{dn}{dc} \right) c / I_{RI} \quad \text{Ecuación 1}$$

donde I_{RI} es la intensidad del detector DRI, c es la concentración de polímero y dn/dc es el incremento del índice de refracción de PE en TCB a la temperatura de medición.

35

A un caudal establecido en 0,7 mL/min, la fase móvil se eluyó a través de tres (3) columnas A mixtas de 7,5 mm $\times$ 300 mm y 20 μm (Polymer Labs, una empresa de Agilent). Se prepararon soluciones de PE con concentraciones nominales de 1,5 mg/mL a 150 °C durante 4 h. En cada corte cromatográfico, tanto el peso molecular absoluto (M) como el radio cuadrático medio (RMS), también conocido como radio de giro, R_g , se obtuvieron a partir de los gráficos de Debye. El control de PE lineal empleado fue CPChem Marlex™ HiD9640, un PE de alta densidad con amplia MWD. El incremento del índice de refracción dn/dc usado en este estudio fue de 0,097 mL/g para el PE disuelto en TCB a 135 °C.

40

Se empleó el método Zimm-Stockmayer (Zimm, Stockmayer, *J. Chem. Phys.* **1949**, 17, 1301) para determinar la cantidad de LCB en las resinas de polietileno. En SEC-MALS, tanto M como R_g se midieron simultáneamente en cada corte de un cromatograma. Con el mismo peso molecular, R_g de un polímero ramificado es menor que el de un polímero lineal. El factor de índice de ramificación (g_M) se define como la relación entre el radio de giro cuadrático medio del polímero ramificado y el del polímero lineal del mismo peso molecular usando la ecuación 2,

50

$$g_M = \left(\frac{\langle R_g^2 \rangle_b}{\langle R_g^2 \rangle_l} \right)_M \quad \text{Ecuación 2}$$

donde los subíndices b y l representan el polímero ramificado y lineal, respectivamente.

La media ponderal de LCB por molécula (B_{3w}) se calculó mediante la ecuación 3 usando un programa informático propio,

55

$$g_M = \frac{6}{B_{3w}} \left\{ \frac{1}{2} \left(\frac{2 + B_{3w}}{B_{3w}} \right)^{\frac{1}{2}} \ln \left[\frac{(2 + B_{3w})^{\frac{1}{2}} + (B_{3w})^{\frac{1}{2}}}{(2 + B_{3w})^{\frac{1}{2}} - (B_{3w})^{\frac{1}{2}}} \right] - 1 \right\} \quad (3)$$

La frecuencia de LCB (λ_{Mi} , número de LCB por cada 1.000 carbonos totales) se calculó usando la ecuación 4 usando el valor B_{3w} obtenido de la ecuación 3,

$$\lambda_{Mi} = 1.000 \times M_0 \times B_{3w} / M_i \quad (4)$$

5 donde M_0 es el peso molecular unitario del polietileno, M_i es el peso molecular de la i -ésima porción.

Dado que la presencia de SCB en un polímero puede afectar su relación R_g -MW, el efecto SCB se corrigió antes de usar las ecuaciones 3 y 4 para el cálculo de la distribución LCB y LCB de los copolímeros de PE. Para corregir el efecto SCB en el índice de ramificación a lo largo del MWD, se necesitan dos relaciones: una es la
10 la relación entre el factor de corrección del índice de ramificación (Δg_M) y el contenido de SCB (x_{SCB}), y la otra es la relación entre el contenido de SCB y el peso molecular, ambos determinados experimentalmente. Matemáticamente, el producto de estas dos relaciones da el factor de corrección del índice de ramificación (Δg_M) en función de MW, como se muestra en la ecuación 5,

$$\frac{d(\Delta g_M)}{d(M)} = \frac{d(x_{SCB})}{d(M)} \times \frac{d(\Delta g_M)}{d(x_{SCB})} \quad (5)$$

15 donde x_{SCB} es el contenido en SCB (es decir, el número de SCB por cada 1.000 carbonos totales) del copolímero en cuestión.

Para establecer la relación entre Δg_M y x_{SCB} , se usaron los estándares de PE que cumplían los siguientes
20 criterios: los estándares no contienen prácticamente LCB y tienen una distribución plana de SCB y contenidos conocidos de SCB. Se usaron al menos cinco estándares SCB para la corrección del efecto SCB. El contenido de SCB de estos estándares de SCB oscilaba entre 0 y 34 SCB/1.000 átomos de carbono totales.

El contenido de ramificaciones de cadena corta y la distribución de ramificaciones de cadena corta (SCBD) a lo largo de la distribución de pesos moleculares se determinaron mediante un sistema GPC detectado por IR5 (IR5-GPC), en el que el sistema GPC era un sistema PL220 GPC/SEC (Polymer Labs, una empresa de Agilent) equipado con tres columnas Styragel HMW-6E (Waters, MA) para la separación de polímeros. Se puede conectar un detector IR5 MCT enfriado termoeléctricamente (IR5) (Polymer Char, España) a las columnas GPC a través de una línea de transferencia caliente. Los datos cromatográficos se obtuvieron a partir de dos puertos
30 de salida del detector IR5. En primer lugar, la señal analógica pasa del puerto de salida analógico a un digitalizador antes de conectarse al ordenador «A» para las determinaciones de peso molecular mediante el software Cirrus (Polymer Labs, ahora una empresa de Agilent) y el método de calibración integral usando una resina HDPE Marlex™ BHB5003 (Chevron Phillips Chemical) como patrón de peso molecular. Las señales digitales, por su parte, van a través de un cable USB directamente al Ordenador "B", donde son recogidas por
35 un software de recogida de datos LabView proporcionado por Polymer Char. Las condiciones cromatográficas se ajustaron como se muestra a continuación: temperatura de horno de columna de 145 °C; caudal de 1 mL/min; volumen de inyección de 0,4 mL; y concentración de polímero de aproximadamente 2 mg/mL, dependiendo del peso molecular de la muestra. Las temperaturas tanto para la línea de transferencia caliente como para la celda de muestra del detector IR5 se establecieron en 150 °C, mientras que la temperatura de la electrónica del detector IR5 se establece en 60 °C. El contenido de la ramificación de cadena corta se determina a través de un método interno usando la relación de intensidad de CH_3 (I_{CH_3}) con respecto a CH_2 (I_{CH_2}) junto con una curva de calibración. La curva de calibración es un gráfico del contenido de SCB (x_{SCB}) en función de la relación de intensidad de I_{CH_3}/I_{CH_2} . Para obtener una curva de calibración, se usó un grupo de resinas de polietileno (no menor que 5) de valor de concentración de SCB de cero a cerca de 32 SCB/1.000 carbonos
45 totales (patrones normalizados SCB). Todos estos patrones normalizados de SCB tienen valores de concentración conocidos de SCB y perfiles planos de SCBD predeterminados por separado mediante RMN y el fraccionamiento en gradiente de disolvente junto con los métodos de RMN (SGF-RMN). usando las curvas de calibración de SCB establecidas de esta manera, se obtuvieron perfiles de distribución de ramificación de cadena corta a lo largo de la distribución de peso molecular para resinas fraccionadas por el sistema IR5-GPC exactamente en las mismas condiciones cromatográficas que para estos patrones normalizados de SCB. La relación entre la relación de intensidad y volumen de elución se convierte en una distribución de SCB en función de MWD usando una curva de calibración de SCB predeterminada (es decir, relación de intensidad de I_{CH_3}/I_{CH_2} frente al contenido de SCB) y la curva de calibración de MW (es decir, peso molecular frente a tiempo de elución) para convertir la relación de intensidad de I_{CH_3}/I_{CH_2} y tiempo de elución en contenido de SCB y peso
55 molecular, respectivamente.

La viscosidad extensional se midió en un reómetro rotacional (Physica MCR-500, Anton Paar) usando el accesorio de viscosidad extensional, un reómetro extensional Sentimanat (modelo SER-3 plataforma universal de pruebas, Xpansion Instruments). El accesorio SER permite medir fácilmente la viscosidad extensional
60 transitoria en función del tiempo.

Las muestras de prueba se prepararon mediante moldeo por compresión a 182 °C. Las muestras de pellets se dejaron fundir a una presión relativamente baja durante 1 minuto y luego se sometieron a una alta presión de moldeo durante 2 minutos más. A continuación, se apagó la prensa caliente para un enfriamiento lento. La placa enfriada se recuperó de la prensa al día siguiente. Se cortaron tiras rectangulares con dimensiones de 12,77 × 18 mm de la placa moldeada y se midió el espesor de la muestra.

La plataforma de prueba SER tiene dos tambores que giran en dirección opuesta (M.L. Sentmanat, "Plataforma de prueba universal en miniatura: desde la reología de fusión extensional hasta el comportamiento de deformación en estado sólido", *Rheol. Acta* **43**, 657 (2004); M.L. Sentmanat, B.N. Wang, G.H. McKinley, "Medición de la reología extensional transitoria de las masas fundidas de polietileno usando la plataforma de prueba universal SER", *J. Rheol.* **49**, 585 (2005)). Las muestras rectangulares se probaron sujetándolas a los dos postes del dispositivo y luego se cerró el horno para calentarlas a 150 °C, donde se recocieron a 150 °C durante 30 segundos para permitir que la temperatura alcanzara el equilibrio. Luego, la muestra se estiró a velocidades de deformación Hencky constantes $\dot{\epsilon}_H$ entre 0,03 y 25 s⁻¹ a 150 °C. El par M resultante de la fuerza de estiramiento tangencial de la muestra entre los tambores giratorios F se registró mediante el reómetro rotacional:

$$M(t) = 2RF(t) \quad (A)$$

donde el radio de los tambores $R = 5,155$ mm. La tasa de deformación de Hencky $\dot{\epsilon}_H$ a una velocidad de rotación del tambor constante Ω es

$$\dot{\epsilon}_H = \frac{2\Omega R}{L} \quad (B)$$

donde la longitud de la zona de estiramiento entre los tambores giratorios $L = 12,72$ mm. La viscosidad extensional transitoria $\eta_E^+(t)$ se obtuvo para una velocidad de deformación de Hencky dada como

$$\eta_E^+(t) = \frac{\sigma_E(t)}{\dot{\epsilon}_E} = \frac{F(t)}{A(t,T)\dot{\epsilon}_E} \quad (C)$$

donde $A(t,T)$ es el área de la sección transversal de la muestra que se expande térmicamente al fundirse y disminuye exponencialmente con el estiramiento:

$$A(t,T) = A_o \exp(-\dot{\epsilon}_E t) \left(\frac{\rho_s}{\rho(T)} \right)^{2/3} \quad (D)$$

donde A_o y ρ_s son el área transversal inicial y la densidad de la muestra medida a temperatura ambiente en estado sólido. La densidad de fusión $\rho(T)$ viene dada por $\rho(T) = \rho_o - \Delta\rho(T-273,15)T$. Por lo tanto, la viscosidad extensional transitoria $\eta_E^+(t)$ en función del tiempo se calculó en cada tasa de extensión como

$$\eta_E^+(t) = \frac{M - M_{\text{offset}}}{2R\dot{\epsilon}_E A_o \exp(-\dot{\epsilon}_E t)} \left(\frac{\rho(T)}{\rho_s} \right)^{2/3} \quad (E)$$

donde M_{offset} es un par preestablecido que se puede aplicar antes de la prueba real. Para comparar la respuesta extensional con el límite viscoelástico lineal (LVE), la envolvente LVE $3\eta^+(t)$ se obtuvo a partir del espectro de relajación de los datos de barrido de frecuencia dinámica medidos a 150 °C como

$$\eta^+(t) = \sum_{i=1}^N G_i \lambda_i [1 - \exp(-t/\lambda_i)] \quad (F)$$

donde el conjunto de G_i y λ_i definen el espectro de relajación del material.

En general, se ha observado que cuando existe ramificación de cadena larga en el polímero, la viscosidad extensional transitoria se desvía drásticamente de la LVE aumentando la pendiente justo antes de la rotura. Este comportamiento se llama endurecimiento por deformación. En cambio, para las resinas lineales, las curvas de crecimiento de la viscosidad extensional transitoria no muestran endurecimiento por deformación al seguir la envolvente LVE ($3\eta^+(t)$) según la regla de Trouton.

Las resistencias al desgarro Elmendorf (g/mil) en la dirección de la máquina (MD) y en la dirección transversal (TD) se midieron en un aparato de ensayo de desgarro Testing Machines Inc. (Modelo 83-11-00) de acuerdo con la norma ASTM D1922. La opacidad de la película (%) se determinó de acuerdo con ASTM D1003.

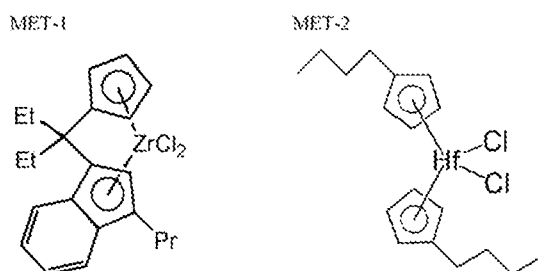
El contenido de metales, como la cantidad de residuos de catalizador en el polímero o la película de etileno (en ppm), puede determinarse mediante análisis ICP en un instrumento PerkinElmer Optima 8300. Las muestras de polímeros pueden incinerarse en un horno Thermolyne con ácido sulfúrico durante la noche, seguido de una digestión ácida en un HotBlock con HCl y HNO₃ (3:1 v:v).

Los soportes-activadores de alúmina recubiertos de sílice fluorada (FSCA) se prepararon del siguiente modo. La bohemita se obtuvo de W. R. Grace & Company bajo la denominación "Alumina A" y con una superficie de 300 m²/g, un volumen de poro de 1,3 mL/g y un tamaño medio de partícula de 100 micras. La alúmina se calcinó primero en aire seco a aproximadamente 600 °C durante alrededor de 6 horas, se enfrió a temperatura normal y luego se puso en contacto con tetraetilortosilicato en isopropanol para alcanzar el 25 % en peso de SiO₂. Después del secado, la alúmina revestida con sílice se calcinó a 600 °C durante 3 horas. La alúmina revestida de sílice fluorada (7 % en peso de F) se preparó impregnando la alúmina revestida de sílice calcinada con una disolución de bifluoruro de amonio en metanol, secando y a continuación calcinando durante 3 horas a 600 °C en aire seco. Posteriormente, la alúmina recubierta de sílice fluorada (FSCA) se recogió y almacenó bajo nitrógeno seco y se usó sin exponerla a la atmósfera.

Ejemplos 1-12

El Ejemplo Comparativo 11 fue una resina de copolímero de etileno de densidad media catalizada con metalloceno disponible comercialmente de Chevron-Phillips Chemical Company LP, y el Ejemplo Comparativo 12 fue una resina de copolímero de etileno de densidad media catalizada con cromo disponible comercialmente de Chevron-Phillips Chemical Company LP.

Los experimentos de polimerización de los Ejemplos 1-10 se llevaron a cabo durante 30-60 min en un reactor autoclave de acero inoxidable de uno o cinco galones que contenía isobutano como diluyente e hidrógeno añadido desde un recipiente auxiliar de 325 cc. La **Tabla I** resume ciertas condiciones de polimerización para los Ejemplos 1-10. Generalmente, las soluciones de los compuestos de metalloceno se prepararon disolviendo aproximadamente 20 mg en total de los metallocenos del componente catalizador I y del componente catalizador II en 20 mL de tolueno. Bajo una purga de isobutano, se cargaron TIBA (1 M en heptanos), FSCA y las soluciones de metalloceno en ese orden a un reactor frío a través de un puerto de carga. Se cerró el reactor y se añadió isobutano. El reactor se calentó hasta alcanzar la temperatura de funcionamiento deseada de 80 °C, y a continuación se introdujeron 1-hexeno y etileno en el reactor (no se usó hidrógeno). El etileno se suministraba a demanda para mantener la presión objetivo de 2,2 MPa o 2,4 MPa (320 o 350 psig). El reactor se mantuvo a la temperatura deseada durante todo el experimento mediante un sistema automático de calentamiento y enfriamiento. Tras ventilar el reactor, purgar y enfriar, el producto polimérico resultante se secó a 50 °C a presión reducida. Las estructuras de los compuestos de metalloceno usados en los Ejemplos 1-10 se muestran a continuación (Et = etilo; Pr = propilo):



40

Con los polímeros de los Ejemplos 8 a 10 se produjeron muestras de película fundida de 1 mil de espesor (25 micrones) en una línea de película fundida a escala de laboratorio usando las condiciones típicas del polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), como sigue: 152 mm de ancho de matriz, 0,508 mm de separación entre matrices, extrusora monohusillo de 16 mm de diámetro (L/D = 24-27), velocidad de salida de 0,5 kg/h, y temperaturas de 204 °C del barril y de la matriz. El enfriamiento se realizó con un rodillo de enfriamiento a unos 23 °C. Se eligieron estas condiciones particulares de procesamiento porque las propiedades de la película fundida así obtenidas son típicamente representativas de las obtenidas en condiciones de fundición de películas a mayor escala comercial.

50

Se produjeron muestras de película soplada con un espesor de 1 mil (25 micras) a partir del polímero del Ejemplo 11 en una línea de película soplada a escala de laboratorio usando condiciones típicas de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) como sigue: diámetro de la matriz de 100 mm, separación entre matrices de 1,5 mm, extrusora monohusillo de 37,5 mm de diámetro equipada con un tornillo de barrera con una sección de mezcla Maddock en el extremo (L/D=24, relación de compresión de 2,2:1), caudal de salida de 27 kg/h, relación de soplado (BUR) de 2,5:1, burbuja "in-pocket" con una "altura de la línea de congelación" (FLH) de

55

unos 28 cm, y temperaturas del barril y de la matriz de 190 °C. El enfriamiento se logró con un anillo de aire de doble labio usando aire ambiente (de laboratorio) a aproximadamente 25 °C. Se eligieron estas condiciones de procesamiento particulares porque las propiedades de película soplada así obtenidas son típicamente representativas de aquellas obtenidas en condiciones de soplado de película a mayor escala comercial.

Para los polímeros de los Ejemplos 1 a 12, la **Tabla II** resume diversas propiedades de índice de fusión, densidad, reología y LCB (Janzen-Colby), mientras que la **Tabla III** resume las propiedades de peso molecular. La **FIG. 1** ilustra las curvas de distribución de peso molecular (cantidad de polímero versus el logaritmo del peso molecular) para los polímeros de los Ejemplos 1, 3 y 11-12, mientras que la **FIG. 2** ilustra las curvas de distribución de peso molecular para los polímeros de los Ejemplos 8-10. En general, los polímeros de los Ejemplos 1-10 tenían densidades en el intervalo de 0,92-0,94 g/cm³, valores de índice de fusión en el intervalo de 0-10 g/10 min, relaciones de Mw/Mn en el intervalo de 3-6, relaciones de Mz/Mw en el intervalo de 2-4, parámetros CY-a en el intervalo de 0,3-0,6, tiempos de relajación bajos de menos de 0,1 s, y contenidos globales de LCB (Janzen-Colby) en el intervalo de 1-7 LCB (por 1.000.000 de átomos de carbono).

Las **FIGS. 3-5** ilustran las distribuciones de ramificaciones de cadena corta para los polímeros de los Ejemplos 2, 3 y 5, respectivamente, y estas curvas son representativas de los demás polímeros de etileno producidos en los ejemplos inventivos. Sorprendentemente, estos polímeros tienen un SCBD convencional (por ejemplo, similar a los polímeros basados en cromo), en el que el contenido de SCB generalmente disminuye al aumentar el peso molecular.

La **FIG. 6** ilustra los perfiles ATREF de los polímeros de los Ejemplos 8-11, y cierta información de los perfiles ATREF se resume en la **Tabla IV**. Los perfiles ATREF de los Ejemplos 8-10 tenían picos únicos a temperaturas ATREF pico en el intervalo de 90-95 °C, con solo un 60-75 % en peso del polímero eluyendo por encima de 86 °C, y cantidades mucho mayores de polímero eluyendo por debajo de 40 °C y en el intervalo de 40-76 °C, en comparación con el polímero a base de metaloceno del Ejemplo comparativo 11.

La **FIG. 7** ilustra un gráfico de viscosidad extensional a 190 °C para el polímero del Ejemplo 10, la **FIG. 8** resume la relación máxima de $\eta_E/3\eta$ a velocidades extensionales en el rango de 0,03 a 10 s⁻¹ para los polímeros de los Ejemplos 3 y 8-10, y la **FIG. 9** ilustra la distribución de ramificaciones de cadena larga a lo largo de la distribución de peso molecular del polímero del Ejemplo 3, y estas cifras son representativas de los otros polímeros de etileno producidos en los ejemplos inventivos. El objetivo de estas cifras era determinar la cantidad de LCB y su posición en la distribución del peso molecular. Como se muestra en la **Tabla II**, el contenido global de LCB (mediante el método Janzen-Colby) se situaba entre 1 y 7 LCB (por 1.000.000 de átomos de carbono). Sin embargo, este método no determina dónde residen los LCB dentro de la distribución del peso molecular. Normalmente, la ramificación de cadena larga está presente en la fracción de alto peso molecular para polímeros de un solo metaloceno, pero inesperadamente, para los polímeros del Ejemplo 1-10, este no es el caso. Prácticamente no hay ramificaciones de cadena larga en la fracción de alto peso molecular, es decir, el número medio de ramificaciones de cadena larga (LCB) por 1.000.000 de átomos de carbono totales del polímero en el intervalo de peso molecular de 500.000 a 2.000.000 g/mol es inferior o igual a 5 aproximadamente.

La **FIG. 9** no muestra prácticamente ninguna ramificación de cadena larga en la fracción de alto peso molecular. El número medio de LCB por 1.000.000 de átomos de carbono totales en el intervalo de peso molecular de 500.000 a 2.000.000 g/mol fue de 0,87 (es decir, menos de 1 LCB por 1.000.000 de átomos de carbono totales en el intervalo de 500.000 a 2.000.000 g/mol). Este contenido promedio de LCB se calculó a partir de la ecuación 6 a continuación.

$$\bar{\lambda} = \frac{\sum_{MW=500kg/mol}^{MW=2000kg/mol} \lambda_i \left(\frac{dw}{d(\log M)} \right)_i (d(\log M))_i}{\sum_{MW=500kg/mol}^{MW=2000kg/mol} \left(\frac{dw}{d(\log M)} \right)_i (d(\log M))_i} \quad \text{Ecuación 6}$$

donde $\bar{\lambda}$ es el número promedio de LCB en el rango de peso molecular de 500.000 a 2.000.000 g/mol y λ_i es LCB en la porción i .

Se deseaba que la presencia de LCB en porciones de menor peso molecular del polímero pudiera cuantificarse usando esta técnica SEC-MALS. Sin embargo, los numerosos puntos de datos centrados alrededor de un peso molecular de 100.000 g/mol en la **FIG. 9** tienen demasiado error para una cuantificación fiable; la señal medida y la línea de base/fondo son demasiado similares en estos pesos moleculares más bajos.

Por lo tanto, se usó la reología extensional como un medio para cuantificar la cantidad de LCB en la porción de menor peso molecular de la distribución de peso molecular. Para un fluido newtoniano, la relación de la viscosidad extensional será igual a 3 veces la viscosidad de corte; la relación de $\eta_E/3\eta$ será igual a 1 para un fluido newtoniano. Para polímeros fundidos con endurecimiento por deformación debido a la presencia de LCB, la relación de $\eta_E/3\eta$ será mayor que 1. La **FIG. 7** ilustra un gráfico de viscosidad extensional a 190 °C para el

polímero del Ejemplo 10, determinado usando SER. La pequeña dispersión en la línea base se debió a la cantidad limitada de muestras para los experimentos SER. A partir de la **FIG. 7** y gráficos similares para los Ejemplos 3 y 8-9, se preparó la **FIG. 8** para resumir la relación máxima de $\eta_E/3\eta$ a velocidades de extensión en el rango de 0,03 a 10 s⁻¹ para los polímeros de los Ejemplos 3 y 8-10. Una relación más alta equivale a un mayor endurecimiento por deformación y, por lo tanto, a niveles más altos de LCB. Para estos polímeros inventivos, inesperadamente, la relación máxima de $\eta_E/3\eta$ a la velocidad de extensión de 0,03 s⁻¹ osciló en un rango de 6 a 10 y un rango de 3 a 7 a una velocidad de extensión de 0,1 s⁻¹. Así, a pesar de no haber prácticamente ninguna ramificación de cadena larga en la fracción de alto peso molecular de los polímeros inventivos, beneficiosamente, había una cantidad significativa de ramificación de cadena larga en la fracción de menor peso molecular de los polímeros, de tal manera que la resistencia a la fusión del polímero y la estabilidad de la burbuja en película soplada y otras aplicaciones es suficiente.

La **Tabla V** resume la resistencia al desgarro y las propiedades ópticas de las películas de los Ejemplos 8 a 10 y el Ejemplo Comparativo 11. Inesperadamente, la presencia de LCB solo en la fracción de menor peso molecular resultó en resistencias al desgarro MD Elmendorf que fueron muy superiores a las del Ejemplo 11 catalizado con metaloceno estándar. Además, la resistencia al desgarro mejoró sin sacrificar las propiedades ópticas; la turbidez de la película era comparable en estos ejemplos.

Por lo tanto, los copolímeros de etileno divulgados en el presente documento ofrecen una combinación beneficiosa de propiedades de densidad, peso molecular, flujo de fusión, LCB, SCB y ATREF, lo que da como resultado una procesabilidad y una resistencia de fusión mejoradas (o estabilidad de burbujas). Los productos de película fabricados a partir de estos copolímeros tienen excelentes propiedades ópticas y una resistencia al desgarro mejorada, particularmente en la dirección de la máquina, como se cuantifica mediante la resistencia al desgarro MD Elmendorf.

Tabla I. Ejemplos 1-10—Experimentos de polimerización a 80 °C.

Ejemplo	MET-1 (mg)	MET-2 (mg)	FSCA (g)	Presión (MPa (psig))	1-hexeno (g)	Tiempo (min)	Polímero (g)
Reactor de polimerización de un galón							
1	0,05	1	0,09	2,20 (320)	40	30	75
2	0,1	1	0,11	2,20 (320)	40	30	101
3	0,15	1	0,10	2,20 (320)	40	30	88
4	0,2	1	0,10	2,20 (320)	40	30	76
Reactor de polimerización de cinco galones							
5	1	6	0,25	2,41 (350)	100	30	1828
6	0,7	4,8	0,21	2,41 (350)	120	30	2275
7	0,5	3	0,12	2,41 (350)	150	60	2319
8	0,25	3	0,11	2,41 (350)	200	45	1435
9	0,25	3	0,16	2,41 (350)	220	30	2118
10	0,2	3	0,13	2,41 (350)	250	30	2006

Tabla II. Propiedades poliméricas de los ejemplos 1-12.

Ejemplo	MI (g/10 min)	HLMI (g/10min)	Densidad (g/cc)	η_0 (Pa-s)	τ_1 (s)	CY-a	LCB por cada 1.000.000 de átomos de carbono
1	0,01	0	0,926	53.430	0,0928	0,343	2,6
2	0,09	7	0,928	28.050	0,0465	0,336	2,5
3	0,41	31	0,929	7.230	0,0140	0,348	2,5
4	3,80	114	0,929	1.110	0,0040	0,422	2,9
5	2,11	-	0,941	3.670	0,0078	0,514	1,9
6	3,40	-	0,940	2.850	0,0072	0,515	1,4
7	9,17	245	0,941	1.150	0,0026	0,452	2,9
8	2,31	73	0,932	5.140	0,0097	0,415	6,5
9	2,56	-	0,936	3.690	0,0085	0,424	3,8
10	1,11	-	0,930	9.260	0,0188	0,427	2,0
11	0,9	-	0,933	7.240	0,0112	0,523	1,0
12	0,2	-	0,955	607.000	1,67	0,157	26,9

Tabla III. Ejemplos 1-12 - Propiedades del peso molecular.

Ejemplo	Mn/1.000 (g/mol)	Mw/1.000 (g/mol)	Mz/1.000 (g/mol)	Mp/1.000 (g/mol)	IB	Mw/Mn	Mz/Mw
1	37,2	184,3	519,8	129,3	1,21	4,96	2,82
2	32,4	161,7	447,3	116,8	1,21	5,00	2,77
3	22,8	118,7	354,6	91,8	1,34	5,21	2,99
4	13,6	73,4	266,4	19,0	1,62	5,40	3,63
5	26,7	103,0	247,9	95,0	1,24	3,86	2,41
6	24,0	98,6	247,7	92,7	1,31	4,11	2,51
7	19,1	74,1	213,9	52,1	1,38	3,88	2,89
8	19,1	95,5	296,7	93,8	1,49	5,00	3,11
9	18,6	96,3	277,6	79,7	1,35	5,18	2,88
10	24,9	129,5	366,9	99,9	1,22	5,19	2,83
11	55,7	129,0	232,6	103,1	0,94	2,32	1,80
12	18,0	133,9	833,8	45,1	1,55	7,44	6,23

Tabla IV. Ejemplos 8-11 - Propiedades ATREF.

Ejemplo	< 40 °C (% en peso)	40-76 °C (% en peso)	76-86 °C (% en peso)	> 86 °C (% en peso)	Temperatura máxima (°C)
8	3,9	21,3	12,5	62,3	93,6
9	2,0	20,2	7,2	70,6	93,6
10	3,5	16,7	14,9	64,9	93,9
11	0,4	0,2	3,3	96,1	95,6

5 Tabla V. Ejemplos 8-11 – Propiedades de la película.

Ejemplo	Desgarro MD (g/ μ m (g/mil))	Desgarro TD (g/ μ m (g/mil))	Relación de desgarro MD/TD	Turbidez (%)
8	3,94 (100)	10,27 (261)	0,38	8,8
9	2,00 (51)	4,84 (123)	0,41	8,3
10	5,19 (132)	20,12 (511)	0,26	7,0
11	1,42 (36)	21,61 (549)	0,07	6,8

La invención se ha descrito anteriormente haciendo referencia a numerosos aspectos y ejemplos específicos. A los expertos en la materia se les ocurrirán muchas variaciones en vista de la descripción detallada anterior.

10 Todas dichas variaciones obvias están dentro del alcance completo previsto de las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un polímero de etileno que tiene:

5 un índice de fusión comprendido entre 0 y 15 g/10 min, determinado por ASTM D1238 a 190 °C con un peso de 2.160 gramos;

una densidad en un rango de 0,91 a 0,945 g/cm³ según lo determinado por ASTM D1505;

10 un parámetro Carreau-Yasuda (CY) -a 190 °C en un rango de 0,2 a 0,6 usando el modelo Carreau-Yasuda:

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

en donde: $|\eta^*(\omega)|$ = magnitud de viscosidad del cizalladura compleja;

15

η_0 = viscosidad a cizalladura nula;

τ_η = tiempo de relajación viscosa (Tau(η));

20 α = parámetro "amplitud" (parámetro CY-a);

n = fija la pendiente final de la ley de potencia, fijada en 2/11; y

ω = frecuencia angular de deformación de cizalladura oscilatoria.

25

un número medio de ramificaciones de cadena larga (LCB) por 1.000.000 de átomos de carbono totales del polímero de etileno en un intervalo de peso molecular de 500.000 a 2.000.000 g/mol inferior o igual a 5, medido como se describe en la descripción; y

30 una relación máxima de viscosidad extensional a tres veces la viscosidad de corte, $\eta_E/3\eta$, a una velocidad extensional de 0,03 s⁻¹ en un rango de 3 a 15, en donde la relación de viscosidad extensional a tres veces la viscosidad de corte se determina usando un reómetro extensional Sentmanat (SER) a 150 °C.

2. El polímero de etileno de la reivindicación 1, en donde:

35

el número promedio de LCB por cada 1.000.000 de átomos de carbono totales del polímero de etileno en el rango de peso molecular de 500.000 a 2.000.000 g/mol es menor o igual a 2; y

40 la relación máxima entre la viscosidad extensional y tres veces la viscosidad de corte $\eta_E/3\eta$ a la velocidad extensional de 0,03 s⁻¹ está en un rango de 4 a 12;

opcionalmente en donde:

el índice de fusión está comprendido entre 0,4 y 4 g/10 min;

45

la densidad está comprendida entre 0,92 y 0,94 g/cm³; y

el parámetro CY-a a 190 °C se sitúa en un intervalo de 0,3 a 0,55.

50 3. El polímero de etileno de la reivindicación 1 o de la reivindicación 2, en donde el polímero de etileno comprende un copolímero de etileno/1-buteno, un copolímero de etileno/1-hexeno, un copolímero de etileno/1-octeno, o una combinación de los mismos.

55 4. El polímero de etileno de cualquier reivindicación precedente, en donde el polímero de etileno tiene una relación HLMI/MI en un rango de 20 a 80, en donde el MI se determina por ASTM D1238 a 190 °C con un peso de 2,160 gramos y el HLMI se determina por ASTM D1238 a 190 °C con un peso de 21,600 gramos.

5. El polímero de etileno de cualquier reivindicación anterior, en donde el polímero de etileno tiene:

60 una relación Mw/Mn en un intervalo de 3 a 6; y

una relación Mz/Mw en un intervalo de 2 a 4,5,

opcionalmente en donde:

que tiene el polímero de etileno:

- 5 un Mn en un intervalo de 10.000 a 50.000 g/mol;
- un Mw en un intervalo de 50.000 a 250.000 g/mol; y
- un Mz en un rango de 200.000 a 550.000 g/mol, en donde Mw/Mn, Mz/Mw, Mn, Mw y Mz se miden como se describe en la descripción.
- 10 6. El polímero de etileno de cualquier reivindicación anterior, en donde el polímero de etileno contiene de 1 a 10 LCB por 1.000.000 de átomos de carbono totales, medidos como se describe en la descripción.
- 15 7. El polímero de etileno de cualquier reivindicación anterior, en donde el polímero de etileno tiene un número de ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1.000 átomos de carbono totales del polímero de etileno en Mn que es mayor que en Mz.
- 20 8. El polímero de etileno de cualquier reivindicación precedente, en donde el polímero de etileno tiene una relación máxima de viscosidad extensional a tres veces la viscosidad de cizallamiento $\eta_E/3\eta$ a una velocidad extensional de $0,1 \text{ s}^{-1}$ en un intervalo de 2 a 10.
9. El polímero de etileno de cualquier reivindicación anterior, en donde:
- 25 un índice de fusión dentro de un intervalo de 0,4 a 4 g/10 min a 190°C;
- una densidad en un intervalo de 0,91 a 0,94 g/cm³; y
- el parámetro CY-a a 190°C está en un rango de 0,3 a 0,6.
- 30 10. El polímero de etileno de cualquier reivindicación anterior, en donde el polímero de etileno tiene:
- un parámetro IB en un intervalo de 1,1 a 1,8, en donde el parámetro IB se determina a partir de la curva de distribución del peso molecular (diagrama de dW/d(Log M) frente a la curva de distribución del peso molecular). Log M; normalizado a un área igual a 1) y se define como $1/[dW/d(\text{Log M})]_{\text{MAX}}$.
- 35 un tiempo de relajación en un intervalo de 0,002 a 0,025 s a 190 °C y usando el modelo de Carreau-Yasuda (CY).
- 40 11. El polímero de etileno de cualquier reivindicación anterior, en donde el polímero de etileno tiene un perfil ATREF caracterizado por:
- una temperatura máxima ATREF en un rango de 88 a 98 °C;
- 45 de 0,5 a 6 % en peso del polímero de etileno eluyendo a una temperatura inferior a 40 °C;
- de 12 a 26 % en peso del polímero de etileno eluyendo entre 40 y 76 °C;
- de 52 a 82 % en peso del polímero de etileno que eluye a una temperatura superior a 86 °C; y
- 50 el resto del polímero de etileno eluyendo entre 76 y 86 °C, en donde el perfil ATREF se mide como se describe en la descripción, opcionalmente en donde:
- el polímero de etileno contiene menos de 0,1 ppm, independientemente, de cromo y titanio.
- 55 12. Un artículo de fabricación que comprende el polímero de etileno de cualquier reivindicación precedente.
13. Una película que comprende el polímero de etileno de cualquier reivindicación precedente, en donde la película tiene:
- 60 una resistencia al desgarro MD Elmendorf en un rango de 1,57 g/μm (40 g/mil) a 9,84 g/μm (250 g/mil) según lo determinado por ASTM D1922;
- una relación entre la resistencia al desgarro MD Elmendorf y la resistencia al desgarro TD Elmendorf (MD:TD) en un rango de 0,15:1 a 0,55:1, en donde la resistencia al desgarro TD Elmendorf se determina mediante ASTM D1922; y
- 65

una neblina en un rango de 3 a 10% según lo determinado por ASTM D1003.

- 5 14. La película de la reivindicación 13, en donde la película tiene un espesor medio comprendido entre 12,7 μ m (0,5 mils) y 203,2 μ m (8 mils).
15. Un proceso de polimerización de olefinas, que comprende poner en contacto una composición catalizadora con un etileno y un comonómero de olefina en un sistema de reactor de polimerización en condiciones de polimerización para producir un polímero de etileno según la reivindicación 1, en donde:
- 10 la composición del catalizador comprende:

componente catalizador I que comprende un compuesto metalocénico puenteado de un solo átomo con un grupo indenilo y un grupo ciclopentadienilo;
- 15 componente catalizador II que comprende un metaloceno de hafnio sin puente con dos grupos ciclopentadienilo;

un activador; y
- 20 opcionalmente, un cocatalizador; y

el polímero de etileno según la reivindicación 1 caracterizado por:

un índice de fusión dentro de un intervalo de 0 a 15 g/10 min;
- 25 una densidad en un intervalo de 0,91 a 0,945 g/cm³.

un parámetro CY-a a 190 °C en un intervalo de 0,2 a 0,6;
- 30 un número medio de ramificaciones de cadena larga (LCB) por 1.000.000 de átomos de carbono totales del polímero de etileno en un intervalo de peso molecular de 500.000 a 2.000.000 g/mol inferior o igual a 5; y

la relación máxima entre la viscosidad extensional y tres veces la viscosidad de corte $\eta_E/3\eta$ a la velocidad extensional de 0,03 s⁻¹ está en un rango de 3 a 15.

FIG. 1
Distribución De Peso Molecular
Identificación De Muestra: Ejemplo 1, 3, 11 y 12

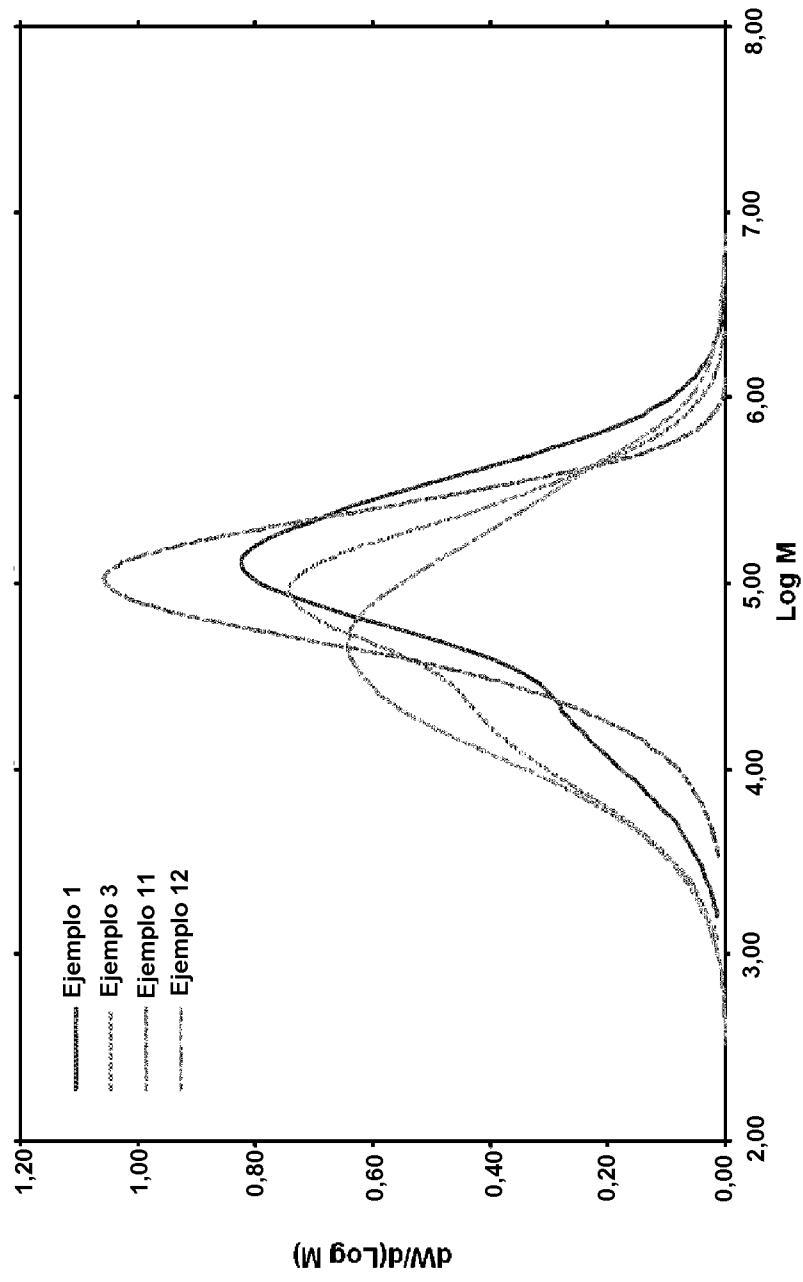
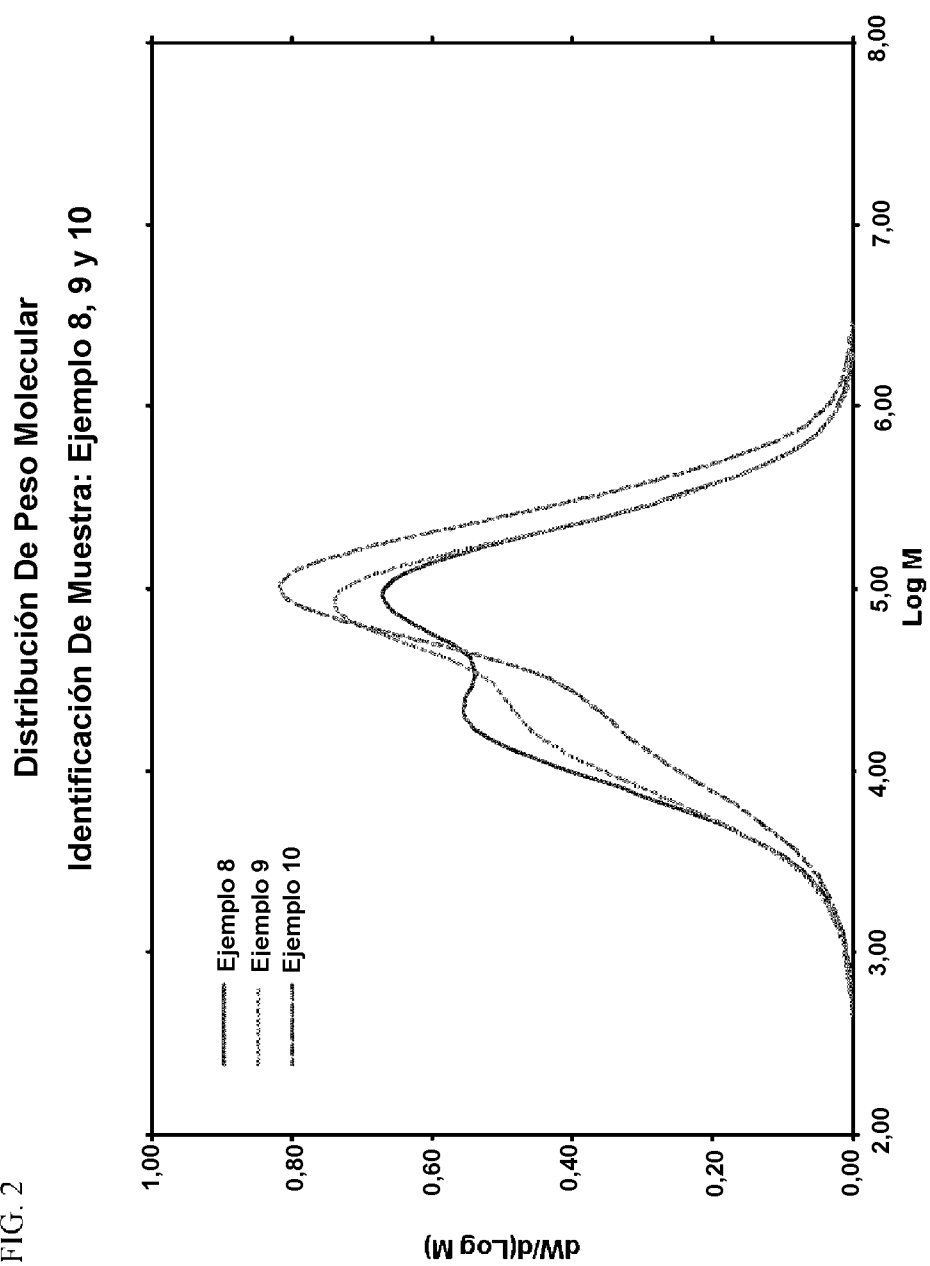
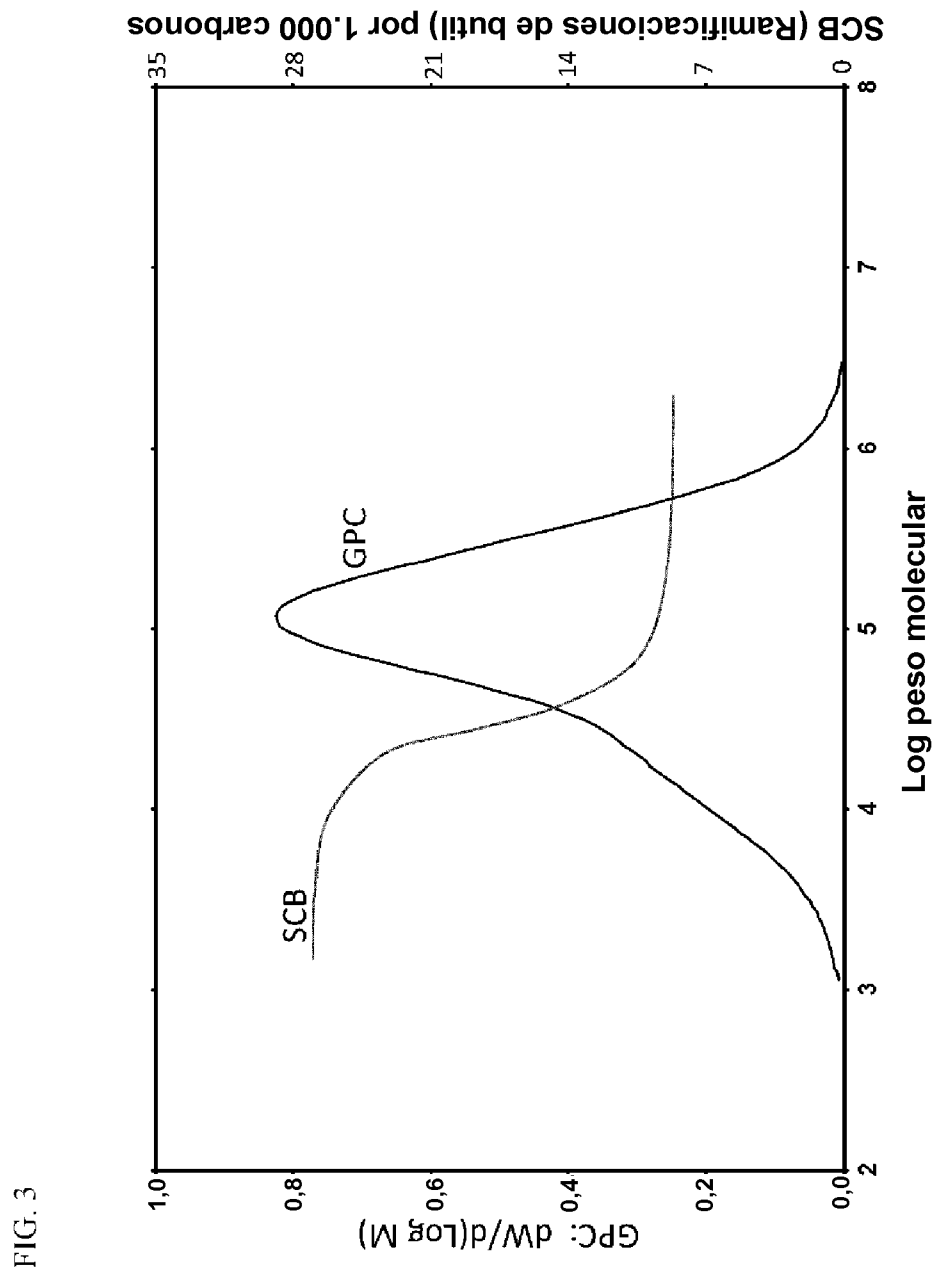
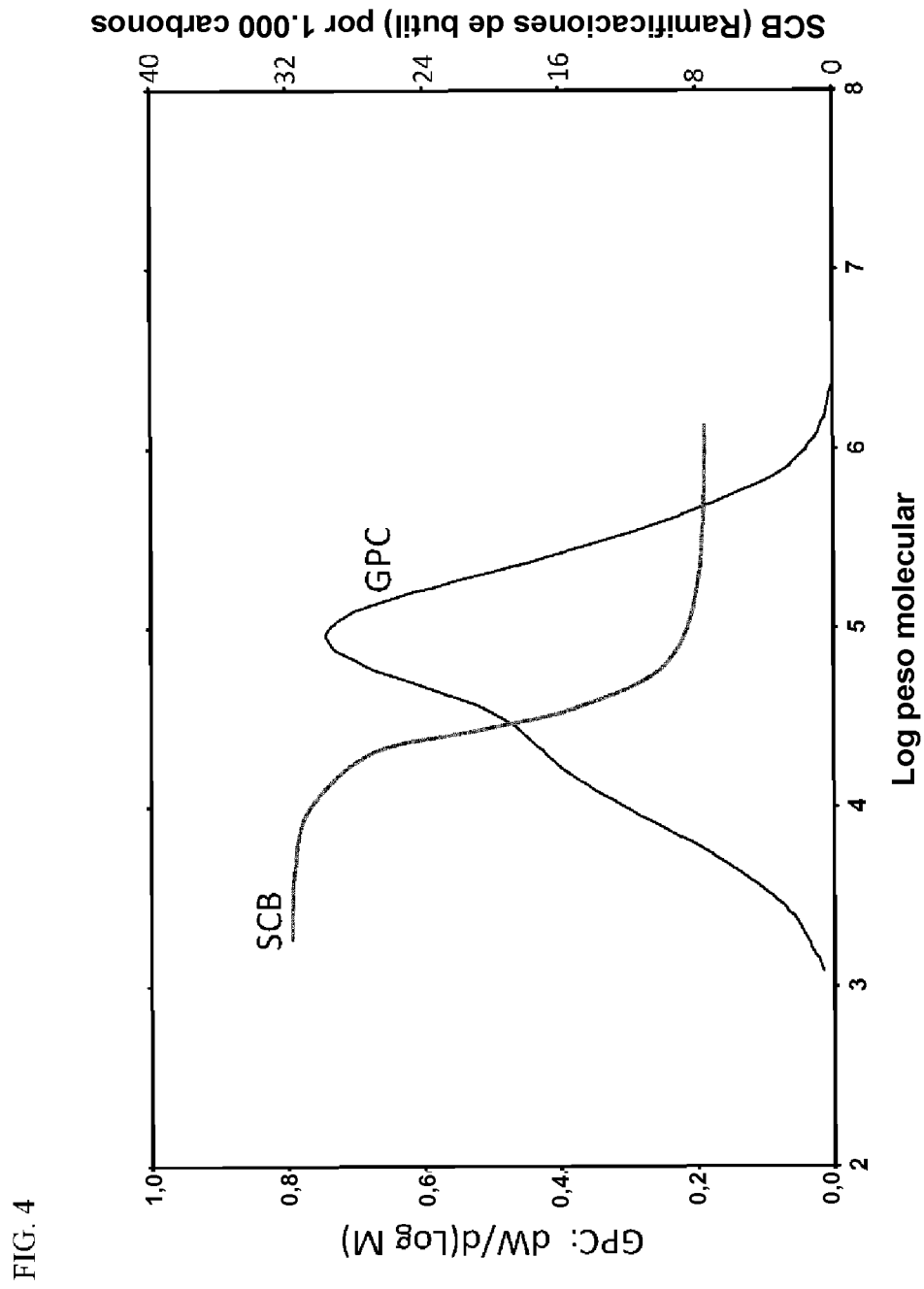


FIG. 2







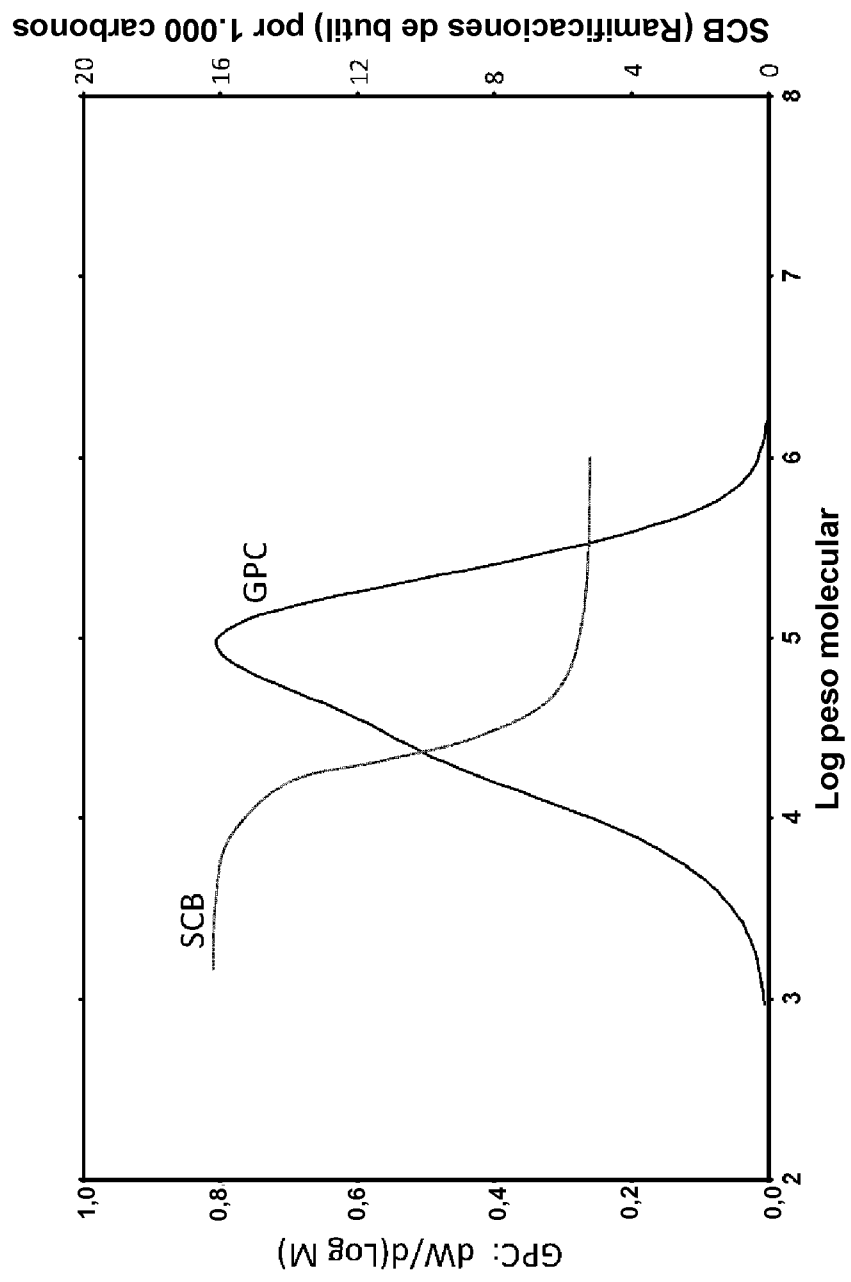


FIG. 5

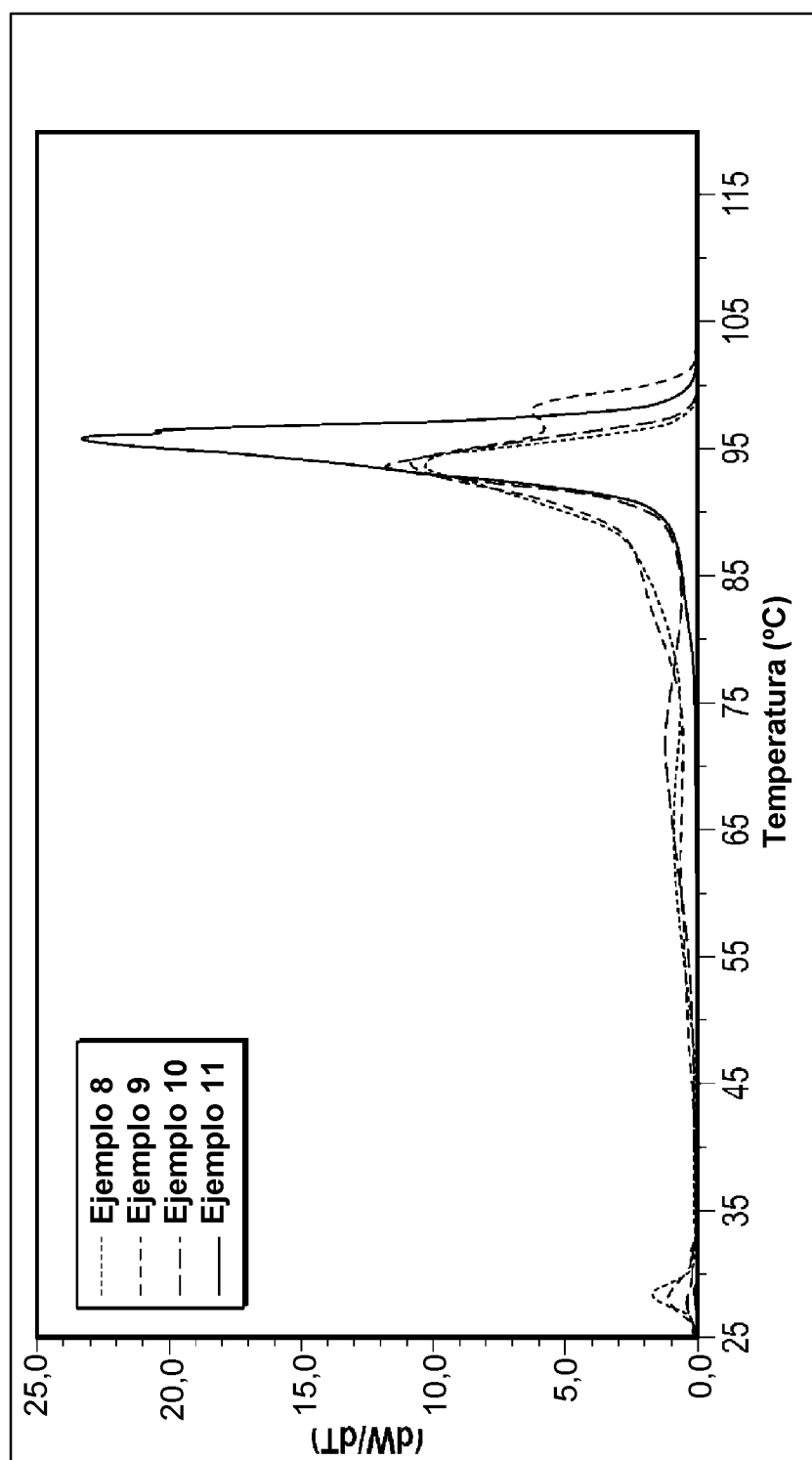
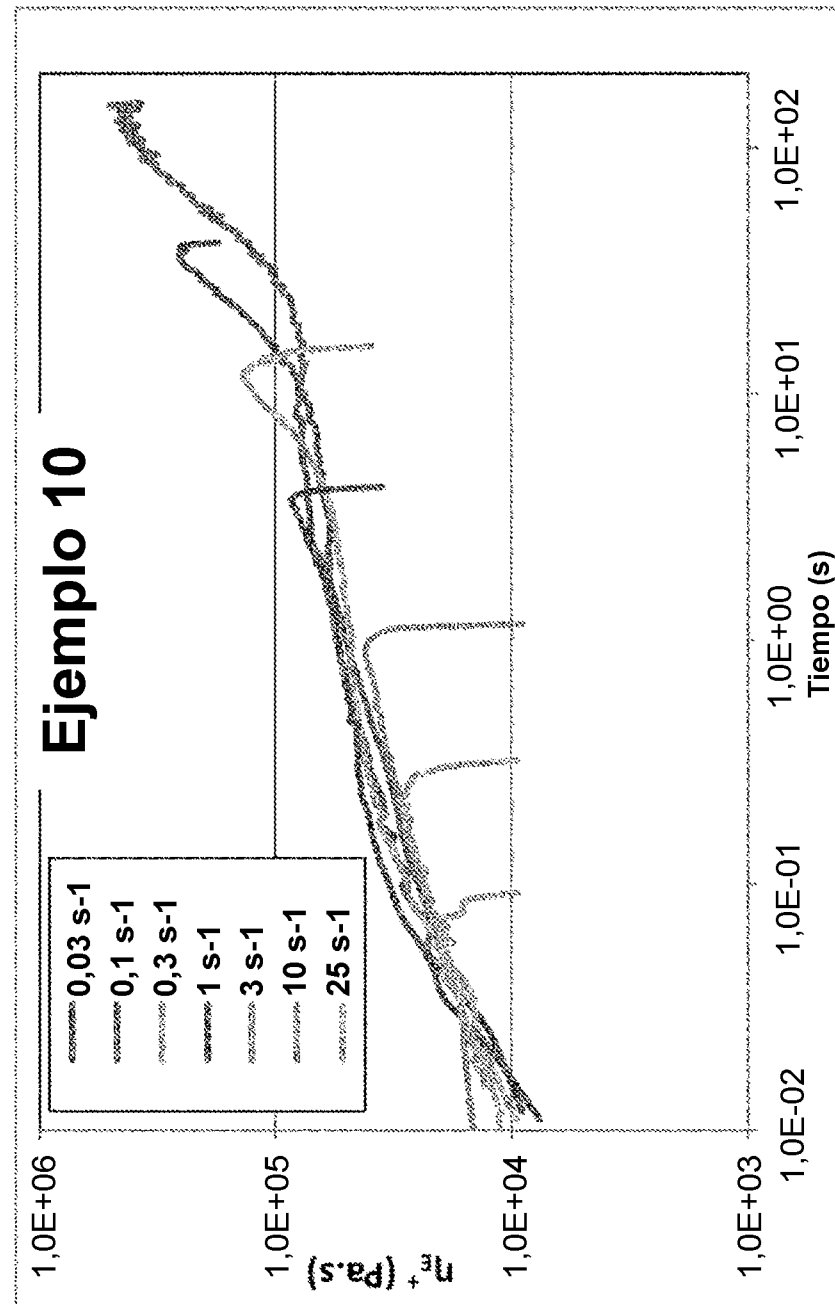


FIG. 6

FIG. 7



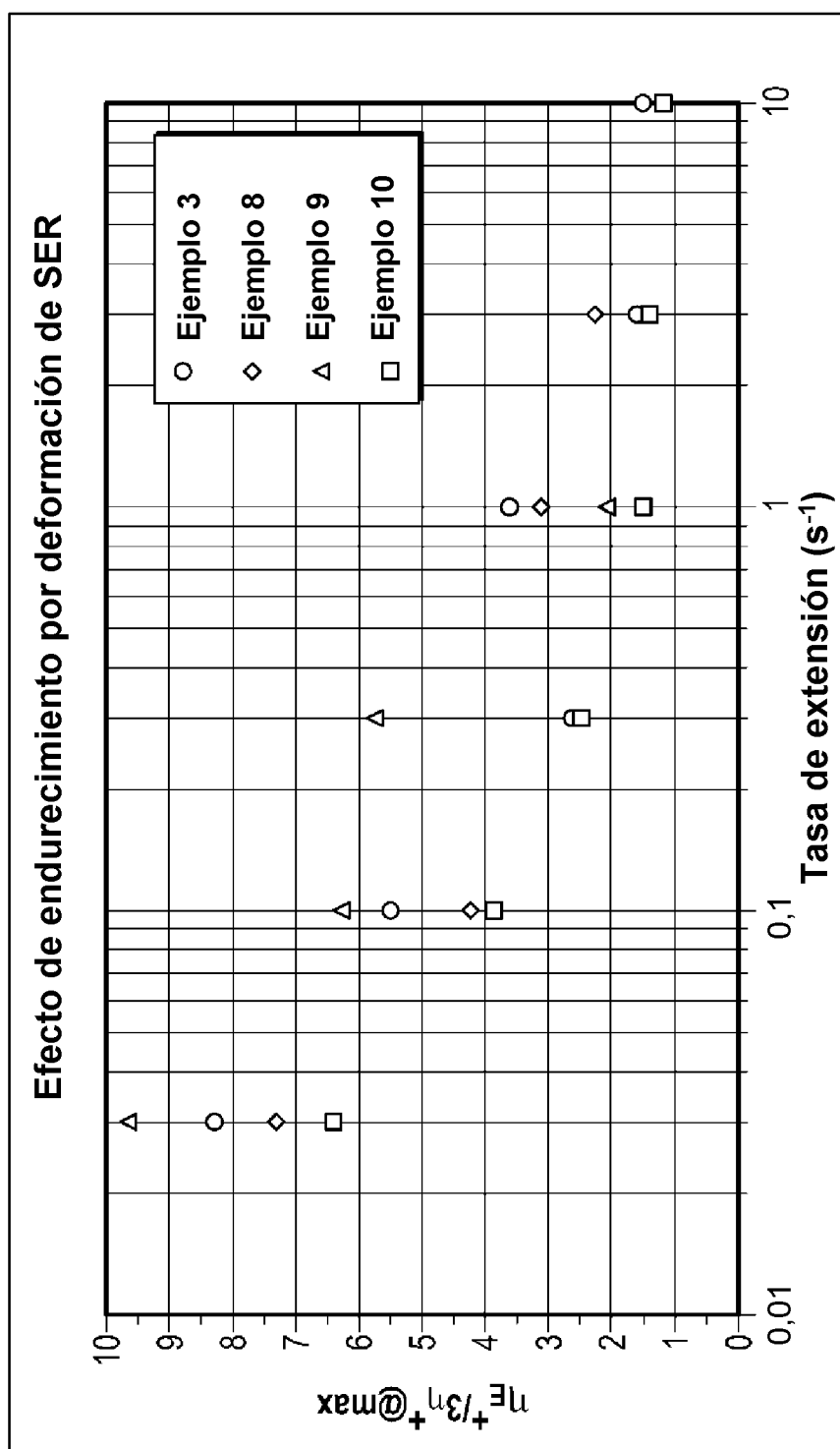


FIG. 8

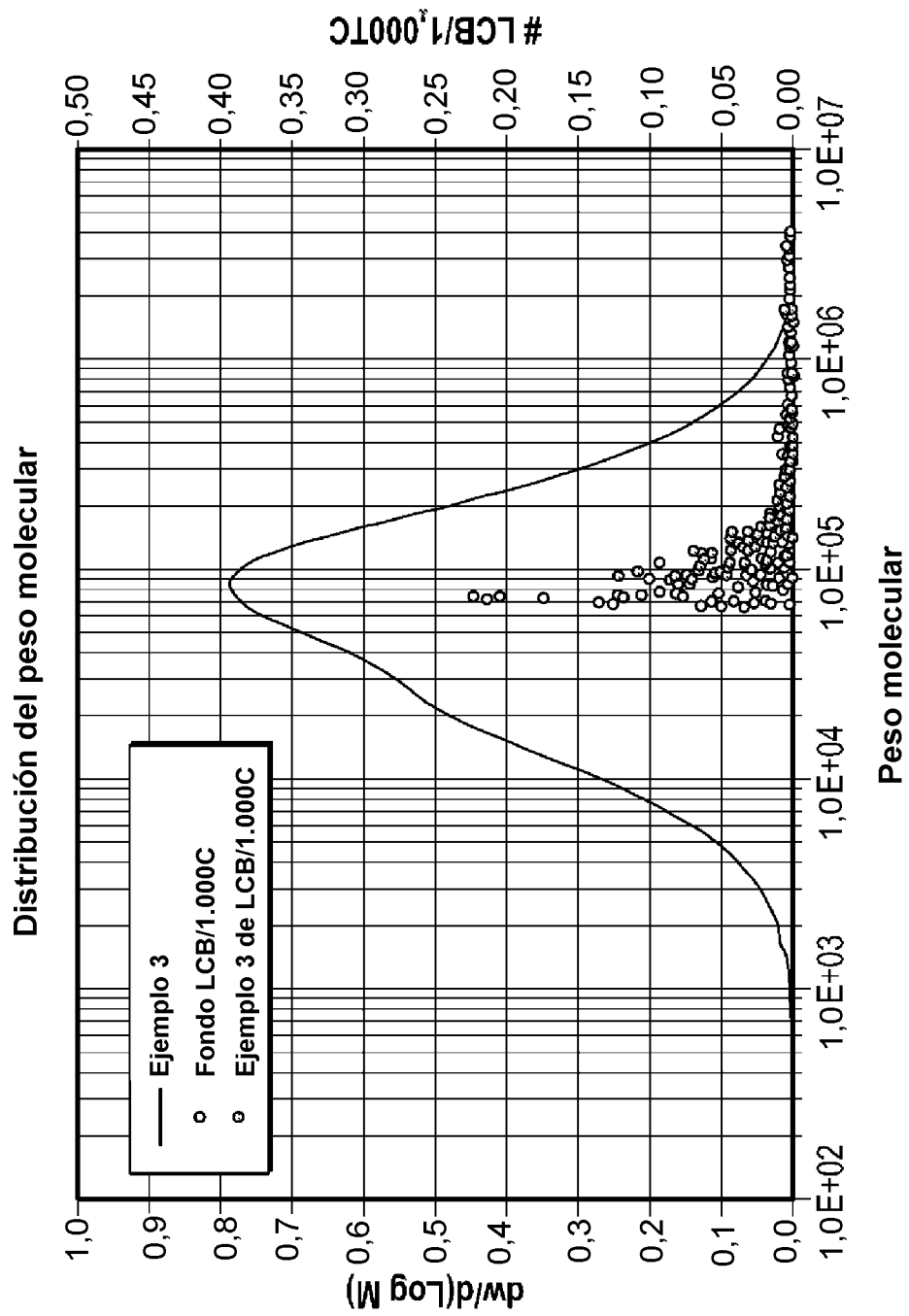


FIG. 9