

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 862 951**

51 Int. Cl.:

C08F 210/16

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.11.2017 PCT/US2017/060143**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.07.2018 WO18128698**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.11.2017 E 17863295 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.12.2020 EP 3538572**

54 Título: **Polímeros de etileno y copolímeros de etileno para películas sopladas**

30 Prioridad:

08.11.2016 US 201615345586

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

08.10.2021

73 Titular/es:

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

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

72 Inventor/es:

**HLAVINKA, MARK L.;
TSO, CHUNG CHING;
INN, YONGWOO;
GAGAN, DELORIS R. y
MUNINGER, RANDALL S.**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 862 951 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

Polímeros de etileno y copolímeros de etileno para películas sopladas

5 Antecedentes de la invención

Las poliolefinas, tales como el homopolímero de polietileno de alta densidad (HDPE) y el copolímero lineal de polietileno de baja densidad (LLDPE), pueden producirse mediante el uso de varias combinaciones de sistemas catalíticos y procesos de polimerización. Los sistemas catalíticos de Ziegler-Natta y a base de cromo pueden producir, por ejemplo, polímeros de etileno que tienen buena procesabilidad por extrusión y resistencia a la fusión del polímero en aplicaciones de película soplada, típicamente debido a la amplia distribución de sus pesos moleculares (MWD). Los sistemas catalíticos basados en metalloceno pueden, por ejemplo, producir un polímero de etileno que tiene buena resistencia al impacto, resistencia al desgarro y propiedades ópticas, pero a menudo a expensas de una pobre procesabilidad por extrusión, resistencia a la fusión y estabilidad de las burbujas.

En algunos usos finales, como las aplicaciones de película soplada, puede ser beneficioso tener las propiedades de un copolímero de LLDPE catalizado por metalloceno, pero con capacidad de procesamiento, resistencia a la fusión y estabilidad de burbujas mejoradas. En consecuencia, es a estos fines a los que se dirige, de manera general, la presente invención.

El documento US 2014/0128563 describe la amplia distribución del peso molecular de polímeros de olefinas que tienen densidades en el intervalo de 0,895 a 0,930 g/cm³.

25 Resumen de la invención

Este resumen se proporciona para introducir una selección de conceptos de forma simplificada que se describen adicionalmente a continuación en la descripción detallada. Este resumen no pretende identificar las características necesarias o esenciales del objeto reivindicado. Tampoco se pretende que este resumen se use para limitar el alcance del objeto reivindicado.

La presente invención se refiere en general a polímeros de etileno (por ejemplo, que comprenden un copolímero de etileno/ α -olefina) caracterizados por un Mw en un intervalo de aproximadamente 70 000 a aproximadamente 200 000 g/mol y una relación de Mz/Mw en un intervalo de aproximadamente 1,8 a aproximadamente 20. El polímero de etileno tiene un parámetro IB en un intervalo de aproximadamente 0,92 a aproximadamente 1,05. Además, el polímero de etileno tiene un perfil ATREF caracterizado por una temperatura ATREF máxima (temperatura del pico más alto en la curva ATREF) en un intervalo de aproximadamente 68 a aproximadamente 78 °C.

Estos polímeros, en aspectos adicionales, pueden caracterizarse por un Mw en un intervalo de aproximadamente 80 000 a aproximadamente 180 000 g/mol (o de aproximadamente 90 000 a aproximadamente 150 000 g/mol), y/o una relación de Mz / Mw en un intervalo de aproximadamente 1,8 a aproximadamente 8 (o de aproximadamente 2 a aproximadamente 10), y/o un parámetro de IB en un intervalo de aproximadamente 0,94 a aproximadamente 1,04 (o de aproximadamente 0,95 a aproximadamente 1,05), y/o un índice de fusión (MI) en un intervalo de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 10 g/10 min (o de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 2,5 g/10 min), y/o una densidad en un intervalo de aproximadamente 0,90 a aproximadamente 0,93 g/cm³ (o de aproximadamente 0,91 a alrededor de 0,925 g/cm³), y/o un Mn en el intervalo de aproximadamente 5000 a aproximadamente 65 000 g/mol (o de aproximadamente 30 000 a aproximadamente 55 000 g/mol), y/o un Mz en un intervalo de aproximadamente 150 000 hasta aproximadamente 1 500 000 g/mol (o desde aproximadamente 200,000 hasta aproximadamente 900 000 g / mol), y/o una relación de Mw/Mn en un intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 9 (o de aproximadamente 2,4 a aproximadamente 4), y/o un parámetro CY-a en un intervalo de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 0,5 (o de aproximadamente 0,17 a aproximadamente 0,45), y/o una viscosidad de cizallamiento cero en un intervalo de aproximadamente 3000 a aproximadamente 100 000 Pa-s (o de aproximadamente 4000 a aproximadamente 25 000 Pa-s).

Estos polímeros de etileno pueden usarse para producir diversos artículos de fabricación, tales como películas (p.ej. películas sopladas), láminas, tuberías, geomembranas y productos moldeados.

Tanto el resumen anterior como la siguiente descripción detallada proporcionan ejemplos y son solo explicativos. Por consiguiente, el resumen anterior y la siguiente descripción detallada no deben considerarse restrictivos. Además, pueden proporcionarse características o variaciones adicionales a lo establecido en la presente descripción. Por ejemplo, determinados aspectos y realizaciones pueden referirse a diversas combinaciones y subcombinaciones de características descritas en la descripción detallada.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 presenta una gráfica de las distribuciones de peso molecular de los polímeros de los Ejemplos 1-3 y 9.

La Figura 2 presenta una gráfica del perfil ATREF del polímero del Ejemplo 4.

La Figura 3 presenta una gráfica del perfil ATREF del polímero del Ejemplo 5.

5 La Figura 4 presenta una gráfica del perfil ATREF del polímero del Ejemplo 6.

La Figura 5 presenta una gráfica del perfil ATREF del polímero del Ejemplo 7.

10 La Figura 6 presenta una gráfica del perfil ATREF del polímero del Ejemplo 8.

La Figura 7 presenta una gráfica del perfil ATREF del polímero del Ejemplo 9.

La Figura 8 presenta una gráfica del perfil ATREF del polímero del Ejemplo 10.

15 La Figura 9 presenta una gráfica del perfil ATREF del polímero del Ejemplo 11.

La Figura 10 presenta una gráfica del perfil ATREF del polímero del Ejemplo 12.

20 La Figura 11 presenta un gráfico de fuerza (N) frente a la velocidad de reducción (mm/s) para los polímeros de los Ejemplos 6 y 8-9.

Definiciones

25 Para definir de forma más clara los términos usados en la presente descripción, se proporcionan las siguientes definiciones. A menos que se indique lo contrario, las siguientes definiciones son aplicables a esta descripción. Si un término se usa en esta descripción, pero no se define específicamente en la presente descripción, puede aplicarse la definición de la IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 2ª ed. (1997), siempre que tal definición no contradiga cualquier otra descripción o definición aplicada en la presente descripción o haga indefinida o no permitida cualquier reivindicación en la que se aplicó dicha definición. En la medida en la que cualquier definición o uso proporcionado por cualquier documento que se incorpore en la presente descripción como referencia contradiga la definición o el uso proporcionado en la presente descripción, regirán la definición o el uso proporcionado en la presente descripción.

35 En la presente descripción, las características del objeto se describen de manera que, dentro de aspectos particulares, pueda preverse una combinación de diferentes características. Para todos y cada uno de los aspectos y/o características descritas en la presente descripción, todas las combinaciones que no afecten de forma negativa a los diseños, composiciones, procesos y/o métodos descritos en la presente descripción se contemplan con o sin descripción explícita de la combinación particular. Además, a menos que se indique explícitamente lo contrario, cualquier aspecto y/o característica descrita en la presente descripción pueden combinarse para describir características inventivas acordes con la presente descripción.

45 Aunque en la presente descripción se describen composiciones y métodos en términos de "que comprenden" varios componentes o etapas, las composiciones y los métodos también pueden "consistir esencialmente en" o "consistir en" los diversos componentes o etapas, a menos que se indique de cualquier otra manera. Por ejemplo, una composición catalítica acorde con los aspectos de la presente invención puede comprender; alternativamente, puede consistir esencialmente en; o alternativamente, puede consistir en; componente catalítico I, componente catalítico II, un activador y un cocatalizador.

50 Los términos "un", "una", "el", "la", etc., están destinados a incluir las alternativas plurales, por ejemplo, al menos uno, a menos que se especifique de otra manera. Por ejemplo, la descripción de "un soporte activador" o "un compuesto de metaloceno" pretende abarcar uno, o mezclas o combinaciones de más de un soporte activador o compuesto de metaloceno, respectivamente, a menos que se especifique de cualquier otra manera.

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

60 Se pretende también que, para cualquier compuesto particular descrito en la presente descripción, el nombre o la estructura general presentados abarque todos los isómeros estructurales, los isómeros conformacionales y los estereoisómeros que puedan plantearse a partir de un conjunto de sustituyentes particular, a menos que se indique lo contrario. Así, 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-metilbutano 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. Además, la referencia a un nombre o estructura general abarca todos

los enantiómeros, diastereómeros y otros isómeros ópticos en formas enantioméricas o racémicas, así como mezclas de estereoisómeros, en la medida que lo permita o requiera el contexto. Para cualquier nombre o fórmula particular que se presenta, cualquier nombre o fórmula general presentados también abarca todos los isómeros conformacionales, regioisómeros y estereoisómeros que puedan plantearse a partir de un conjunto particular de sustituyentes.

El término "sustituido", cuando se usa para describir un grupo, por ejemplo, cuando se hace referencia a un análogo sustituido de un grupo particular, pretende describir cualquier resto distinto de hidrógeno que reemplace formalmente un hidrógeno en ese grupo y no se pretende que sea limitante. También puede hacerse referencia en la presente descripción a un grupo o a grupos como "no sustituido(s)" o con términos equivalentes, tales como "sin sustituir", los cuales hacen referencia al grupo original en el que el resto distinto de hidrógeno no reemplaza un hidrógeno dentro de ese grupo. A menos que se especifique lo contrario, se pretende que "sustituido" no sea limitativo e incluya sustituyentes inorgánicos o sustituyentes orgánicos, como lo comprende un experto en la técnica.

El término "hidrocarburo", siempre que se use en esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones, hace referencia a un compuesto que contiene solamente carbono e hidrógeno. Pueden utilizarse otros identificadores para indicar la presencia de grupos particulares en el hidrocarburo (por ejemplo, un hidrocarburo halogenado indica la presencia de uno o más átomos de halógeno para reemplazar una cantidad equivalente de átomos de hidrógeno en el hidrocarburo). El término "grupo hidrocarbilo" se usa en la presente descripción según la definición especificada por la IUPAC: un grupo univalente formado por la eliminación de un átomo de hidrógeno de un hidrocarburo (esto es, un grupo que contiene solo carbono e hidrógeno). Ejemplos no limitantes de grupos hidrocarbilo incluyen grupos alquilo, alquenilo, arilo y aralquilo, entre otros grupos.

El término "polímero" se usa en la presente descripción genéricamente para incluir homopolímeros, copolímeros, terpolímeros de olefina, y similares, así como también aleaciones y mezclas de los mismos. El término "polímero" también incluye copolímeros de impacto, de bloque, de injerto, aleatorios y alternos. Un copolímero se deriva de un monómero de olefina y un comonómero de olefina, mientras que un terpolímero se deriva de un monómero de olefina y dos comonómeros de olefina. En consecuencia, "polímero" abarca copolímeros y terpolímeros derivados de cualquier monómero y comonómero(s) de olefina descritos en la presente descripción. Similarmente, el alcance del término "polimerización" incluye homopolimerización, copolimerización, y 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 lo tanto, un polímero de etileno abarca polímeros a menudo referidos en la técnica como LLDPE (polietileno lineal de baja densidad) y HDPE (polietileno de alta densidad). Como ejemplo, un copolímero de olefina, tal como un copolímero de etileno, puede derivar 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 podría categorizarse como un copolímero de etileno/1-hexeno. El término "polímero" también incluye todas las configuraciones geométricas posibles, a menos que se indique lo contrario, y tales configuraciones pueden incluir simetrías isotácticas, sindiotácticas y aleatorias. Por otra parte, a menos que se indique lo contrario, el término "polímero" también pretende incluir los polímeros de todos los pesos moleculares, e incluye los polímeros u oligómeros de peso molecular más bajo.

El término "cocatalizador" se usa en general en la presente descripción para referirse a compuestos tales como compuestos de aluminóxano, compuestos de organoboro 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 catalítica, cuando se use, por ejemplo, además de un soporte activador. El término "cocatalizador" se usa sin tener en cuenta la función real del compuesto o cualquier mecanismo químico mediante el cual pueda operar el compuesto.

Los términos "óxido sólido químicamente tratado", "compuesto de óxido sólido tratado" y similares, se usan en la presente descripción para indicar un óxido inorgánico sólido de porosidad relativamente alta, el cual puede presentar comportamiento de ácido de Lewis o de ácido de Brønsted y que ha sido tratado con un componente electroceptor, típicamente un anión, y que se calcina. El componente electroceptor es típicamente un compuesto fuente de aniones electroceptores. Así, el óxido sólido químicamente tratado puede comprender un producto de contacto calcinado de al menos un óxido sólido con al menos un compuesto fuente de aniones electroceptores. Típicamente, el óxido sólido químicamente tratado comprende al menos un compuesto de óxido sólido ácido. El "soporte activador" de la presente invención puede ser un óxido sólido químicamente tratado. Los términos "soporte" y "soporte activador" no se usan para implicar que estos componentes sean inertes y no debería interpretarse que dichos componentes sean componentes inertes de la composición catalítica. El término "activador", como se usa en la presente descripción, se refiere generalmente a una sustancia que puede convertir un componente de metaloceno en un catalizador que puede polimerizar olefinas o 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 sin tener en cuenta el mecanismo de activación real. Los activadores ilustrativos incluyen soportes de activación, aluminóxanos, compuestos de organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes y similares. Los aluminóxanos, los compuestos de organoboro u organoborato y los compuestos iónicos ionizantes se denominan como activadores si se usan en una composición catalítica en la cual no hay un

soporte de activación. Si la composición catalítica contiene un soporte activador, entonces los materiales de aluminóxano, organoboro u organoborato e iónicos ionizantes se refieren típicamente como cocatalizadores.

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

Los términos "composición catalítica", "mezcla catalítica", "sistema catalítico" y similares, no dependen del producto o composición real que resulta del contacto o de la reacción de los componentes iniciales de la composición/mezcla/sistema catalítico descrito o reivindicado, la naturaleza del sitio catalítico activo o el destino del cocatalizador, el compuesto de metalloceno, el complejo de fenolato de imina de metal de transición o el activador (por ejemplo, el soporte activador), después de combinar estos componentes. Por lo tanto, los términos "composición catalítica", "mezcla catalítica", "sistema catalítico", y similares, abarcan los componentes de partida iniciales de la composición, así como cualquier producto(s) que pueda resultar del contacto de estos componentes de partida iniciales y esto incluye composiciones o sistemas catalíticos tanto homogéneos como heterogéneos. Las expresiones "composición catalítica", "mezcla catalítica", "sistema catalítico", y similares pueden usarse de forma indistinta en toda esta descripción.

La expresión "producto de contacto" se usa en la presente descripción para describir composiciones en donde los componentes se ponen en contacto entre sí en cualquier orden, de cualquier forma y durante cualquier período de tiempo, a menos que se especifique lo contrario. Por ejemplo, pueden ponerse en contacto los componentes mediante combinación o mezcla. Además, el contacto de cualquier componente puede producirse en presencia o en ausencia de cualquier otro componente de las composiciones descritas en la presente descripción. Pueden combinarse componentes o materiales adicionales mediante cualquier método adecuado. Además, el término "producto de contacto" incluye mezclas, combinaciones, disoluciones, suspensiones, productos de reacción y similares, o combinaciones de los mismos. Aunque "producto de contacto" puede incluir productos de reacción, no se requiere que los componentes respectivos reaccionen entre sí. De manera similar, el término "poner en contacto" se usa en la presente descripción para hacer referencia a materiales que pueden combinarse, mezclar, suspender, disolver, hacer reaccionar, tratar, o de otro modo poner en contacto de alguna otra manera.

Aunque pueden usarse cualesquiera métodos, dispositivos y materiales similares o equivalentes a los descritos en la presente descripción en la práctica o prueba de la invención, se describen en la presente descripción los métodos, dispositivos y materiales típicos.

Se describen varios tipos de intervalos en la presente invención. Cuando se describe o reivindica un intervalo de cualquier tipo, la intención es describir o reivindicar individualmente cada número posible que dicho intervalo pueda abarcar de forma razonable, lo que incluye los extremos del intervalo, así como cualesquiera subintervalos y combinaciones de subintervalos abarcados en el mismo. Por ejemplo, cuando se describe o reivindica un resto químico que tiene una cantidad determinada de átomos de carbono, la intención es describir o reivindicar individualmente cada número posible que tal intervalo pudiera abarcar, acorde con la descripción en la presente descripción. Por ejemplo, la descripción de que un resto es un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} , o, en otros términos, un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, tal como se usa en la presente descripción, 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 C_1 a C_8) y también incluye cualquier combinación de intervalos entre estos dos números (por ejemplo, un grupo hidrocarbilo C_2 a C_4 y uno C_{12} a C_{16}).

De manera similar, sigue otro ejemplo representativo para la relación de M_z/M_w de un polímero de etileno acorde con aspectos de esta invención. Al describir que la relación de M_z/M_w puede encontrarse en un intervalo de aproximadamente 1,8 a aproximadamente 20, se pretende indicar que la relación de M_z/M_w puede ser cualquier relación en el intervalo y, por ejemplo, puede ser igual a aproximadamente 1,8, aproximadamente 2, aproximadamente 3, aproximadamente 4, aproximadamente 5, aproximadamente 6, aproximadamente 7, aproximadamente 8, aproximadamente 9, aproximadamente 10, aproximadamente 11, aproximadamente 12, aproximadamente 13, aproximadamente 14, aproximadamente 15, aproximadamente 16, aproximadamente 17, aproximadamente 18, aproximadamente 19 o aproximadamente 20. Además, la relación de M_z/M_w puede encontrarse en cualquier intervalo de aproximadamente 1,8 a aproximadamente 20 (por ejemplo, de aproximadamente 2 a aproximadamente 10) y esto también incluye cualquier combinación de intervalos entre aproximadamente 1,8 y aproximadamente 20 (por ejemplo, la relación de M_z/M_w puede encontrarse en el intervalo de aproximadamente 1,9 a aproximadamente 7 o de aproximadamente 12 a aproximadamente 18). Asimismo, todos los otros intervalos descritos en la presente descripción deberían interpretarse de forma similar a estos ejemplos.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere de forma general a polímeros a base de etileno que tienen excelentes propiedades de resistencia y dureza, pero con una capacidad de procesamiento y una resistencia a la fusión mejoradas. Los artículos producidos a partir de estos polímeros a base de etileno, tales como las películas sopladas, pueden tener una excelente resistencia al impacto con dardo, resistencia al rasgado y propiedades ópticas, pero pueden procesarse más fácilmente y con mejor estabilidad de burbujas que las resinas LLDPE catalizadas por metaloceno tradicionales.

Polímeros de etileno

En general, los polímeros descritos en la presente descripción son polímeros a base de etileno, o polímeros de etileno, que abarcan homopolímeros de etileno, así como copolímeros, terpolímeros, etcétera, de etileno y al menos un comonómero de olefina. Los comonómeros que pueden copolimerizarse con etileno a menudo pueden tener de 3 a 20 átomos de carbono en su cadena molecular. Por ejemplo, los comonómeros típicos pueden incluir, pero sin estar limitados, entre otros, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno y similares, o combinaciones de los mismos. En un aspecto, el comonómero de olefina puede comprender una olefina C_3-C_{18} ; alternativamente, el comonómero de olefina puede comprender una olefina C_3-C_{10} ; alternativamente, el comonómero de olefina puede comprender una olefina C_4-C_{10} ; alternativamente, el comonómero de olefina puede comprender una α -olefina C_3-C_{10} ; alternativamente, el comonómero de olefina puede comprender una α -olefina C_4-C_{10} ; alternativamente el comonómero de olefina puede comprender 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, o cualquier combinación de los mismos, o alternativamente, el comonómero puede comprender 1-hexeno. Típicamente, la cantidad de comonómero, basada en el peso total del monómero (etileno) y comonómero, puede estar en un intervalo 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 aún otro aspecto, 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.

Las densidades de polímeros a base de etileno descritos en la presente descripción a menudo son menores que o iguales a aproximadamente $0,935 \text{ g/cm}^3$, por ejemplo, menores que o iguales a aproximadamente $0,93$, o menores que o igual a aproximadamente $0,925 \text{ g/cm}^3$. Sin embargo, en aspectos particulares, la densidad puede estar en un intervalo de aproximadamente $0,89$ a aproximadamente $0,935 \text{ g/cm}^3$, de aproximadamente $0,90$ a aproximadamente $0,93 \text{ g/cm}^3$, de aproximadamente $0,905$ a aproximadamente $0,925 \text{ g/cm}^3$, de aproximadamente $0,91$ a aproximadamente $0,925 \text{ g/cm}^3$, de aproximadamente $0,912$ a aproximadamente $0,922 \text{ g/cm}^3$, o de aproximadamente $0,914$ a aproximadamente $0,918 \text{ g/cm}^3$.

Aunque no están limitados a esto, los polímeros de etileno descritos en la presente descripción a menudo pueden tener un índice de fusión (MI) en un intervalo de aproximadamente $0,2$ a aproximadamente 10 g/10 min , de aproximadamente $0,3$ a aproximadamente 8 g/10 min , o de aproximadamente $0,4$ a aproximadamente 6 g/10 min . En aspectos adicionales, los polímeros de etileno descritos en la presente descripción pueden tener un índice de fusión (MI) en un intervalo de aproximadamente $0,5$ a aproximadamente 5 g/10 min , de aproximadamente $0,4$ a aproximadamente 4 g/10 min , de aproximadamente $0,5$ a aproximadamente $2,5 \text{ g/10 min}$, de aproximadamente $0,7$ a aproximadamente $2,5 \text{ g/10 min}$, o de aproximadamente $0,8$ a aproximadamente 2 g/10 min .

En un aspecto, los polímeros de etileno descritos en la presente descripción pueden tener una relación de M_w/M_n , o el índice de polidispersión, en un intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 9 , de aproximadamente 2 a aproximadamente 6 , de aproximadamente 2 a aproximadamente $4,5$, o de aproximadamente 2 a aproximadamente 4 . En otro aspecto, los polímeros de etileno descritos en la presente descripción pueden tener una relación de M_w/M_n en un intervalo de aproximadamente $2,3$ a aproximadamente 6 , de aproximadamente $2,3$ a aproximadamente 4 , de aproximadamente $2,3$ a aproximadamente $3,7$, de aproximadamente $2,4$ a aproximadamente 5 , de aproximadamente $2,4$ a aproximadamente 4 , de aproximadamente $2,4$ a aproximadamente $3,5$ o de aproximadamente $2,6$ a aproximadamente $3,4$.

Los polímeros de etileno descritos en la presente descripción tienen una relación de M_z/M_w en un intervalo de aproximadamente $1,8$ a aproximadamente 20 , de aproximadamente $1,8$ a aproximadamente 10 , de aproximadamente $1,9$ a aproximadamente 15 o de aproximadamente $1,9$ a aproximadamente 8 . En otro aspecto, los polímeros de etileno descritos en la presente descripción pueden tener una relación de M_z/M_w en un intervalo de aproximadamente $1,9$ a aproximadamente 7 , de aproximadamente $1,9$ a aproximadamente $6,4$, de

aproximadamente 1,8 a aproximadamente 6, de aproximadamente 2 a aproximadamente 15, de aproximadamente 2 a aproximadamente 10, de aproximadamente 2 a aproximadamente 8, o de aproximadamente 2,2 a aproximadamente 7.

Los polímeros de etileno descritos en la presente descripción pueden tener un peso molecular promedio en peso (M_w) en un intervalo de aproximadamente 70 000 a aproximadamente 200 000 g/mol, de aproximadamente 75 000 a aproximadamente 175 000 g/mol, de aproximadamente 80 000 a aproximadamente 180 000 g/mol o de aproximadamente 80 000 a aproximadamente 160 000 g/mol. En otro aspecto, los polímeros de etileno descritos en la presente descripción pueden tener un M_w en un intervalo de aproximadamente 80 000 a aproximadamente 150 000 g/mol, de aproximadamente 90 000 a aproximadamente 190 000 g/mol, de aproximadamente 90 000 a aproximadamente 150 000 g/mol o de aproximadamente 107 000 a aproximadamente 140 000 g/mol.

En un aspecto, los polímeros de etileno descritos en la presente descripción pueden tener un peso molecular promedio en número (M_n) en un intervalo de aproximadamente 5000 a aproximadamente 75 000 g/mol, de aproximadamente 5000 a aproximadamente 65 000 g/mol o de aproximadamente 10 000 a aproximadamente 50 000 g/mol. En otro aspecto, los polímeros de etileno descritos en la presente descripción pueden tener un M_n en un intervalo de aproximadamente 20 000 a aproximadamente 65 000 g/mol, de aproximadamente 25 000 a aproximadamente 60 000 g/mol, de aproximadamente 30 000 a aproximadamente 55 000 g/mol, de aproximadamente 35 000 a aproximadamente 45 000 g/mol o de aproximadamente 36 000 a aproximadamente 44 000 g/mol.

En un aspecto, los polímeros de etileno descritos en la presente descripción pueden tener un peso molecular promedio z (M_z) en un intervalo de aproximadamente 150 000 a aproximadamente 1 500 000, de aproximadamente 150 000 a aproximadamente 1 000 000 g/mol o de aproximadamente 150 000 a aproximadamente 750 000 g/mol. En otro aspecto, los polímeros de etileno descritos en la presente descripción pueden tener un M_z en un intervalo de aproximadamente 175 000 a aproximadamente 1 000 000 g/mol, de aproximadamente 200 000 a aproximadamente 1 200 000 g/mol, de aproximadamente 200 000 a aproximadamente 900 000 g/mol, de aproximadamente 200 000 a aproximadamente 600 000 g/mol o de aproximadamente 210 000 a aproximadamente 890 000 g/mol.

En un aspecto, los polímeros de etileno descritos en la presente descripción pueden tener un peso molecular máximo (M_p) en un intervalo de aproximadamente 50 000 a aproximadamente 200 000 g/mol, de aproximadamente 60 000 a aproximadamente 200 000 g/mol, de aproximadamente 60 000 a aproximadamente 160 000 g/mol o de aproximadamente 65 000 a aproximadamente 160 000 g/mol. En otro aspecto, los polímeros de etileno descritos en la presente descripción pueden tener un M_p en un intervalo de aproximadamente 65 000 a aproximadamente 150 000 g/mol, de aproximadamente 70 000 g/mol a aproximadamente 120 000 g/mol, de aproximadamente 80 000 a aproximadamente 120 000 g/mol o de aproximadamente 80 000 a aproximadamente 100 000 g/mol.

De acuerdo con esta invención, el parámetro IB de una curva de distribución de peso molecular (gráfico de dW/d (Log M) frente a Log M; normalizado a un área igual a 1) es una característica importante de los polímeros de etileno descritos en la presente descripción. El parámetro IB se denomina a menudo amplitud integral y se define como $1/[dW/d(\text{Log M})]_{\text{MAX}}$, y es útil para describir un polímero que tiene una distribución de peso molecular relativamente estrecha con una pequeña fracción de ambas colas de alto peso molecular y de bajo peso molecular. El parámetro IB de los polímeros de etileno acorde con esta invención está en un intervalo de aproximadamente 0,92 a aproximadamente 1,05, de aproximadamente 0,95 a aproximadamente 1,02, o de aproximadamente 0,96 a aproximadamente 1. En un aspecto, el polímero de etileno puede caracterizarse por un parámetro IB en un intervalo de aproximadamente 0,94 a aproximadamente 1,04, y en otro aspecto, de aproximadamente 0,94 a aproximadamente 1,03, y en otro aspecto más, de aproximadamente 0,95 a aproximadamente 1,05, y en otro aspecto más, de aproximadamente 0,96 a aproximadamente 1,02.

De acuerdo con esta invención, los polímeros de etileno descritos en la presente descripción tienen un perfil ATREF único. El polímero de etileno tiene una temperatura ATREF máxima (temperatura del pico más alto en la curva ATREF) en un intervalo de aproximadamente 68 a aproximadamente 78 °C, de aproximadamente 70 a aproximadamente 77 °C o de aproximadamente 72 a aproximadamente 75 °C. Por otra parte, solo hay un pico significativo en la curva ATREF; no hay otros picos en la curva ATREF por encima de un dW/dT de 2 en altura (gráfico de dW/dT vs. T ; normalizado a un área igual a 1). Además, en algunos casos, no hay otros picos en la curva ATREF por encima de un dW/dT de 2 en altura que estén presentes a una temperatura máxima superior de 80 °C o superior a 82 °C.

En algunos aspectos, los polímeros de etileno descritos en la presente descripción pueden tener una viscosidad de cizallamiento cero a 190 °C en un intervalo de aproximadamente 1000 a aproximadamente 100 000 Pa-s, de aproximadamente 3000 a aproximadamente 50 000 Pa-s, de aproximadamente 4000 a aproximadamente 25 000 Pa-s, de aproximadamente 4000 a aproximadamente 18 000 Pa-s, o de aproximadamente 4900 a aproximadamente 16 000 Pa-s. Además o alternativamente, estos polímeros de etileno pueden tener un parámetro CY-a en un intervalo de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 0,5, de aproximadamente 0,15 a aproximadamente 0,5, desde aproximadamente 0,17 hasta aproximadamente 0,45, desde aproximadamente 0,2 hasta aproximadamente 0,43, o desde aproximadamente 0,15 hasta aproximadamente 0,35. La viscosidad de

cizallamiento cero y el parámetro CY-a se determinan a partir de los datos de viscosidad medidos a 190 °C y usando el modelo empírico de Carreau-Yasuda (CY) como se describe en la presente descripción.

Generalmente, los polímeros de etileno acordes con ciertos aspectos de la invención pueden tener una distribución de peso molecular unimodal (tal como se determinó mediante el uso de la cromatografía de filtración en gel (GPC) u otra técnica analítica adecuada). En una distribución de peso molecular unimodal, hay un solo pico identificable.

En un aspecto, el polímero de etileno descrito en la presente descripción puede ser un producto del reactor (por ejemplo, un producto del reactor único), por ejemplo, distinto a una mezcla posterior al reactor de dos polímeros, por ejemplo, que tienen características de peso molecular diferentes. Tal como lo reconocería fácilmente un experto en la técnica, es posible realizar mezclas físicas de dos resinas de polímero diferentes, pero esto requiere un procesamiento y complejidad adicional que no son necesarios para el producto del reactor.

Artículos y productos

Los artículos de fabricación pueden conformarse a partir de y/o pueden comprender, los polímeros de etileno de esta invención y, por consiguiente, se abarcan en la presente descripción. Por ejemplo, los artículos que pueden comprender polímeros de etileno de esta invención pueden incluir, pero no se limitan a, una película agrícola, una parte de automóvil, una botella, un recipiente para productos químicos, un tambor, una fibra o tela, una película o un recipiente para envasar alimentos, un artículo de servicios alimenticios, un tanque de combustible, una geomembrana, un recipiente doméstico, un revestimiento, un producto moldeado, un dispositivo o material médico, un producto de almacenamiento exterior, equipamiento de juegos para el exterior, una tubería, una lámina o cinta, un juguete o una barrera de tráfico, y similares. Pueden emplearse varios procesos para conformar estos artículos. Los ejemplos no limitantes de estos procesos incluyen moldeo por inyección, moldeo por soplado, moldeo rotacional, extrusión de película, extrusión de lámina, extrusión de perfil, termoconformación y similares. Además, los aditivos y modificadores se adicionan con frecuencia a estos polímeros para proporcionar un procesamiento de polímeros beneficioso o atributos de productos de uso final. Tales procesos y materiales se describen en Modern Plastics Encyclopedia, publicación de mediados de noviembre de 1995, Vol. 72, núm. 12; y Film Extrusion Manual – Process, Materials, Properties, TAPPI Press, 1992. En algunos aspectos de esta invención, un artículo de fabricación puede comprender cualquiera de los polímeros de etileno descritos en la presente descripción, y el artículo de fabricación puede ser o puede comprender una película soplada.

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 fundida que se produce a partir de y/o comprende cualquiera de los polímeros de etileno descritos en la presente descripción. Dichas películas también pueden contener uno o más aditivos, ejemplos no limitantes de los cuales pueden incluir un antioxidante, un eliminador de ácido, un aditivo antibloqueo, un aditivo antideslizante, un colorante, un relleno, un coadyuvante de procesamiento, un inhibidor de UV y similares, así como combinaciones de los mismos.

Los solicitantes también contemplan en la presente descripción un método para formar o preparar un artículo de fabricación que comprende cualquier polímero de etileno descrito en la presente descripción. Por ejemplo, un método puede comprender (i) poner en contacto una composición catalítica con etileno y un comonomero de olefina en condiciones de polimerización en un sistema de reactor de polimerización para producir un polímero de etileno, en donde la composición catalítica puede comprender el componente catalítico I, el componente catalítico II, un activador (por ejemplo, un soporte de activador que comprende un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones), y un cocatalizador opcional (por ejemplo un compuesto de organoaluminio); y (II) formar un artículo de fabricación que comprende el polímero de etileno. La etapa de formación puede comprender la mezcla, procesamiento por fusión, extrusión, moldeo o termoconformación y similares, incluidas las combinaciones de los mismos.

También se contempla en la presente descripción un método para fabricar una película (por ejemplo, una película soplada, una película moldeada, etc.) que comprende cualquier polímero de etileno descrito en la presente descripción. Por ejemplo, el método puede comprender el procesamiento por fusión del polímero de etileno a través de una matriz para formar la película. De forma adecuada, la matriz puede configurarse en base a la película que se va a producir, por ejemplo, una matriz de película soplada anular para producir una película soplada, una ranura o matriz de película fundida para producir una película fundida, y así sucesivamente. Por otra parte, puede emplearse cualquier medio adecuado de procesamiento por fusión, aunque típicamente puede utilizarse la extrusión. Como se indicó anteriormente, los aditivos pueden combinarse con el polímero en la etapa de procesamiento x fusión (etapa de extrusión), tales como antioxidantes, eliminadores de ácido, aditivos antibloqueo, aditivos antideslizantes, colorantes, rellenos, coadyuvantes de procesamiento, inhibidores de UV y similares, así como combinaciones de los mismos.

Las películas descritas en la presente descripción ya sean fundidas o sopladas, pueden tener cualquier espesor que sea adecuado para la aplicación de uso final particular y, a menudo, el espesor promedio de la película puede estar en un intervalo de aproximadamente 0,0064 mm (0,25 milésimas) a aproximadamente 6,35 mm (250 milésimas), o de aproximadamente 0,013 mm (0,5 milésimas) a aproximadamente 0,51 mm (20 milésimas). Para ciertas

aplicaciones de película, los espesores promedio típicos pueden estar en un intervalo de aproximadamente 0,0064 mm (0,25 milésimas) a aproximadamente 0,20 (8 milésimas), de aproximadamente 0,013 mm (0,5 milésimas) a aproximadamente 0,20 mm (8 milésimas), de aproximadamente 0,020 mm (0,8 milésimas) a aproximadamente 0,13 mm (5 milésimas), o desde aproximadamente 0,018 mm (0,7 milésimas) a aproximadamente 0,051 mm (2 milésimas).

En un aspecto e inesperadamente, las películas descritas en la presente descripción (por ejemplo, películas sopladadas) pueden tener una alta resistencia al impacto de dardos. Además, tales películas también pueden tener una turbidez relativamente baja y un encogimiento elevado, en comparación con las películas sopladadas convencionales de generalmente la misma densidad nominal. Por ejemplo, una película soplada acorde con aspectos de esta invención puede tener una resistencia al impacto de dardo mayor o igual a aproximadamente 11 811 g/mm (300 g/mil). En algunos aspectos, la película puede tener un impacto de dardo mayor o igual a aproximadamente 15 748 g/mm (400 g/mil), mayor o igual a aproximadamente 19 685 g/mm (500 g/mil), mayor o igual a aproximadamente 29 528 g/mm (750 g/mil), mayor o igual a aproximadamente 39 370 g/mm (1000 g/mil), mayor o igual a aproximadamente 47 244 g/mm (1200 g/mil), o mayor que o igual a aproximadamente 55 118 (1400 g/mil), y a menudo puede variar hasta aproximadamente 59 055 - 78 740 g/mm (1500-2000 g/mil) o más. Para muchas aplicaciones de película, el límite superior del impacto del dardo no está determinado, siempre que el impacto del dardo supere un valor o umbral mínimo particular.

En otro aspecto, las películas sopladadas descritas en la presente descripción pueden caracterizarse por la resistencia al rasgado de Elmendorf en MD (o TD). Los intervalos adecuados para la resistencia al rasgado en MD pueden incluir, pero no se limitan a, de aproximadamente 1575 a aproximadamente 19 685 g/mm (aproximadamente 40 a aproximadamente 500 g/mil), de aproximadamente 1772 a aproximadamente 11 811 g/mm (aproximadamente de 45 a aproximadamente 300 g/mil), de aproximadamente 1969 a aproximadamente 9843 g/mm (de aproximadamente 50 a aproximadamente 250 g/mil), de aproximadamente 2756 a aproximadamente 8858 g/mm (de aproximadamente 70 a aproximadamente 225 g/mil), o de aproximadamente 3150 hasta aproximadamente 7874 g/mm (aproximadamente 80 a aproximadamente 200 g/mil). Los intervalos adecuados para la resistencia al rasgado en TD pueden incluir, pero no se limitan a, de aproximadamente 13 780 a aproximadamente 31 496 g/mm (aproximadamente 350 a aproximadamente 800 g/mil), de aproximadamente 15 748 a aproximadamente 29 528 g/mm (aproximadamente 400 a aproximadamente 750 g/mil), de aproximadamente 16 732 a aproximadamente 26 575 g/mm (de aproximadamente 425 a aproximadamente 675 g/mil), o de aproximadamente 18 898 a aproximadamente 22 047 g/mm (de aproximadamente 480 a aproximadamente 560 g/mil).

En un aspecto, los productos de película de esta invención (por ejemplo, películas nominales de 0,0254 mm (1-mil)) también pueden caracterizarse por propiedades ópticas relativamente buenas, como una baja turbidez, es decir, en ausencia de aditivos que puedan afectar tales mediciones, por ejemplo, aditivos antideslizantes y antibloqueo. Las películas sopladadas representativas descritas en la presente descripción pueden tener una turbidez de película menor o igual a aproximadamente 10 %, menor o igual a aproximadamente 8 %, menor o igual a aproximadamente 6 %, o menor o igual a aproximadamente 5 %, o en un intervalo de aproximadamente 3 a aproximadamente 5 % y, a menudo, la turbidez de la película puede variar hasta 1-3 %.

En un aspecto, las películas sopladadas nominales de 1 milésima de pulgada descritas en la presente descripción pueden tener un encogimiento en MD a 149 °C (300 °F) (durante 60 segundos) en un intervalo de aproximadamente 65 a aproximadamente 90 %, de aproximadamente 70 a aproximadamente 90 %, de aproximadamente 70 a aproximadamente 88 %, o de aproximadamente 74 a aproximadamente 84 %. Del mismo modo, los intervalos adecuados para el encogimiento en TD de 0,0254 mm a 149 °C (película de 1-mil a 300 °F) pueden incluir, pero no se limitan a, de aproximadamente 2 a aproximadamente 30 %, de aproximadamente 2 a aproximadamente 25 %, desde aproximadamente el 3 hasta aproximadamente el 22 %, o desde aproximadamente el 5 hasta aproximadamente el 20 %, y similares.

De forma beneficiosa, los polímeros de etileno de esta invención pueden dar como resultado que los productos de película tengan excelentes características de sellado térmico, tales como bajas temperaturas de inicio del sellado. Por ejemplo, las películas nominales de 0,0254 mm (1-mil) pueden tener una temperatura de inicio del sellado (para lograr una resistencia mínima del sellado de 175 N/m (1,8 lb/pul) menor o igual a aproximadamente 120 °C, como en un intervalo de aproximadamente 108 a aproximadamente 118 °C, en un intervalo de aproximadamente 108 a aproximadamente 118 °C, o en un intervalo de aproximadamente 112 a aproximadamente 117 °C.

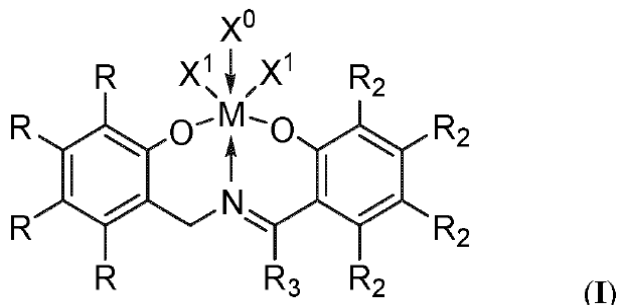
Sistemas catalíticos y procesos de polimerización

El polímero de olefina (por ejemplo, el polímero de etileno) puede producirse usando un sistema catalizador dual. El componente catalítico I puede comprender cualquier complejo de fenolato de imina de metal de transición adecuado o cualquier complejo de fenolato de imina de metal de transición descrito en la presente descripción.

El componente catalítico II puede comprender cualquier compuesto de metaloceno con puente adecuado o cualquier compuesto de metaloceno con puente descrito en la presente descripción. El sistema catalizador puede comprender cualquier activador adecuado o cualquier activador descrito en la presente descripción y, opcionalmente, cualquier

cocatalizador adecuado o cualquier cocatalizador descrito en la presente descripción.

El componente catalítico I puede comprender un complejo de fenolato de imina de metal de transición que tiene la Fórmula (I):



Dentro de la Fórmula (I), M, cada X¹, cada R, cada R₂, R₃ y X⁰ son elementos independientes del complejo de fenolato de imina de metal de transición. Por consiguiente, el complejo de fenolato de imina de metal de transición que tiene la Fórmula (I) puede describirse usando cualquier combinación de M, X¹, R, R₂, R₃ y X⁰ descrita en la presente descripción.

A menos que se especifique lo contrario, la Fórmula (I) anterior, cualquiera de las otras fórmulas estructurales descritas en la presente descripción y cualquier complejo, compuesto o especie de metaloceno o metal de transición descrito en la presente descripción no se designan para mostrar la estereoquímica o la ubicación isomérica de los diferentes restos (por ejemplo, no se pretende que estas fórmulas muestren los isómeros cis o trans, o los diastereoisómeros R o S), aunque estas fórmulas y/o estructuras contemplan y abarcan estos compuestos.

El metal en la Fórmula (I), M, puede ser Ti, Zr o Hf. En un aspecto, por ejemplo, M puede ser Zr o Hf, mientras que, en otro aspecto, M puede ser Ti; alternatively, M puede ser Zr; o alternatively, M puede ser Hf.

Cada X¹ en la Fórmula (I) puede ser independientemente un ligando monoaniónico. En algunos aspectos, los ligandos monoaniónicos adecuados pueden incluir, pero sin limitarse a, H (hidruro), BH₄, un haluro, un grupo hidrocarbilo C₁ a C₃₆, un grupo hidrocarboxi C₁ a C₃₆, un grupo hidrocarbilaminilo C₁ a C₃₆, un grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₃₆, un grupo hidrocarbilaminilsililo C₁ a C₃₆, -OBR¹₂, u -OSO₂R¹ en donde R¹ es un grupo hidrocarbilo C₁ a C₃₆. Se contempla que cada X¹ pueda ser el mismo ligando monoaniónico o bien uno diferente.

En un aspecto, cada X¹ puede ser independientemente: H, BH₄, un haluro (por ejemplo, F, Cl, Br, etc.), un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₈, un grupo hidrocarboxi C₁ a C₁₈, un grupo hidrocarbilaminilo C₁ a C₁₈, un grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₁₈ o un grupo hidrocarbilaminilsililo C₁ a C₁₈. Alternatively, cada X¹ puede ser independientemente: H, BH₄, un haluro, OBR¹₂ u OSO₂R¹, en donde R¹ es un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₈. En otro aspecto, cada X¹ puede ser independientemente: H, BH₄, un haluro, un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₂, un grupo hidrocarboxi C₁ a C₁₂, un grupo hidrocarbilaminilo C₁ a C₁₂, un grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₁₂, un grupo hidrocarbilaminilsililo C₁ a C₁₂, OBR¹₂ u OSO₂R¹, en donde R¹ es un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₂. En otro aspecto, cada X¹ puede ser independientemente: H, BH₄, un haluro, un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₀, un grupo hidrocarboxi C₁ a C₁₀, un grupo hidrocarbilaminilo C₁ a C₁₀, un grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₁₀, un grupo hidrocarbilaminilsililo C₁ a C₁₀, OBR¹₂ u OSO₂R¹, en donde R¹ es un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₀. En aun otro aspecto, cada X¹ puede ser independientemente: H, BH₄, un haluro, un grupo hidrocarbilo C₁ a C₈, un grupo hidrocarboxi C₁ a C₈, un grupo hidrocarbilaminilo C₁ a C₈, un grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₈, un grupo hidrocarbilaminilsililo C₁ a C₈, OBR¹₂ u OSO₂R¹, en donde R¹ es un grupo hidrocarbilo C₁ a C₈. En otro aspecto adicional, cada X¹ puede ser independientemente un haluro o un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₈. Por ejemplo, cada X¹ puede ser Cl.

En un aspecto, cada X¹ puede ser independientemente: H, BH₄, un haluro o un grupo hidrocarbilo C₁ a C₃₆, un grupo hidrocarboxi, un grupo hidrocarbilaminilo, un grupo hidrocarbilsililo o un grupo hidrocarbilaminilsililo, mientras en otro aspecto, cada X¹ puede ser independientemente: H, BH₄ o un grupo hidrocarboxi C₁ a C₁₈, un grupo hidrocarbilaminilo, un grupo hidrocarbilsililo o un grupo hidrocarbilaminilsililo. En aún otro aspecto, cada X¹ puede ser independientemente: un haluro; alternatively, un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₈; alternatively, un grupo hidrocarboxi C₁ a C₁₈; alternatively, un grupo hidrocarbilaminilo C₁ a C₁₈; alternatively, un grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₁₈; o alternatively, un grupo hidrocarbilaminilsililo C₁ a C₁₈. En otro aspecto adicional, cada X¹ puede ser H; alternatively, F; alternatively, Cl; alternatively, Br; alternatively, I; alternatively, BH₄; alternatively, un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₈; alternatively, un grupo hidrocarboxi C₁ a C₁₈; alternatively, un grupo hidrocarbilaminilo C₁ a C₁₈; alternatively, un grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₁₈; o alternatively, un grupo hidrocarbilaminilsililo C₁ a C₁₈.

Cada X¹ puede ser independientemente, en algunos aspectos, H, un haluro, metilo, fenilo, bencilo, un alcoxi, un arilo, acetilacetato, formiato, acetato, estearato, oleato, benzoato, un alquilaminilo, un dialquilaminilo, un

trihidrocarbilsililo o un hidrocarbilaminilsililo; alternativamente, H, un haluro, metilo, fenilo o bencilo; alternativamente, un alcoxi, un ariloxi o acetilacetato; alternativamente, un alquilaminilo o un dialquilaminilo; alternativamente, un trihidrocarbilsililo o hidrocarbilaminilsililo; alternativamente, H o un haluro; alternativamente, metilo, fenilo, bencilo, un alcoxi, un ariloxi, acetilacetato, un alquilaminilo o un dialquilaminilo; alternativamente, H; alternativamente, un haluro; alternativamente, metilo; alternativamente, fenilo; alternativamente, bencilo; alternativamente, un alcoxi; alternativamente, un ariloxi; alternativamente, acetilacetato; alternativamente, un alquilaminilo; alternativamente, un dialquilaminilo; alternativamente, un trihidrocarbilsililo; o alternativamente, un hidrocarbilaminilsililo. En estos y otros aspectos, alcoxi, ariloxi, alquilaminilo, dialquilaminilo, trihidrocarbilsililo e hidrocarbilaminilsililo pueden ser un alcoxi, ariloxi, alquilaminilo, dialquilaminilo, trihidrocarbilsililo e hidrocarbilaminilsililo C₁ a C₃₆, C₁ a C₁₈, C₁ a C₁₂ o C₁ a C₈.

Por otra parte, cada X¹ puede ser independientemente, en ciertos aspectos, un haluro o un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₈; alternativamente, un haluro o un grupo hidrocarbilo C₁ a C₈; alternativamente, F, Cl, Br, I, metilo, bencilo o fenilo; alternativamente, Cl, metilo, bencilo o fenilo; alternativamente, un grupo alcoxi, ariloxi, alquilaminilo, dialquilaminilo, trihidrocarbilsililo o hidrocarbilaminilsililo C₁ a C₁₈; alternativamente, un grupo alcoxi, ariloxi, alquilaminilo, dialquilaminilo, trihidrocarbilsililo o hidrocarbilaminilsililo C₁ a C₈; o alternativamente, 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, trifenisililo o alildimetilsililo.

En la Fórmula (I), cada R, cada R₂ y R₃ puede ser independientemente H, un haluro, un grupo hidrocarbilo C₁ a C₃₆, un grupo hidrocarbilo halogenado C₁ a C₃₆, un grupo hidrocarboxi C₁ a C₃₆ o un grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₃₆. En algunos aspectos, cada R, cada R₂ y R₃ puede ser independientemente H; alternativamente, un haluro; alternativamente, un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₈; alternativamente, un grupo hidrocarbilo halogenado C₁ a C₁₈; alternativamente, un grupo hidrocarboxi C₁ a C₁₈; alternativamente, un grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₁₈; alternativamente, un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₂ o un grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₁₂; o alternativamente, un grupo alquilo C₁ a C₈ o un grupo alqueno C₃ a C₈. El haluro, el grupo hidrocarbilo C₁ a C₃₆, el grupo hidrocarboxi C₁ a C₃₆, y el grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₃₆, que pueden ser un sustituyente R, R₂ y R₃ en la Fórmula (I) pueden ser cualquier haluro, grupo hidrocarbilo C₁ a C₃₆, grupo hidrocarboxi C₁ a C₃₆ y grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₃₆, descrito en la presente descripción (por ejemplo, con respecto a X¹ en la Fórmula (I)). Independientemente cada R, cada R₂ y R₃ en la Fórmula (I) puede ser, en ciertos aspectos, un grupo hidrocarbilo halogenado C₁ a C₃₆, donde el grupo hidrocarbilo halogenado indica la presencia de uno o más átomos de halógeno que reemplazan a un número equivalente de átomos de hidrógeno en el grupo hidrocarbilo. El grupo hidrocarbilo halogenado puede ser, con frecuencia, un grupo alquilo halogenado, un grupo alqueno halogenado, un grupo cicloalquilo halogenado, un grupo arilo halogenado o un grupo aralquilo halogenado. Los grupos hidrocarbilo halogenados representativos y no limitantes incluyen pentafluorofenilo, trifluorometilo (CF₃) y similares.

Como un ejemplo no limitante, cada R, cada R₂ y R₃ puede ser independientemente H, Cl, CF₃, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo (por ejemplo, t-Bu), 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 grupo octenilo, un grupo nonenilo, un grupo decenilo, un grupo fenilo, un grupo tolilo (u otro grupo arilo sustituido), un grupo bencilo, un grupo naftilo, un grupo trimetilsililo, un grupo triisopropilsililo, un grupo trifenisililo o un grupo alildimetilsililo; alternativamente, H; alternativamente, Cl; alternativamente, CF₃; alternativamente, un grupo metilo; alternativamente, un grupo etilo; alternativamente, un grupo propilo; alternativamente, un grupo butilo; alternativamente, un grupo pentilo; alternativamente, un grupo hexilo; alternativamente, un grupo heptilo; alternativamente, un grupo octilo; alternativamente, un grupo nonilo; alternativamente, un grupo decilo; alternativamente, un grupo etenilo; alternativamente, un grupo propenilo; alternativamente, un grupo butenilo; alternativamente, un grupo pentenilo; alternativamente, un grupo hexenilo; alternativamente, un grupo heptenilo; alternativamente, un grupo octenilo; alternativamente, un grupo nonenilo; alternativamente, un grupo decenilo; alternativamente, un grupo fenilo; alternativamente, un grupo tolilo; alternativamente, un grupo bencilo; alternativamente, un grupo naftilo; alternativamente, un grupo trimetilsililo; alternativamente, un grupo triisopropilsililo; alternativamente, un grupo trifenisililo; o alternativamente, un grupo alildimetilsililo.

X⁰ en la Fórmula (I) es un ligando neutro opcional y, por lo tanto, el complejo de fenolato de imina de metal de transición no puede tener ligando neutro, o el complejo de fenolato de imina de metal de transición puede tener un ligando neutro, o el complejo de fenolato de imina de metal de transición puede tener dos ligandos neutros. En un aspecto, los ligandos neutros adecuados pueden incluir disolventes sigma-donantes que contienen un átomo (o átomos) de coordinación que puede coordinarse con el átomo del metal de transición en la Fórmula (I). Los ejemplos de átomos de coordinación adecuados en los ligandos neutros pueden incluir, pero no se limitan a, O, N, S y P, o combinaciones de estos átomos. A menos que se especifique lo contrario, el ligando neutro puede estar sin sustituir o puede estar sustituido. Los grupos sustituyentes se describen de forma independiente en la presente descripción y pueden ser utilizados, sin limitación para describir adicionalmente un ligando neutro el cual puede ser utilizado como X⁰ en la Fórmula (I). En algunos aspectos, el ligando neutro puede ser una base de Lewis. Cuando están presentes los dos ligandos neutros, se contempla que los dos ligandos neutros pueden ser iguales o diferentes.

En un aspecto, cada ligando neutro puede ser independientemente un éter, un carbonilo orgánico, un tioéter, una

amina, un nitrilo o una fosfina. En otro aspecto, cada ligando neutro puede ser independientemente un éter acíclico, un éter cíclico, un carbonilo orgánico acíclico, un carbonilo orgánico cíclico, un tioéter acíclico, un tioéter cíclico, un nitrilo, una amina acíclica, una amina cíclica, una fosfina acíclica, o una fosfina cíclica.

Los éteres adecuados que pueden utilizarse como ligando neutro, ya sea individuales o en combinación, pueden incluir, pero no se limitan a, dimetil éter, dietil éter, dipropil éter, dibutil éter, metil etil éter, metil propil éter, metil butil éter, éter de difenilo, éter de ditolilo, tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, 2,5-dimetiltetrahidrofurano, 2,3-dihidrofurano, 2,5-dihidrofurano, furano, benzofurano, isobenzofurano, dibenzofurano, tetrahidropirano, 3,4-dihidro-2H-pirano, 3,6-dihidro-2H-pirano, 2H-pirano, 4H-pirano, 1,3-dioxano, 1,4-dioxano, morfolina y similares, incluidos sus derivados sustituidos.

Los carbonilos orgánicos adecuados incluyen cetonas, aldehídos, ésteres y amidas que pueden utilizarse como ligando neutro, ya sea individuales o en combinación, y los ejemplos ilustrativos pueden incluir, pero no se limitan a, acetona, acetofenona, benzofenona, N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, acetato de metilo, acetato de etilo y similares, incluidos sus derivados sustituidos.

Los tioéteres adecuados que pueden utilizarse como ligando neutro, tanto individuales o en combinación, pueden incluir, pero no se limitan a, dimetil tioéter, dietil tioéter, dipropil tioéter, dibutil tioéter, metil etil tioéter, metil propil tioéter, metil butil tioéter, difenil tioéter, ditolil tioéter, tiofeno, benzotiofeno, tetrahidrotiofeno, tiano y similares, incluidos sus derivados sustituidos.

Los nitrilos adecuados que pueden utilizarse como ligando neutro, tanto individuales o en combinación, pueden incluir, pero no se limitan a, acetonitrilo, propionitrilo, butironitrilo, benzonitrilo, 4-metilbenzonitrilo y similares, incluyendo derivados sustituidos de los mismos.

Las aminas adecuadas que pueden utilizarse como ligando neutro, tanto individuales o en combinación, pueden incluir, pero no se limitan a, metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, dibutilamina, trimetil amina, trietilamina, tripropilamina, tributil amina, anilina, difenilamina, trifenilamina, tolilamina, xilamina, ditolilamina, piridina, quinolina, pirrol, indol, 2-metilpiridina, 3-metilpiridina, 4-metilpiridina, 2,5-dimetilpirrol, 2,5-dietilpirrol, 2,5-dipropilpirrol, 2,5-dibutilpirrol, 2,4-dimetilpirrol, 2,4-dietilpirrol, 2,4-dipropilpirrol, 2,4-dibutilpirrol, 3,4-dimetilpirrol, 3, 4-dietilpirrol, 3,4-dipropilpirrol, 3,4-dibutilpirrol, 2-metilpirrol, 2-etilpirrol, 2-propilpirrol, 2-butilpirrol, 3-metilpirrol, 3-etilpirrol, 3-propilpirrol, 3-butilpirrol, 3-etil-2,4-dimetilpirrol, 2,3,4,5-tetrametilpirrol, 2,3,4,5-tetraetilpirrol y similares, incluidos sus derivados sustituidos. Las aminas adecuadas pueden ser aminas primarias, aminas secundarias o aminas terciarias.

Las fosfinas adecuadas que pueden utilizarse como ligando neutro, individuales o en combinación, pueden incluir, pero no se limitan a, trimetilfosfina, trietilfosfina, tripropilfosfina, tributilfosfina, fenilfosfina, tolilfosfina, difenilfosfina, ditolilfosfina, metilfosfina, trifenilfosfina, trifenilfosfina, trifenilfosfina, etildifenilfosfina, dietilfenilfosfina y similares, incluidos sus derivados sustituidos.

En algunos aspectos, cada ligando neutro puede ser independientemente tetrahidrofurano, éter dietílico, acetonitrilo, piridina, dimetilamina, dietilamina, trimetilamina, trimetilfosfina o trifenilfosfina. En otros aspectos, cada ligando neutro puede ser tetrahidrofurano; alternativamente, éter dietílico; alternativamente, acetonitrilo; alternativamente, piridina; alternativamente, dimetilamina; alternativamente, dietilamina; alternativamente, trimetilamina; alternativamente, trimetilfosfina; o alternativamente, trifenilfosfina. Los ligandos neutros adecuados no se limitan a los ligandos neutros descritos en la presente descripción; otros ligandos neutros adecuados se describen en la Patente de Estados Unidos Núm. 8,618,229, la cual se incorpora en la presente descripción como referencia en su totalidad.

El componente catalítico I no se limita únicamente a los complejos de fenolato de imina de metal de transición como los descritos en la presente descripción. Otros complejos de fenolato de imina de metal de transición adecuados se describen en las Patentes de Estados Unidos Núms. 8,877,672, 8,895,679, 8,937,139 y 9,034,991.

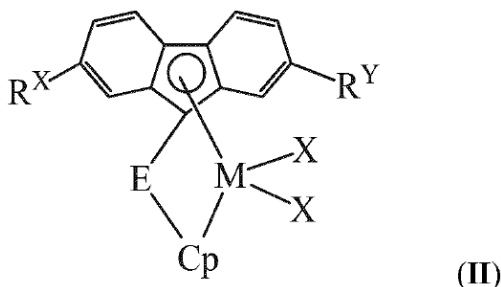
Por otra parte, el componente catalítico I puede comprender un compuesto de bis(fenolato) de metal de transición en otros aspectos de esta invención, tal como se describe en la Patente de Estados Unidos Núm. 9,394,387. Por lo tanto, los polímeros de olefina (por ejemplo, los polímeros de etileno) descritos en la presente descripción pueden producirse usando un sistema catalizador dual que comprende el componente catalítico I que comprende cualquier compuesto de bis(fenolato) de metal de transición adecuado, el componente catalítico II que comprende cualquier compuesto metaloceno con puente adecuado, cualquier activador adecuado y, opcionalmente, cualquier cocatalizador adecuado.

En general, el componente catalítico II puede comprender un compuesto de metaloceno con puente. En un aspecto, por ejemplo, el componente catalítico II puede comprender un compuesto de metaloceno a base de zirconio o hafnio con puente. En otro aspecto, el componente catalítico II puede comprender un compuesto de metaloceno a base de zirconio o hafnio con puente con un sustituyente alqueno. En aún otro aspecto, el componente catalítico II puede comprender un compuesto de metaloceno a base de zirconio o hafnio con puente con un sustituyente alqueno y un

grupo fluorenilo. En otro aspecto adicional, el componente catalítico II puede comprender un compuesto de metalloceno a base de zirconio o hafnio con puente con un grupo ciclopentadienilo y un grupo fluorenilo y con un sustituyente alqueno en el grupo formador de puente y/o en el grupo ciclopentadienilo.

5 En algunos aspectos, el componente catalítico II puede comprender un compuesto de metalloceno con puente que tiene un sustituyente de grupo alquilo o arilo en el grupo de formación de puente, mientras que, en otros aspectos, el componente catalítico II puede comprender un compuesto de metalloceno con puente binuclear con un grupo de enlace alqueno.

10 El componente catalítico II puede comprender un compuesto de metalloceno con puente que tiene la Fórmula (II):



En la Fórmula (II), M, Cp, R^X, R^Y, E y cada X son elementos independientes del compuesto metalloceno con puente. Por consiguiente, el compuesto metalloceno con puente que tiene la Fórmula (II) puede describirse mediante el uso de cualquier combinación de M, Cp, R^X, R^Y, E y X descrita en la presente descripción.

Las selecciones para M y cada X en la Fórmula (II) son iguales a las descritas en la presente descripción anteriormente para M y X¹ en la Fórmula (I) respectivamente. En la Fórmula (II), Cp puede ser un grupo ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo. En un aspecto, Cp puede ser un grupo ciclopentadienilo sustituido, mientras que, en otro aspecto, Cp puede ser un grupo indenilo sustituido.

En algunos aspectos, Cp puede no contener sustituyentes adicionales, por ejemplo, diferentes al grupo de formación de puente E, analizado adicionalmente más adelante en la presente descripción. En otros aspectos, Cp puede sustituirse adicionalmente con un sustituyente, dos sustituyentes, tres sustituyentes, cuatro sustituyentes, y así sucesivamente. De estar presente, cada sustituyente en Cp puede ser independientemente H, un haluro, un grupo hidrocarbilo C₁ a C₃₆, un grupo hidrocarbilo halogenado C₁ a C₃₆, un grupo hidrocarboxi C₁ a C₃₆ o un grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₃₆. Cabe destacar que cada sustituyente en Cp puede ser el mismo grupo sustituyente o uno diferente. Por otra parte, cada sustituyente puede encontrarse en cualquier posición en la estructura anular respectiva de ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo conforme con las reglas de valencia química. En general, cualquier sustituyente en Cp, puede ser independientemente, H o cualquier haluro, grupo hidrocarbilo C₁ a C₃₆, grupo hidrocarbilo halogenado C₁ a C₃₆, grupo hidrocarboxi C₁ a C₃₆ o grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₃₆ descrito en la presente descripción (por ejemplo, con relación a los sustituyentes en R, R₂ y R₃ en la Fórmula (I)).

En un aspecto, por ejemplo, cada sustituyente en Cp puede ser independientemente un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₂ o un grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₁₂. En otro aspecto, cada sustituyente en Cp puede ser independientemente un grupo alquilo C₁ a C₈ o un grupo alqueno C₃ a C₈. En aún otro aspecto, cada sustituyente en Cp puede ser independientemente 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 grupo octenilo, un grupo nonenilo, un grupo decenilo, un grupo fenilo, un grupo toliilo, un grupo bencilo, un grupo naftilo, un grupo trimetilsililo, un grupo triisopropilsililo, un grupo trifenilsililo o un grupo alildimetilsililo.

De manera similar, R^X y R^Y en la Fórmula (II) pueden ser independientemente H o cualquier haluro, grupo hidrocarbilo C₁ a C₃₆, grupo hidrocarbilo halogenado C₁ a C₃₆, grupo hidrocarboxi C₁ a C₃₆ o grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₃₆ descrito en la presente descripción (por ejemplo, con respecto a los sustituyentes R, R₂ y R₃ en la Fórmula (I)). En un aspecto, por ejemplo, R^X y R^Y pueden ser independientemente H o un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₂. En otro aspecto, R^X y R^Y pueden ser independientemente un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₀. En otro aspecto más, R^X y R^Y pueden ser independientemente H, Cl, CF₃, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo (por ejemplo, t-Bu), 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 grupo octenilo, un grupo nonenilo, un grupo decenilo, un grupo fenilo, un grupo toliilo, un grupo bencilo, un grupo naftilo, un grupo trimetilsililo, un grupo triisopropilsililo, un grupo trifenilsililo o un grupo alildimetilsililo, y similares. En aún otro aspecto adicional, R^X y R^Y pueden ser independientemente 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 grupo octenilo, un grupo nonenilo, un grupo decenilo, un grupo fenilo, un grupo toliilo o un grupo bencilo.

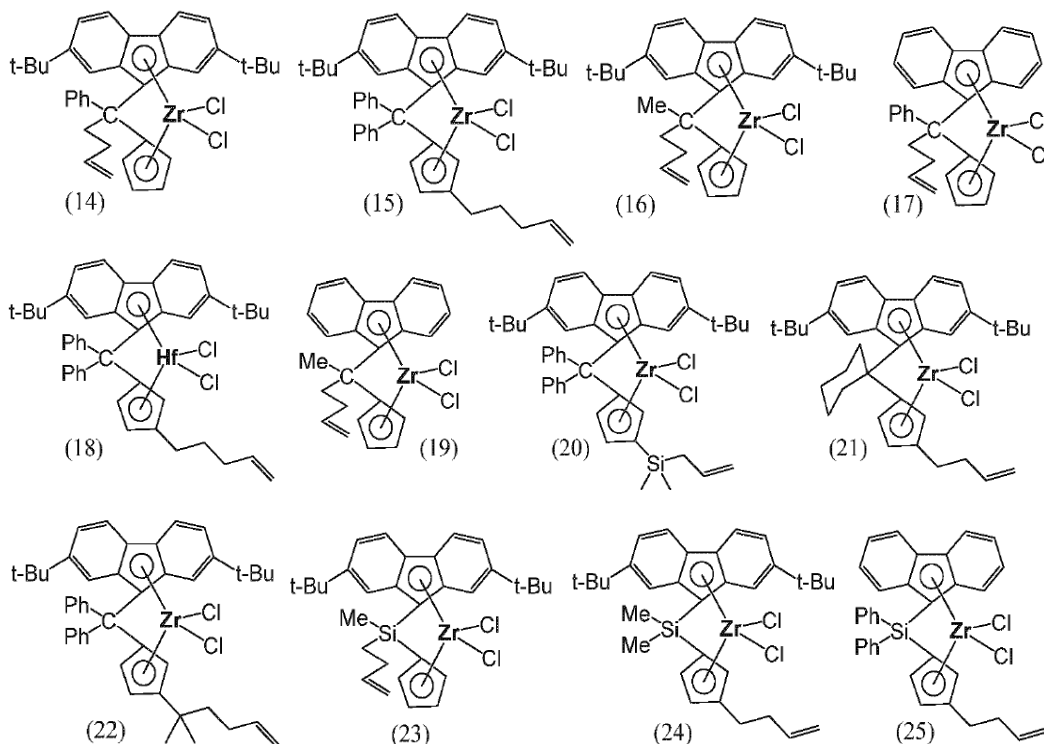
El grupo E de formación de puente en la Fórmula (II) puede ser (i) un grupo de formación de puente que tiene la Fórmula $>E^A R^B$, en donde E^A puede ser C, Si o Ge, y R^A y R^B pueden ser independientemente H o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} ; (ii) un grupo de formación de puente que tiene la Fórmula $-CR^C R^D-CR^E R^F-$, en donde R^C , R^D , R^E y R^F pueden ser independientemente H o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} ; (iii) un grupo de formación de puente que tiene la fórmula $-SiR^G R^H-E^5 R^I R^J-$, en donde E^5 puede ser C o Si, y R^G , R^H , R^I y R^J pueden ser independientemente H o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} .

En la primera opción, el grupo E de formación de puente puede tener la fórmula $>E^A R^B$, en donde E^A puede ser C, Si o Ge, y R^A y R^B pueden ser independientemente H o cualquier grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} descrito en la presente descripción. En algunos aspectos de esta invención, R^A y R^B pueden ser independientemente un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{12} ; alternatively, R^A y R^B pueden ser independientemente un grupo hidrocarbilo C_1 a C_8 ; alternatively, R^A y R^B pueden ser independientemente un grupo fenilo, un grupo alquilo C_1 a C_8 o un grupo alqueno C_3 a C_8 ; alternatively, R^A y R^B pueden ser independientemente 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 grupo octenilo, un grupo nonenilo, un grupo decenilo; un grupo fenilo, un grupo ciclohexilfenilo, un grupo naftilo, un grupo toliilo, o un grupo bencilo; o alternatively, R^A y R^B pueden ser independientemente un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, un grupo hexenilo, un grupo fenilo, o un grupo bencilo. En estos y otros aspectos, R^A y R^B pueden ser tanto iguales o diferentes.

En la segunda opción, el grupo E de formación de puente puede tener la fórmula $-CR^C R^D-CR^E R^F-$, en donde R^C , R^D , R^E y R^F pueden ser independientemente H o cualquier grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} descrito en la presente descripción. Por ejemplo, R^C , R^D , R^E , y R^F pueden ser independientemente H o un grupo metilo.

En la tercera opción, el grupo E de formación de puente puede tener la fórmula $-SiR^G R^H-E^5 R^I R^J-$, en donde E^5 puede ser C o Si, y R^G , R^H , R^I y R^J pueden ser independientemente H o cualquier grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} descrito en la presente descripción. Por ejemplo, E^5 puede ser Si, y R^G , R^H , R^I , y R^J pueden ser independientemente H o un grupo metilo.

Los ejemplos ilustrativos y no limitantes de compuestos de metaloceno puenteados de la Fórmula (II) y/o adecuados para su uso como componente catalítico II pueden incluir los siguientes compuestos (Me = metilo, Ph = fenilo; t-Bu = terc-butilo):



y similares, así como también combinaciones de los mismos.

El componente catalítico II no se limita solamente a los compuestos de metaloceno con puente tales como los

descritos anteriormente. Se describen otros compuestos metaloceno con puente adecuados en las Patentes de Estados Unidos Núms. 7,026,494, 7,041,617, 7,226,886, 7,312,283, 7,517,939, y 7,619,047.

La relación en peso del componente catalítico I al componente catalítico II en la composición catalítica puede estar en un intervalo 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 4:1 a aproximadamente 1:4, de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 1:3, de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 1:2, de aproximadamente 1,5:1 a aproximadamente 1:1,5, de aproximadamente 1,25:1 a aproximadamente 1:1,25 o de aproximadamente 1,1:1 a aproximadamente 1:1,1.

Además, el sistema de catalizador dual contiene un activador. Por ejemplo, el sistema catalítico puede contener un soporte de activación, 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 de un activador.

En un aspecto, el sistema catalítico puede comprender un compuesto de aluminóxano, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante y similares, o una combinación de los mismos. Se describen ejemplos de tales activadores, por ejemplo, en las Patentes de Estados Unidos Núms. 3,242,099, 4,794,096, 4,808,561, 5,576,259, 5,807,938, 5,919,983, y 8,114,946. En otro aspecto, el sistema catalítico puede comprender un compuesto de aluminóxano. En aún otro aspecto, el sistema catalítico puede comprender un compuesto de organoboro u organoborato. En aún otro aspecto adicional, el sistema catalítico puede comprender un compuesto iónico ionizante.

En otros aspectos, el sistema catalítico puede comprender un soporte de activación, por ejemplo, un soporte de activación que comprende un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones. Se describen ejemplos de tales materiales, por ejemplo, en las Patentes de Estados Unidos Núms. 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-zirconia fluorada, sílice-zirconia clorada, sílice-zirconia bromada, sílice-zirconia sulfatada, sílice-titania fluorada, alúmina recubierta de sílice fluorada-clorada, alúmina recubierta de sílice fluorada, alúmina recubierta de sílice sulfatada, alúmina recubierta de sílice fosfatada, y similares, así como cualquier combinación de estas. En algunos aspectos, el soporte de activador puede comprender un óxido sólido fluorado y/o un óxido sólido sulfatado.

Es posible emplear diversos procesos para formar soportes de activador útiles en la presente invención. Se describen métodos para poner en contacto el óxido sólido con el componente aceptor de electrones, componentes que aceptan electrones adecuados y cantidades de adición, impregnación con metales o iones metálicos (por ejemplo, zinc, níquel, vanadio, titanio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno, circonio y similares, o combinaciones de los mismos) y diversos procedimientos y condiciones de calcinación en, por ejemplo, las Patentes de Estados Unidos Núms. 6,107,230, 6,165,929, 6,294,494, 6,300,271, 6,316,553, 6,355,594, 6,376,415, 6,388,017, 6,391,816, 6,395,666, 6,524,987, 6,548,441, 6,548,442, 6,576,583, 6,613,712, 6,632,894, 6,667,274, 6,750,302, 7,294,599, 7,601,665, 7,884,163, y 8,309,485. Los expertos en la técnica conocen otros procesos y procedimientos adecuados para preparar soportes de activador (por ejemplo, óxidos sólidos fluorados, óxidos sólidos sulfatados, etc.).

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, un cocatalizador de alquilo metálico u organometálico, donde el metal abarca boro, aluminio y similares. Opcionalmente, los sistemas catalíticos proporcionados en la presente descripción pueden comprender un cocatalizador, o una combinación de cocatalizadores. Por ejemplo, los compuestos de alquil boro y/o alquil aluminio frecuentemente pueden usarse como cocatalizadores en tales sistemas catalíticos. Los compuestos de boro representativos pueden incluir, pero no se limitan a, tri-n-butil borano, tripropilborano, trietilborano y similares, y esto incluye combinaciones de dos o más de estos materiales. Aunque no están limitados a estos, 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-n-octilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio y similares, así como cualquier combinación de los mismos. Por consiguiente, una composición catalítica dual puede comprender un componente catalítico I, un componente catalítico II, un soporte activador y un compuesto de organoaluminio.

En otro aspecto, se proporciona una composición catalítica que comprende el componente catalítico I, componente catalítico II, un soporte de activador y un compuesto de organoaluminio, en donde esta composición catalítica está sustancialmente libre de aluminóxanos, compuestos de organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes y/u otros materiales similares; alternativamente, sustancialmente libre de aluminóxanos; alternativamente, sustancialmente libre de compuestos de organoboro u organoborato; o alternativamente, sustancialmente libre de

compuestos iónicos ionizantes. En estos aspectos, la composición catalítica tiene la actividad catalítica, que se discute en la presente descripción, en ausencia de estos materiales adicionales. Por ejemplo, una composición catalítica de la presente invención puede consistir esencialmente en el componente catalítico I, componente catalítico II, un soporte de activador y un compuesto de organoaluminio, en donde no existen otros materiales presentes en la composición catalítica que aumentarían/reducirían la actividad de la composición catalítica por más de aproximadamente un 10 % de la actividad catalítica de la composición catalítica en ausencia de dichos materiales.

Las composiciones catalíticas de la presente invención tienen generalmente una actividad catalítica mayor que aproximadamente 100 gramos de polímero de etileno (homopolímero y/o copolímero, según lo requiera el contexto) por gramo del soporte de activador por hora (abreviado g/g/h). En otro aspecto, la actividad catalítica puede ser mayor que aproximadamente 150, mayor que aproximadamente 250 o mayor que aproximadamente 500 g/g/h. En aún otro aspecto, las composiciones catalíticas de esta invención pueden caracterizarse por tener una actividad catalítica mayor que aproximadamente 550, mayor que aproximadamente 650 o mayor que aproximadamente 750 g/g/h. Sin embargo, en otro aspecto, la actividad catalítica puede ser mayor que aproximadamente 1,000 g/g/h, mayor que aproximadamente 2,000 g/g/h, o mayor que aproximadamente 5,000 g/g/h, y con frecuencia tan alta como 8,000-15,000 g/g/h. Los intervalos ilustrativos y no limitantes para la actividad catalítica incluyen de aproximadamente 500 a aproximadamente 10,000, de aproximadamente 750 a aproximadamente 7500, o de aproximadamente 1,000 a aproximadamente 5,000 g/g/h, y similares. Estas actividades se miden en condiciones de polimerización en suspensión, con un cocatalizador de triisobutilaluminio, mediante el uso de isobutano como diluyente, a una temperatura de polimerización de aproximadamente 80 °C y una presión de reactor de aproximadamente 2206 kPa (320 psig). Por otra parte, en algunos aspectos, el soporte de activador puede comprender alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, o alúmina recubierta con sílice fluorada, aunque no se limita a estos.

Se describen métodos para preparar estas composiciones catalizadoras, tales como, por ejemplo, poner en contacto los respectivos componentes de catalizador en cualquier orden o secuencia. En un aspecto, la composición catalítica puede producirse mediante un proceso que comprende poner en contacto, en cualquier orden, el componente catalítico I, el componente catalítico II y el activador, mientras que, en otro aspecto, la composición catalítica puede producirse mediante un proceso que comprende poner en contacto, en cualquier orden, el componente catalítico I, el componente catalítico II, el activador, y el cocatalizador.

Los polímeros de olefina (por ejemplo, polímeros de etileno) pueden producirse a partir del sistema catalizador descrito mediante el uso de cualquier proceso de polimerización de olefinas adecuado y mediante el uso de varios tipos de reactores de polimerización, sistemas de reactores de polimerización y condiciones de reacción de polimerización. Uno de tales procedimientos para polimerizar olefinas en presencia de una composición catalítica de la presente invención puede comprender poner en contacto la composición catalítica con un monómero de olefina y, opcionalmente, un comonómero de olefina (uno o más) en un sistema reactor de polimerización en condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina, en donde la composición catalítica puede comprender el componente catalítico I, componente catalítico 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 descritos en la presente descripción.

Como se usa en la presente descripción, un "reactor de polimerización" incluye cualquier reactor de polimerización capaz de polimerizar (incluso de oligomerizar) monómeros y comonómeros de olefina (uno o más de un comonómero) para producir homopolímeros, copolímeros, terpolímeros y similares. Los diversos tipos de reactores de polimerización incluyen aquellos a los que pueden referirse como un reactor de lotes, reactor de suspensión, reactor de fase gaseosa, reactor de solución, reactor de alta presión, reactor tubular, reactor autoclave y similares o combinaciones de los mismos; o alternatively, el sistema reactor de polimerización puede comprender un reactor de suspensión, un reactor de fase gaseosa, un reactor de solución o una combinación de los mismos. Las condiciones de la polimerización para los diversos tipos de reactores son bien conocidas por los expertos en la técnica. Los reactores de fase gaseosa pueden comprender reactores de lecho fluidizado o reactores horizontales escalonados. Los reactores de suspensión pueden comprender bucles verticales u horizontales. Los reactores de alta presión pueden comprender reactores tubulares o autoclaves. Los tipos de reactores pueden incluir procesos por lotes o continuos. Los procesos continuos pueden usar descarga de productos continua o intermitente. Los sistemas y procesos reactores de polimerización también pueden incluir el reciclaje parcial o directo completo del monómero, comonómero y/o diluyentes sin reaccionar.

Un sistema reactor de polimerización puede comprender un solo reactor o múltiples reactores (2 reactores, más de 2 reactores, etcétera) de igual 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 solución 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 separados interconectados mediante un dispositivo de transferencia, lo que hace posible transferir los polímeros producidos en el primer reactor de polimerización al segundo reactor. Las condiciones de polimerización deseadas en uno de los reactores pueden diferir de las condiciones de operación del (de los) otro(s) reactor(es). Alternativamente, la polimerización en múltiples reactores puede incluir la transferencia manual del polímero de un reactor a reactores posteriores para la polimerización continua. Los múltiples sistemas de reactores

pueden incluir cualquier combinación que incluye, pero no se limita a, reactores con bucles múltiples, reactores de fase gaseosa múltiples, una combinación de reactores de fase gaseosa y de bucle, múltiples reactores de alta presión o una combinación de reactores de alta presión con bucle y/o de fase gaseosa. Los reactores múltiples pueden operar en serie, en paralelo o ambas. Por consiguiente, la presente invención abarca sistemas de reactores de polimerización que comprenden un reactor único, 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, así como también combinaciones de múltiples reactores de los mismos.

De acuerdo con un aspecto, el sistema reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de suspensión en bucle que comprende bucles verticales u horizontales. Cuando se produce la polimerización, pueden alimentarse de manera continua monómeros, diluyentes, catalizadores y comonómeros a un reactor de bucle. Por lo general, los procesos continuos pueden comprender la introducción continua de un monómero/comonómero, un catalizador y un diluyente en un reactor de polimerización y la eliminación continua de este reactor de una suspensión que comprende partículas de polímero y el diluyente. El efluente del reactor puede someterse a vaporización instantánea para eliminar el polímero sólido de los líquidos que comprenden el diluyente, monómero y/o comonómero. Es posible emplear diversas tecnologías en esta etapa de separación que incluyen, pero no se limitan a, la vaporización instantánea que puede incluir cualquier combinación de adición de calor y reducción de presión, separación mediante acción ciclónica ya sea en un separador ciclónico o hidrociclónico o separación mediante centrifugación.

Un proceso de polimerización en suspensión típico (también conocido como proceso de forma de partículas) se describe, por ejemplo, en las Patentes de Estados Unidos Núms. 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 de suspensión incluyen, pero no se limitan, el monómero que se está polimerizando e hidrocarburos que son líquidos en las condiciones de la 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 bucles pueden ocurrir en condiciones a granel donde no se usa diluyente.

De acuerdo con aún otro aspecto, el sistema de reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de fase gaseosa (por ejemplo, un reactor de lecho fluidizado). Tales sistemas de reactores pueden emplear una corriente de reciclado continua que contiene uno o más monómeros que se hace circular en forma continua a través de un lecho fluidizado en presencia del catalizador en condiciones de polimerización. Puede retirarse una corriente de reciclado del lecho fluidizado y reciclarlo de vuelta al reactor. Simultáneamente, puede retirarse el producto polimérico del reactor y puede adicionarse un monómero nuevo o fresco para reemplazar el monómero polimerizado. Tales reactores de fase gaseosa pueden comprender un proceso de polimerización en fase gaseosa de múltiples etapas de olefinas en el que se polimerizan las olefinas en la fase gaseosa en al menos dos zonas independientes de polimerización de fase gaseosa mientras se alimenta un polímero que contiene catalizador formado en una primera zona de polimerización a una segunda zona de polimerización. Los reactores en fase gaseosa representativos se describen en las Patentes de Estados Unidos Núms. 5,352,749, 4,588,790, 5,436,304, 7,531,606 y 7,598,327.

De acuerdo con aún otro aspecto, un reactor de polimerización puede comprender un reactor de polimerización de alta presión, por ejemplo, puede contener un reactor tubular o un reactor autoclave. Los reactores tubulares pueden tener varias zonas donde se adicionan catalizadores, iniciadores o monómeros sin procesar. Una corriente gaseosa inerte puede arrastrar el monómero e introducirlo en una zona del reactor. Una corriente gaseosa puede arrastrar iniciadores, catalizadores, y/o componentes catalíticos e introducirlos en otra zona del reactor. Las corrientes gaseosas pueden intermezclarse para la polimerización. Puede emplearse calor y presión en forma adecuada para obtener condiciones de reacción de polimerización óptimas.

De acuerdo con aún otro aspecto, el sistema de reactor de polimerización puede comprender un reactor de polimerización en solución en donde se pone en contacto el monómero/comonómero con la composición catalítica mediante agitación adecuada u otros medios. Puede emplearse un portador que comprende un diluyente orgánico inerte o monómero en exceso. Si se desea, puede ponerse el monómero/comonómero en contacto con el producto de la reacción catalítica en la fase de vapor en presencia o en ausencia de material líquido. La zona de polimerización puede mantenerse a temperaturas y presiones que resultarán en la formación de una solución del polímero en un medio de reacción. Puede emplearse agitación para obtener mejor control de la temperatura y para mantener uniforme las mezclas de polimerización en toda la zona de polimerización. Se utilizan medios adecuados para disipar el calor exotérmico de la polimerización.

El sistema de reactor de polimerización puede comprender adicionalmente cualquier combinación de al menos un sistema de alimentación de materia prima, al menos un sistema de alimentación de catalizadores o componentes catalíticos, y/o al menos un sistema de recuperación de polímeros. Los sistemas de reactores adecuados pueden comprender adicionalmente sistemas de purificación de materia prima, almacenamiento y preparación de catalizadores, extrusión, enfriamiento del reactor, recuperación de polímeros, fraccionamiento, reciclado,

almacenamiento, carga, análisis de laboratorio y control de procesos. Dependiendo de las propiedades deseadas del polímero olefínico, puede adicionarse hidrógeno al reactor de polimerización según sea necesario (por ejemplo, de forma continua, pulsada, etcétera).

Las condiciones de polimerización que se controlan para determinar la eficiencia y proporcionar al polímero las propiedades deseadas pueden incluir temperatura, presión y las concentraciones de diversos reactivos. La temperatura de polimerización puede afectar la productividad catalítica, al peso molecular del polímero y la distribución de peso molecular. Pueden mantenerse diversas condiciones de polimerización sustancialmente constantes, por ejemplo, para la producción de un grado particular de polímero de olefina (o polímero de etileno). De acuerdo con la ecuación de la Energía Libre de Gibbs, cualquier temperatura por debajo de la temperatura de despolimerización puede ser una temperatura de polimerización adecuada. Típicamente, esto incluye de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 280 °C, por ejemplo, o de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 120 °C, según el tipo de reactor(es) de polimerización. En algunos sistemas de reactores, la temperatura de polimerización generalmente puede encontrarse dentro de un intervalo de aproximadamente 70 °C a aproximadamente 100 °C, o de aproximadamente 75 °C a aproximadamente 95 °C.

Las presiones adecuadas también varían de acuerdo con el tipo de reactor y de polimerización. La presión para las polimerizaciones en fase líquida en un reactor de bucle típicamente es menor que 1000 psig (6,9 MPa). La presión para la polimerización en fase gaseosa es normalmente de aproximadamente de 200 psig a 500 psig (1,4 MPa a 3,4 MPa). Generalmente, la polimerización de alta presión en reactores tubulares o autoclaves se realiza a aproximadamente 20 000 psig a 75 000 psig (138 MPa a 517 MPa). Los reactores de polimerización también pueden operarse en una región supercrítica que ocurre generalmente a mayores temperaturas y presiones. La operación por encima del punto crítico de un diagrama de presión/temperatura (fase supercrítica) puede ofrecer ventajas al proceso de la reacción de polimerización.

Los monómeros de olefina que pueden emplearse con composiciones catalíticas y procesos de polimerización de esta invención pueden incluir, típicamente, compuestos de olefina que tienen de 2 a 30 átomos de carbono por molécula y que tienen al menos un doble enlace olefínico, tal como etileno o propileno. En un aspecto, el monómero de olefina puede comprender una olefina C_2-C_{20} ; alternatively, una alfa-olefina C_2-C_{20} ; alternatively, una olefina C_2-C_{10} ; alternatively, una alfa-olefina 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, el cual se copolimeriza con al menos un comonómero (por ejemplo, una alfa-olefina C_2-C_{20} , una alfa-olefina C_3-C_{20} , etc.). De acuerdo con un aspecto de esta invención, el monómero de olefina usado en el proceso de polimerización puede comprender etileno. En este aspecto, el comonómero puede comprender una alfa-olefina C_3-C_{10} ; 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 adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, que no deben interpretarse de forma alguna como limitaciones al alcance de esta invención. Diversos aspectos, realizaciones, modificaciones y equivalentes de la misma, después de la lectura de la descripción, se le pueden ocurrir a un experto en la técnica sin apartarse del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

El índice de fusión (MI, g/10 min) se determinó según ASTM D1238 a 190 °C con un peso de 2160 gramos. La densidad del polímero se determinó en gramos por centímetros cúbicos (g/cm³) en una muestra moldeada por compresión, enfriada a aproximadamente 15 °C por hora y acondicionada durante aproximadamente 40 horas a temperatura ambiente de acuerdo con ASTM D1505 y ASTM D4703.

Los pesos moleculares y las distribuciones de pesos moleculares se obtuvieron mediante el uso de un sistema PL-GPC 220 (Polymer Labs, Agilent Company) equipado con un detector IR4 (Polymer Char, España) y tres columnas Styragel HMW-6E GPC (Waters, MA) a 145 °C. La velocidad de flujo del 1,2,4-triclorobenceno (TCB) en fase móvil que contiene 0,5 g/l de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol (BHT) se fijó a 1 ml/min y las concentraciones de disolución del polímero estuvieron en el intervalo de 1,0-1,5 mg/ml, en dependencia del peso molecular. La preparación de muestras se llevó a cabo a 150 °C en principio durante 4 horas con agitación leve y ocasional antes de que las disoluciones se transfirieran a viales de muestra para su inyección. Se usó un volumen de inyección de aproximadamente 200 µL. Se usa el método de calibración integral para deducir los pesos moleculares y las distribuciones de peso molecular mediante el uso de una resina de polietileno HDPE de Chevron Phillips Chemical Company, MARLEX® BHB5003, como el estándar amplio. Se predeterminó la tabla integral del estándar amplio en

un experimento separado con SEC-MALS. M_n es el peso molecular promedio en número, M_w es el peso molecular promedio en peso, M_z es el peso molecular promedio en z y M_p es el peso molecular máximo (ubicación, en peso molecular, del punto más alto de la curva de distribución de peso molecular). El parámetro IB se determinó a partir de la curva de distribución del peso molecular (gráfico de $dW/d(\log M)$ frente a $\log M$; normalizado a un área igual a 1), y se define como $1/[dW/d(\log M)]_{\text{MAX}}$.

Las caracterizaciones reológicas de fusión se realizaron como sigue. Las mediciones de cizallamiento oscilatorio de deformación pequeña (10 %) se realizaron en un reómetro Rheometrics Scientific, Inc. ARES mediante el uso de una geometría de placas paralelas. Todas las pruebas reológicas se realizaron a 190 °C. Los datos de viscosidad compleja $|\eta^*|$ frente la frecuencia (ω) fueron ajustados en la curva mediante el uso del modelo empírico modificado de Carreau-Yasuda (CY) de tres parámetros para obtener la viscosidad de cizallamiento cero - η_0 , el tiempo de relajación viscoso característico - τ_η y el parámetro de amplitud - a (parámetro CY- a). El modelo empírico simplificado de Carreau-Yasuda (CY) es de la siguiente manera.

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

en donde:

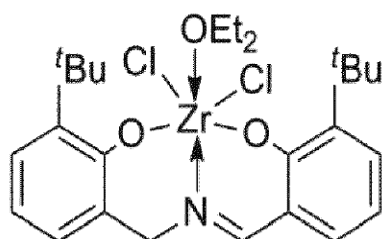
$|\eta^*(\omega)|$ = magnitud de la viscosidad de cizallamiento compleja;
 η_0 = viscosidad de cizallamiento cero;
 τ_η = tiempo de relajación viscoso ($\tau_\eta(\eta)$);
 a = parámetro de "amplitud" (parámetro CY- a);
 n = fija la pendiente final de la ley de potencia, fijada a 2/11; y
 ω = frecuencia angular de deformación de cizallamiento oscilatorio.

Los detalles de la significación e interpretación del modelo CY y los parámetros derivados pueden encontrarse en: C. A. Hieber y H. H. Chiang, *Rheol. Acta*, 28, 321 (1989); C.A. Hieber y H.H. Chiang, *Polym. Eng. Sci.*, 32, 931 (1992); y R. B. Bird, R. C. Armstrong y O. Hassager, *Dynamics of Polymeric Liquids*, volumen 1, Fluid Mechanics, 2a Edición, John Wiley & Sons (1987).

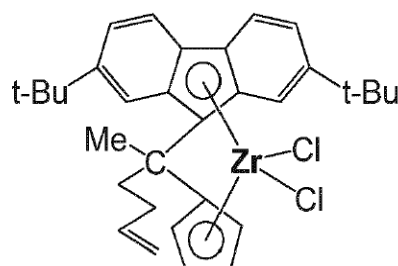
El procedimiento ATREF fue de la manera siguiente. Se cargaron de forma secuencial cuarenta mg de la muestra de polímero y 20 ml de 1,2,4-triclorobenceno (TCB) en un recipiente en un instrumento PolyChar TREF 200+. Después de disolver el polímero, se cargó una alícuota (500 microlitros) de la solución del polímero en la columna (inyecciones de acero inoxidable) a 150 °C y se enfrió a 0,5 °C/min hasta 35 °C. Después, se inició la elución con una velocidad de flujo de TCB de 0,5 ml/min y calentamiento a 1 °C/min hasta 120 °C y se analizó con un detector IR. La temperatura ATREF máxima es la ubicación, en temperatura, del punto más alto de la curva ATREF.

Se prepararon soportes activadores de alúmina sulfatada de la siguiente manera. La bohemita se obtuvo de W.R. Grace & Company con la designación "Alúmina A". Este material se impregnó a una humedad incipiente con una solución acuosa de sulfato de amonio para igualar aproximadamente el 15 % de sulfato. Después, esta mezcla se colocó en una bandeja plana y se dejó secar al vacío a aproximadamente 110 °C durante aproximadamente 16 horas. Para calcinar la mezcla en polvo resultante, el material se fluidizó en una corriente de aire seco a aproximadamente 550 °C durante aproximadamente 6 horas. Después, se recolectó la alúmina sulfatada y se almacenó en nitrógeno seco, y se usa sin exposición a la atmósfera.

Las estructuras para CAT 1 y CAT 2, utilizadas en los Ejemplos 1-8, se muestran a continuación (Me = metilo; Et = etilo; tBu = terc-butilo):



CAT 1



CAT 2

Los Ejemplos 1-3 se produjeron mediante el uso del siguiente procedimiento de polimerización. Los ensayos de polimerización se llevaron a cabo en un reactor de acero inoxidable de un galón y se usó isobutano (2 l) en todos los ensayos. Bajo una purga de isobutano, el compuesto de organoaluminio (0,3 mL de TIBA 1 M en heptanos), el

soporte de activador (alúmina sulfatada, SA), CAT 1 y CAT 2 se adicionaron en ese orden a través de un puerto de carga mientras se ventilaba lentamente el vapor de isobutano. El puerto de carga se cerró y se adicionó isobutano. El contenido del reactor se agitó y se calentó a la temperatura de ensayo deseada de 80 °C y después se introdujeron etileno y 1-hexeno en el reactor. Se adicionó hidrógeno desde un recipiente auxiliar de 325 cc. Se suministró etileno a demanda para mantener la presión diana de 320 psig de presión durante la extensión de 30 minutos del ensayo de polimerización. El reactor se mantuvo a la temperatura deseada durante todo el ensayo mediante un sistema automático de calefacción-refrigeración. Después de la ventilación del reactor, la purga y el enfriamiento, el producto polimérico resultante se secó a presión reducida.

Las polimerizaciones en planta piloto se llevaron a cabo para los Ejemplos 4-8 en un reactor de bucle en suspensión de 30 galones a una velocidad de producción de aproximadamente 30 libras de polímero por hora. Los ensayos de polimerización se llevaron a cabo en condiciones de proceso de forma de partículas continuas en un reactor de bucles (también denominado proceso en suspensión) mediante el contacto de CAT 1, CAT 2, una solución de triisobutilaluminio, TIBA) y un soporte activador (alúmina sulfatada) en un autoclave agitado de 1 litro (tiempo de residencia de 30 minutos) con salida al reactor de bucle.

El etileno usado fue etileno de grado de polimerización el cual se purificó a través de una columna de AZ 300 (activado a 149-260 °C (300-500 °F) en nitrógeno). El 1-hexeno fue 1-hexeno de grado de polimerización (obtenido de Chevron Phillips Chemical Company) el cual se purificó mediante una purga con nitrógeno y almacenamiento sobre AZ 300 activado a 149-260 °C (300-500 °F) en nitrógeno. Se usa isobutano líquido como diluyente.

Se proporcionan ciertas condiciones de polimerización para los Ejemplos 4-8 en la Tabla I a continuación (% en moles de etileno y ppm en peso de triisobutilaluminio (TIBA) y alúmina sulfatada se basan en el diluyente de isobutano). Las condiciones de polimerización también incluyeron una presión del reactor de 4068 kPa (590 psig), una temperatura de polimerización de 90 °C, una velocidad de alimentación de 37-43 lb/h de etileno y 5-7,5 ppm en total de CAT 1 y CAT 2 (basado en el peso de diluyente de isobutano).

Tabla I. Ejemplos 4-8 - Condiciones de polimerización.

Ejemplo	1-Hexeno	h ₂	SA	Relación en peso	C ₂ H ₄	TIBA
	(lb/h)	(mlb/hora)	(ppm)	CAT 1/CAT 2	(mol %)	ppm
4	5,4	2,9	427	3,2	12,9	175
5	5,2	2,9	436	1,9	11,5	170
6	4,9	2,9	500	1,5	11,7	174
7	5,5	4,0	502	1,5	12,9	191
8	5,4	4,0	500	1,1	11,7	178

Se prepararon muestras de película soplada con un espesor de 1 milésima (25 micrones) en una línea de película soplada a escala de laboratorio usando las condiciones típicas de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) de la siguiente manera: 100 mm (4 pulgadas) de diámetro de matriz, espacio de matriz 1,5 mm (0,060 pulgadas), extrusora de un solo tornillo de 37,5 mm (1,5 pulgadas) de diámetro equipada con un tornillo de barrera con una sección de mezcla de Maddock en el extremo (L/D=24, relación de compresión 2,2:1), aproximadamente 27 kg/h (60 lb/h) de velocidad de salida, relación de expansión de 2,5:1 (BUR), burbuja "en la cavidad" con una "altura de línea de escarcha" (FLH) de aproximadamente 28 cm (11 pulgadas) y temperaturas establecidas en el barril y matriz de 190 °C (375 °F). El enfriamiento se realizó con un anillo de aire de Doble Labio mediante el uso de aire ambiente (laboratorio) a aproximadamente 25 °C (75-80 °F). Estas condiciones de procesamiento particulares se seleccionaron porque las propiedades de la película así obtenidas son típicamente representativas de las obtenidas a partir de condiciones de soplado de película a mayor escala comercial.

La resistencia al impacto de dardo se midió de acuerdo con la ASTM D1709 (método A). Las resistencias al rasgado de Elmendorf en la dirección de la máquina (MD) y transversal (TD) se midieron en un probador de rasgado de Testing Machines Inc. (Modelo 83-11-00) de acuerdo con la ASTM D1922. La turbidez de la película se determinó de acuerdo con la ASTM D1003, las propiedades de encogimiento de la película se determinaron de acuerdo con la ASTM D2732 a 300 °F y 60 segundos, y la prueba de inicio del sellado se determinó de acuerdo con la ASTM F88.

Ejemplos 1-14

Los ejemplos 1-8 se produjeron como se describió anteriormente. Los Ejemplos Comparativos 9-11 y 13-14 fueron resinas LLDPE (copolímero de etileno) disponibles comercialmente de Chevron-Phillips Chemical Company LP,

mientras que el Ejemplo Comparativo 12 fue una resina LLDPE (copolímero de etileno) disponible comercialmente de The Dow Chemical Company.

La Tabla II resume cierta información relacionada con los experimentos de polimerización de los Ejemplos 1-3 usando sistemas de catalizador duales que contienen un complejo de fenolato de imina de metal de transición (CAT 1) y un compuesto de metaloceno (CAT 2). Las cantidades respectivas de CAT 1, CAT 2, alúmina sulfatada, hidrógeno y 1-hexeno se muestran en la Tabla II, así como el peso del polímero producido. La Tabla II también indica el índice de fusión, la densidad, la viscosidad de cizallamiento cero, el parámetro CY-a y ciertas características de peso molecular de los polímeros de los Ejemplos 1-3. La figura. 1 ilustra las distribuciones de peso molecular (cantidad de polímero frente al logaritmo del peso molecular) para los polímeros de los Ejemplos 1-3 y 9. En comparación con el Ejemplo 9 (producido mediante el uso de un único catalizador de metaloceno), los Ejemplos 1-3 tuvieron una distribución de peso molecular estrecha relativamente similar, pero con colas en los extremos de alto peso molecular y de bajo peso molecular de las curvas de distribución de peso molecular. Esta diferencia puede cuantificarse mediante el parámetro IB.

La Tabla III resume la viscosidad de cizallamiento cero, el parámetro CY-a y las características de peso molecular de los polímeros de los Ejemplos 4-12. De manera general, los polímeros de los Ejemplos 1-8 tuvieron valores de Mw en el intervalo de ~107 000-140 000 g/mol, valores de Mz/Mw en el intervalo de ~1,9-6,3 y valores de CY-a en el intervalo de 0,20-0,43, mientras que el polímero del Ejemplo 9 tuvo un valor de Mz/Mw de 1,68 y un valor de CY-a de 0,618. Los polímeros de los Ejemplos 4-8, como se muestra en la Tabla III e inesperadamente, tuvieron valores del parámetro IB en el intervalo de ~0,97-1,0, mientras que los polímeros del Ejemplo 9 y Ejemplo 12 tuvieron valores de IB, de 0,89 y 1,13 respectivamente.

Las Figuras 2-10 ilustran los perfiles ATREF de los polímeros de los Ejemplos 4-12, respectivamente, y cierta información de los perfiles ATREF se resume en la Tabla IV. Como se muestra en las figuras y la tabla, los polímeros del Ejemplo 4-8 tuvieron perfiles ATREF significativamente diferentes, en comparación con los polímeros que tienen las propiedades de polímero más similares (Ejemplos 9 y 12). Sorprendentemente, para los Ejemplos 4-8, más del 50 % en peso del polímero eluye entre 40 °C y 76 °C, ~29-35 % en peso eluye entre 76 °C y 86 °C, y ~ 12-15 % en peso eluye por encima de una temperatura de 86 °C. Por otra parte, los polímeros de los ejemplos 4-8 tuvieron predominantemente un pico ATREF con una temperatura ATREF máxima en el intervalo de ~ 72-75 °C, y ningún otro pico significativo, en comparación con los polímeros de los ejemplos 9 y 12, que tuvieron grandes picos a temperaturas de 84 °C y superiores.

La Tabla V resume el índice de fusión, la densidad y ciertos procesos de extrusión y propiedades de la película de los Ejemplos 4-5, 7-11 y 13-14. Las películas de los Ejemplos 4-5 y 7-8 tuvieron impactos de dardo, resistencias al rasgado MD, temperaturas de inicio del sellado y valores de turbidez que fueron generalmente similares a los de los Ejemplos 9 y 13-14, pero las películas de los Ejemplos 4-5 y 7-8 también tuvieron mayores resistencias al rasgado TD y valores de encogimiento en MD. Por otra parte, los polímeros de los ejemplos 4-5 y 7-8 se procesaron más fácilmente que los de los ejemplos 9 y 13-14, como lo demuestran los amperios de extrusión y cabezales de presión más bajas a velocidades de salida equivalentes. A pesar de estas ventajas de procesamiento (típicamente asociadas con distribuciones de peso molecular más amplias), inesperadamente, no hubo reducción en la claridad, como lo muestran los valores de turbidez muy bajos (3-5 %) para las películas de los Ejemplos 4-5 y 7-8. Por lo tanto, estos polímeros ofrecen una combinación beneficiosa de (i) propiedades normalmente asociadas con los LLDPE de metaloceno (buena resistencia al rasgado en MD e impacto de dardo, baja temperatura de inicio del sellado), (ii) pero con un encogimiento en MD, resistencia al rasgado en TD y procesabilidad por extrusión mejorados, (iii) y sin sacrificar las propiedades ópticas.

La Figura 11 ilustra la capacidad de extracción y la tensión/ resistencia de fusión de los polímeros de los Ejemplos 6, 8 y 9. A pesar de las distribuciones de peso molecular más amplias de los polímeros de los ejemplos 6 y 8, estos polímeros tuvieron un rendimiento de extracción que se aproximaba al del polímero del Ejemplo 9, el cual tuvo una distribución de peso molecular más estrecha. Por tanto, los polímeros de esta invención pueden usarse en aplicaciones de película delgada o de película de espesor reducido. Además, la mayor fuerza antes de la rotura, como se muestra en los Ejemplos 6 y 8, puede traducirse en una estabilidad de burbujas mejorada en aplicaciones de película soplada, frente a los copolímeros LLDPE catalizados con metaloceno normales.

Tabla II. Ejemplos 1-3.

Ejemplo	CAT 1 (mg)	CAT 2 (mg)	SA (mg)	Polímero (g)	Hidrógeno (ppm)	1-hexeno (g)	MI (g/10 min)	Densidad (g/cc)
1	1,3	2,25	212	212	170	40	0,84	0,916
2	1,3	2,25	210	230	170	38	1,08	0,918
3	1,3	2,25	220	187	220	37	1,20	0,916

Tabla II. Ejemplos 1-3 (continuación).

Ejemplo	Mn/1000 (g/mol)	Mw/1000 (g/mol)	Mz/1000 (g/mol)	Mv/1000 (g/mol)	Mp/1000 (g/mol)	Mw/Mn	IB	η_0 (Pa/s)	CY-a
1	40,7	122,2	345,1	106,8	93,7	3,0	0,976	1,56E + 04	0,251
2	39,6	107,7	243,5	96,0	84,7	2,7	0,966	1,21E + 04	0,268
3	36,2	115,9	392,2	100,4	81,9	3,2	0,971	1,05E + 04	0,247

Tabla III. Ejemplos 4-12 - Propiedades del peso molecular (pesos moleculares en g/mol).

Ejemplo	Mn/1000	Mw/1000	Mz/1000	Mv/1000	Mp/1000
4	42,2	109,6	216,5	98,9	90,5
5	43,3	117,7	286,3	104,8	90,5
6	42,1	139,8	882,5	116,3	91,6
7	37,7	112,6	372,3	98,4	84,9
8	38,0	119,7	523,0	103,1	86,0
9	54,3	119,3	200,4	109,8	103,0
10	11,8	193,5	1231,8	144,1	84,9
11	32,3	150,2	470,1	125,8	84,9
12	46,8	126,5	250,1	113,0	96,3

Tabla III. Ejemplos 4-12 (continuación).

Ejemplo	Mw/Mn	Mz/Mw	IB	IVc	η_0 (Pa/s)	CY-a
4	2,60	1,98	0,972	1,67	4,90E+03	0,424
5	2,72	2,43	0,974	1,74	7,95E+03	0,296
6	3,32	6,31	0,993	1,88	1,48E+04	0,208
7	2,98	3,31	0,994	1,67	5,88E+03	0,291
8	3,15	4,37	0,991	1,72	8,43E+03	0,247
9	2,20	1,68	0,890	1,80	4,83E+03	0,618
10	16,41	6,37	1,695	2,20	6,31E+05	0,176
11	4,66	3,13	1,329	1,99	--	--
12	2,70	1,98	1,136	1,84	1,11E+04	0,418

Los Ejemplos 9 a 12 son ejemplos de referencia.

Tabla IV. Ejemplos 4-12 - Propiedades de ATREF.

Ejemplo	<40 °C (% en peso)	40-76 °C (% en peso)	76-86 °C (% en peso)	> 86 °C (% en peso)
4	0,5	50,5	35	14
5	0,3	54,7	32	13
6	1	55	29	15
7	1	55	31	14
8	1	56	30	13
9	1	36	42	21
10	12	25	16	47
11	19	21	11	49
12	1	49	17	33

Tabla IV. Ejemplos 4-12 (continuación).

Ejemplo	1 ^{era} Temperatura Pico. (°C)	2 ^{da} Temperatura Pico. (°C)	3 ^{era} Temperatura Pico. (°C)
4	75		
5	74		
6	73		
7	72		
8	73		
9	76	89	
10	--		
11	--		
12	69	84	96

Tabla V. Ejemplos 4-5, 7-11 y 13-14 - Propiedades de Resina y Película.

Ejemplo	MI (g/10 min)	Densidad (g/cc)	Dardo (g)	Rasgado en MD (g)	Rasgado en TD (g)	Encogimiento en MD (%)	Encogimiento en TD (%)
4	1,8	0,915	1418	192	543	78	20
5	1,4	0,914	1418	89	560	84	11
7	2,0	0,915	1418	121	485	74	10
8	1,7	0,915	1418	92	520	80	5
13	1,0	0,918	1168	260	399	57	13
14	0,9	0,914	1418	158	314	67	9
9	1,4	0,916	1418	205	388	73	17
11	0,9	0,918	178	402	859	77	16
10	0,2	0,925	86	44	1212	91	34

Tabla V. Ejemplos 4-5, 7-11 y 13-14 - Propiedades de Resina y Película (continuación).

Ejemplo	Turbidez (%)	SIT a (1,8 lb/in) (°C)	Amperios de Extrusión (kW)	RPM	Velocidad de Salida (libras/hora)	Cabezal de Presión (psig)
4	3	114	12,1	100	60,4	2650
5	5	112	12,0	103	59,5	2900
7	4	116	11,5	101	59,2	2500
8	4	117	11,0	112	59,0	2900
13	7	123	15,0	95	59,0	3500
14	4	115	15,5	98	60,5	3200
9	4	119	14,5	84	60,2	2700
11	13	124	14,0	96	60,7	3150
10	51	129	13,2	112	59,2	3400

Los Ejemplos 13 y 14 son ejemplos de referencia.

REIVINDICACIONES

1. Un polímero de etileno que tiene:
 - 5 un Mw en un intervalo de aproximadamente 70 000 a aproximadamente 200 000 g/mol;
una relación de M_z/M_w en un intervalo de aproximadamente 1,8 a aproximadamente 20;
un parámetro IB en un intervalo de aproximadamente 0,92 a aproximadamente 1,05, en donde el
parámetro IB se determina a partir de la gráfica de $dW/d(\text{Log } M)$ vs $\text{Log } M$, normalizado a un área igual a
1 y se define como $1[dW/d(\text{Log } M)]_{\text{MAX}}$; y en donde
10 el polímero de etileno tiene una temperatura ATREF máxima en un intervalo de aproximadamente 68 °C a
aproximadamente 78 °C.
2. Un artículo de fabricación que comprende el polímero de etileno de la reivindicación 1.
- 15 3. El polímero de la reivindicación 1, en donde:
 - el Mw está en un intervalo de aproximadamente 80 000 a aproximadamente 160 000 g/mol;
la relación de M_z/M_w está en un intervalo de aproximadamente 1,9 a aproximadamente 8; y
20 el parámetro IB está en un intervalo de aproximadamente 0,94 a aproximadamente 1,03.
4. El polímero de la reivindicación 1, en donde el polímero de etileno tiene:
 - un índice de fusión determinado de acuerdo con la ASTM D1238 a 90 °C con un peso de 2160 gramos en
un intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5 g/10 min;
25 una densidad en un intervalo de aproximadamente 0,90 a aproximadamente 0,93 g/cm³; y
un parámetro CY-a en un intervalo de aproximadamente 0,15 a aproximadamente 0,5.
5. El polímero de la reivindicación 4, en donde:
 - 30 el polímero de etileno tiene una distribución de peso molecular unimodal; y
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.
6. Un artículo de fabricación que comprende el polímero de etileno de la reivindicación 5.
- 35 7. El polímero de la reivindicación 1, en donde el polímero de etileno tiene:
 - un índice de fusión determinado de acuerdo con la ASTM D1238 a 90 °C con un peso de 2160 gramos en
un intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 2,5 g/10 min; y
40 una densidad en un intervalo de aproximadamente 0,905 a aproximadamente 0,925 g/cm³.
8. El polímero de la reivindicación 7, en donde el polímero de etileno tiene:
 - 45 una relación de M_w/M_n en un intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 9; y
un parámetro CY-a en un intervalo de aproximadamente 0,15 a aproximadamente 0,35.
9. El polímero de la reivindicación 8, en donde:
 - 50 la relación de M_w/M_n está en un intervalo de aproximadamente 2,4 a aproximadamente 4; y
la relación de M_z/M_w está en un intervalo de aproximadamente 2,2 a aproximadamente 7.
10. El polímero de la reivindicación 1, en donde el polímero de etileno tiene:
 - 55 un Mp en un intervalo de aproximadamente 70 000 a aproximadamente 120 000 g/mol; y
un Mn en un intervalo de aproximadamente 25 000 a aproximadamente 60 000 g/mol.
11. El polímero de la reivindicación 10, en donde el polímero de etileno tiene:
 - 60 una viscosidad de cizallamiento cero en un intervalo de aproximadamente 3000 a aproximadamente 50
000 Pa/s; y
una densidad en un intervalo de aproximadamente 0,91 a aproximadamente 0,925 g/cm³.
12. Un artículo de fabricación que comprende el polímero de etileno de la reivindicación 11, preferiblemente en
65 donde el polímero de etileno tiene una distribución de peso molecular unimodal.
13. El polímero de la reivindicación 1, en donde el polímero de etileno tiene las siguientes fracciones de polímero

en una prueba ATREF:

de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5 % en peso del polímero eluye por debajo de una temperatura de 40 °C;
de aproximadamente 20 a aproximadamente 40 % en peso del polímero eluye entre 76 y 86 °C;
de aproximadamente 7 a aproximadamente 20 % en peso del polímero eluye por debajo de una temperatura de 86 °C;
y el porcentaje restante del polímero eluye entre 40 y 76 °C.

14. Un artículo de fabricación que comprende el polímero de etileno de la reivindicación 13.

15. Una película soplada que comprende el polímero de la reivindicación 1, en donde la película tiene un espesor promedio en un intervalo de aproximadamente 0,013 mm (0,5 milésimas) a aproximadamente 0,20 mm (8 milésimas), preferiblemente en donde la película tiene:

una resistencia al impacto de dardo mayor o igual que aproximadamente 11 811 g/mm (aproximadamente 300 g/mil) medida de acuerdo con la ASTM D1709 (Método A);

una resistencia al rasgado Elmendorf en MD en un intervalo de aproximadamente 1575 a aproximadamente 19 685 g/mm (aproximadamente 40 a aproximadamente 500 g/mil) medida en un probador de rasgado de Testing Machines Inc. (Modelo 83-11-00) de acuerdo con la ASTM D1922; y

una resistencia al rasgado Elmendorf en TD en un intervalo de aproximadamente 13 780 a aproximadamente 31 496 g/mm (aproximadamente 350 a aproximadamente 800 g/mil) medida en un probador de rasgado de Testing Machines Inc. (Modelo 83-11-00) de acuerdo con la ASTM D1922; o

donde la película tiene:

una turbidez menor o igual que aproximadamente el 8 % medida de acuerdo con la ASTM D1003;

un encogimiento en MD en un intervalo de aproximadamente 65 a aproximadamente 90 % medido de acuerdo con la ASTM D2732 a 149 °C (300 °F) y 60 segundos; y

un encogimiento en TD en un intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 30 % medido de acuerdo con la ASTM D2732 a 149 °C (300 °F) y 60 segundos.

FIGURA 1

Distribución de Peso Molecular
Figura 1

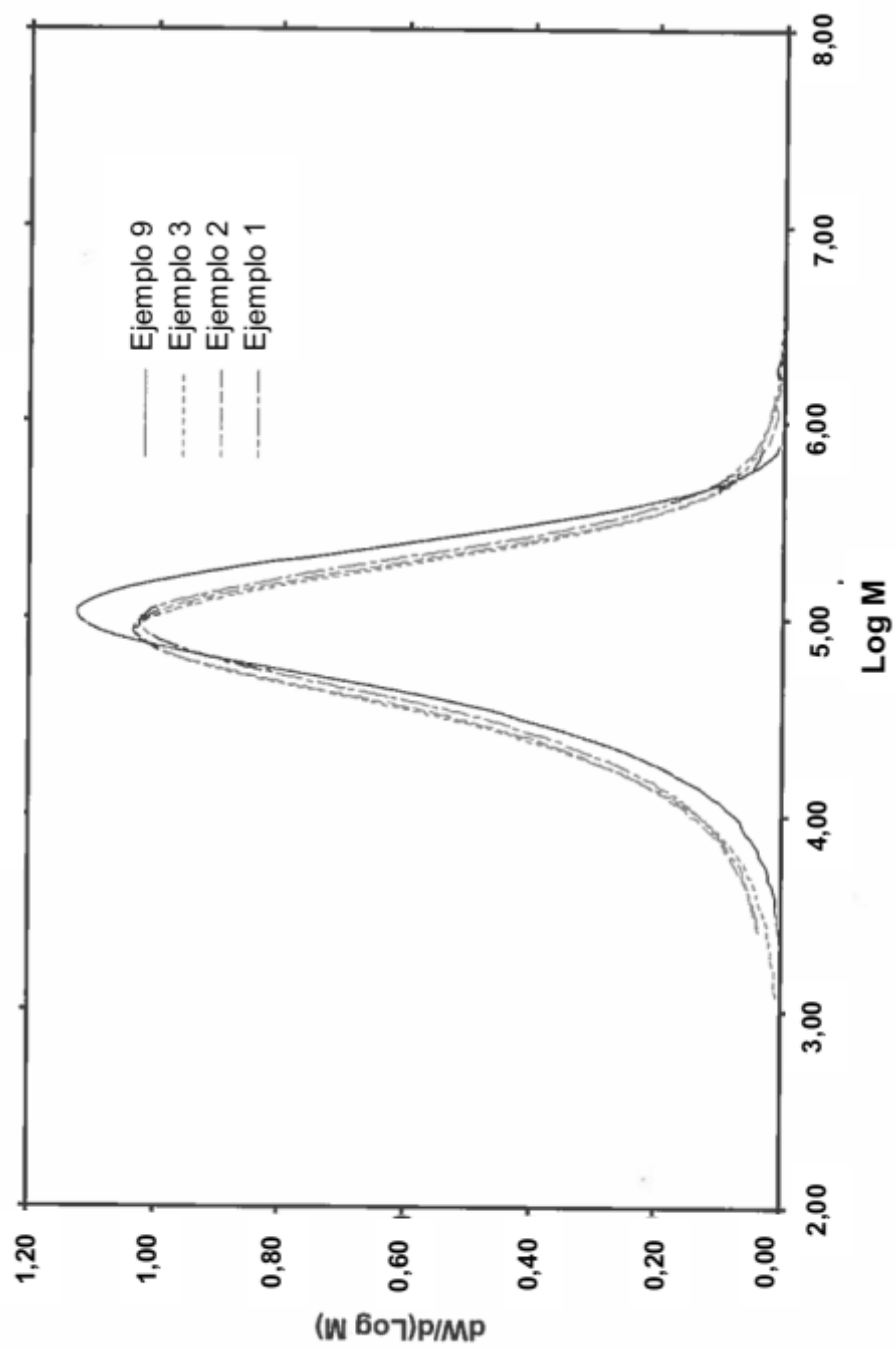


FIGURA 2

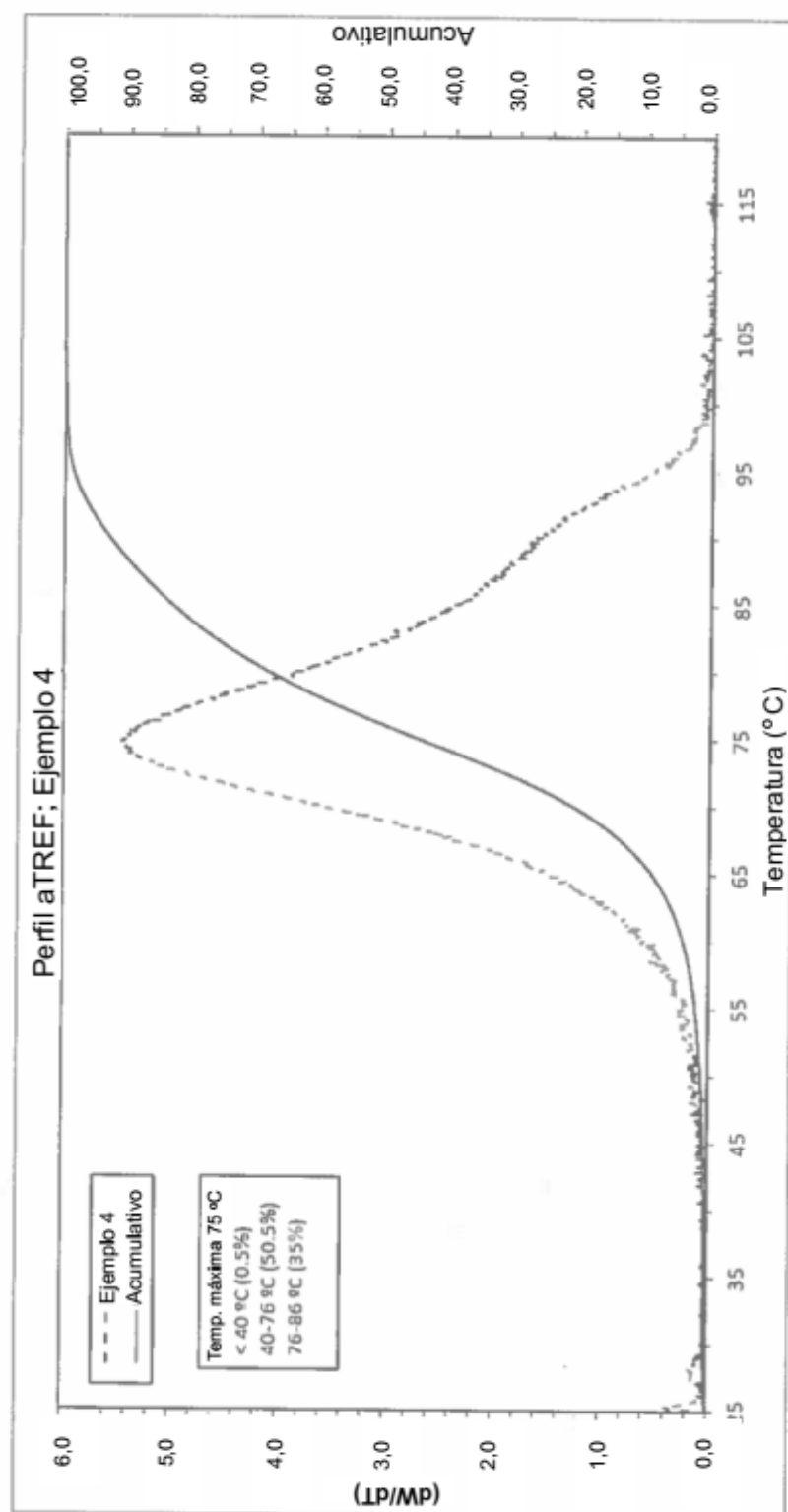


FIGURA 3

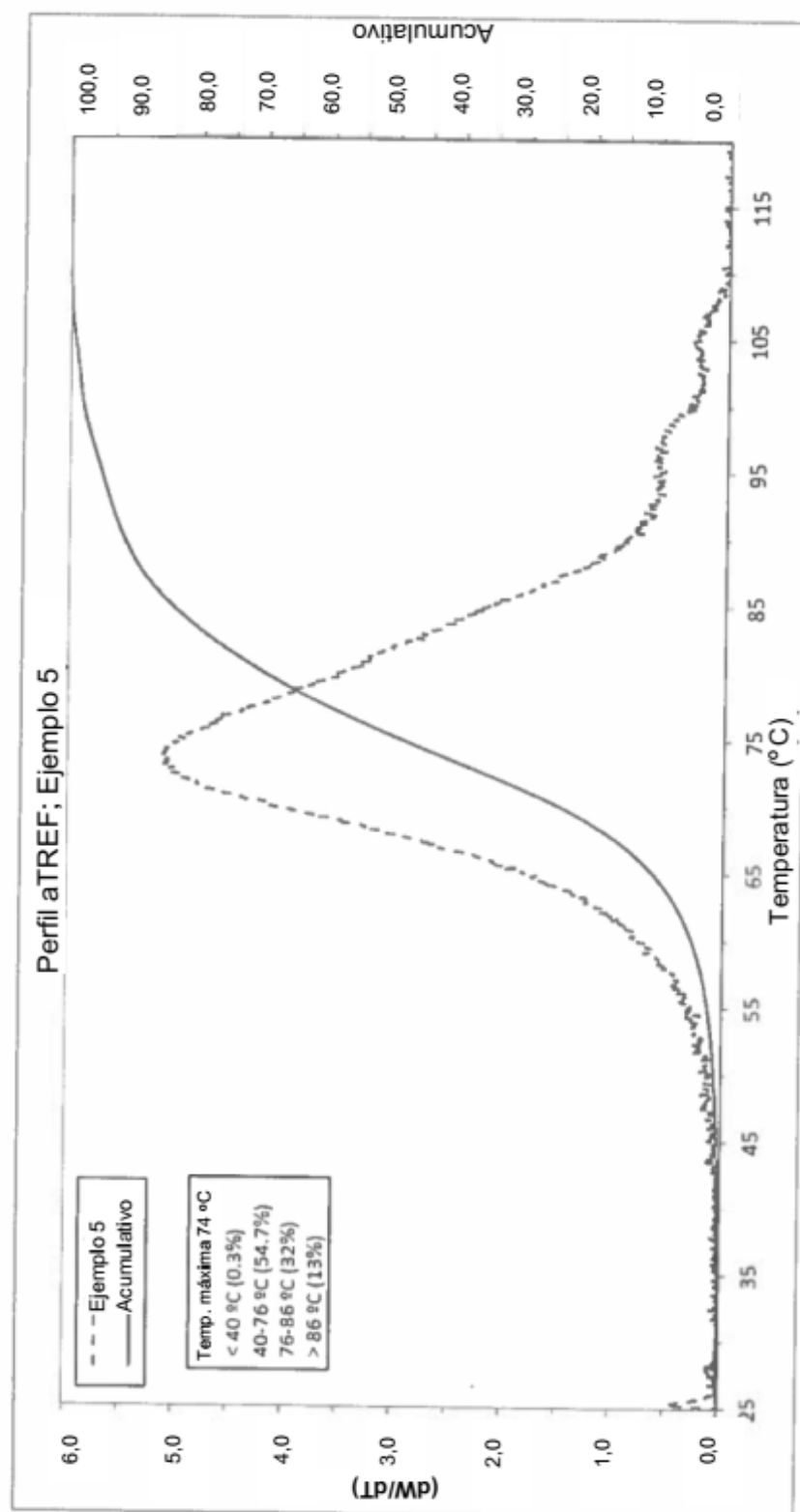


FIGURA 4

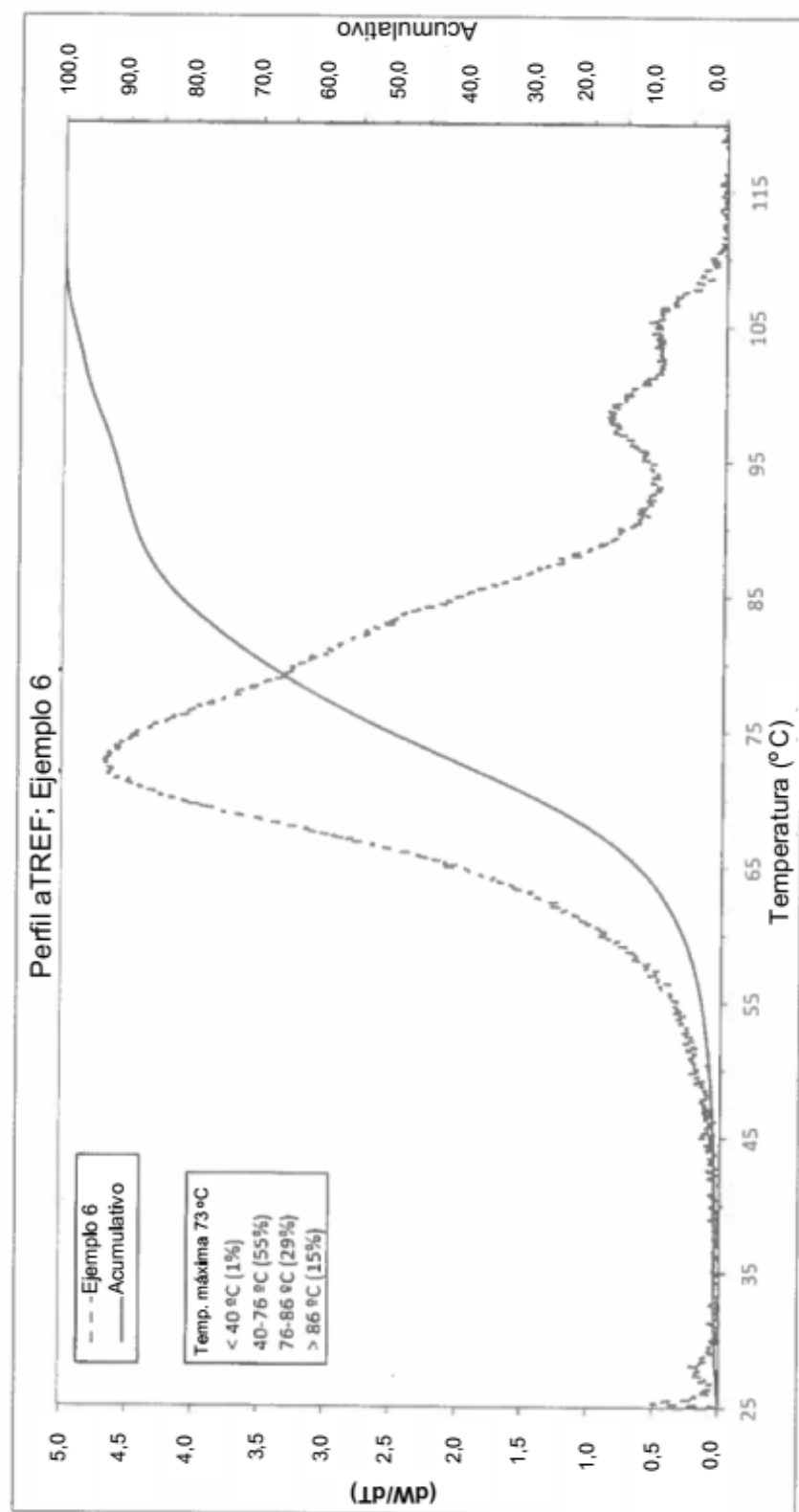


FIGURA 5

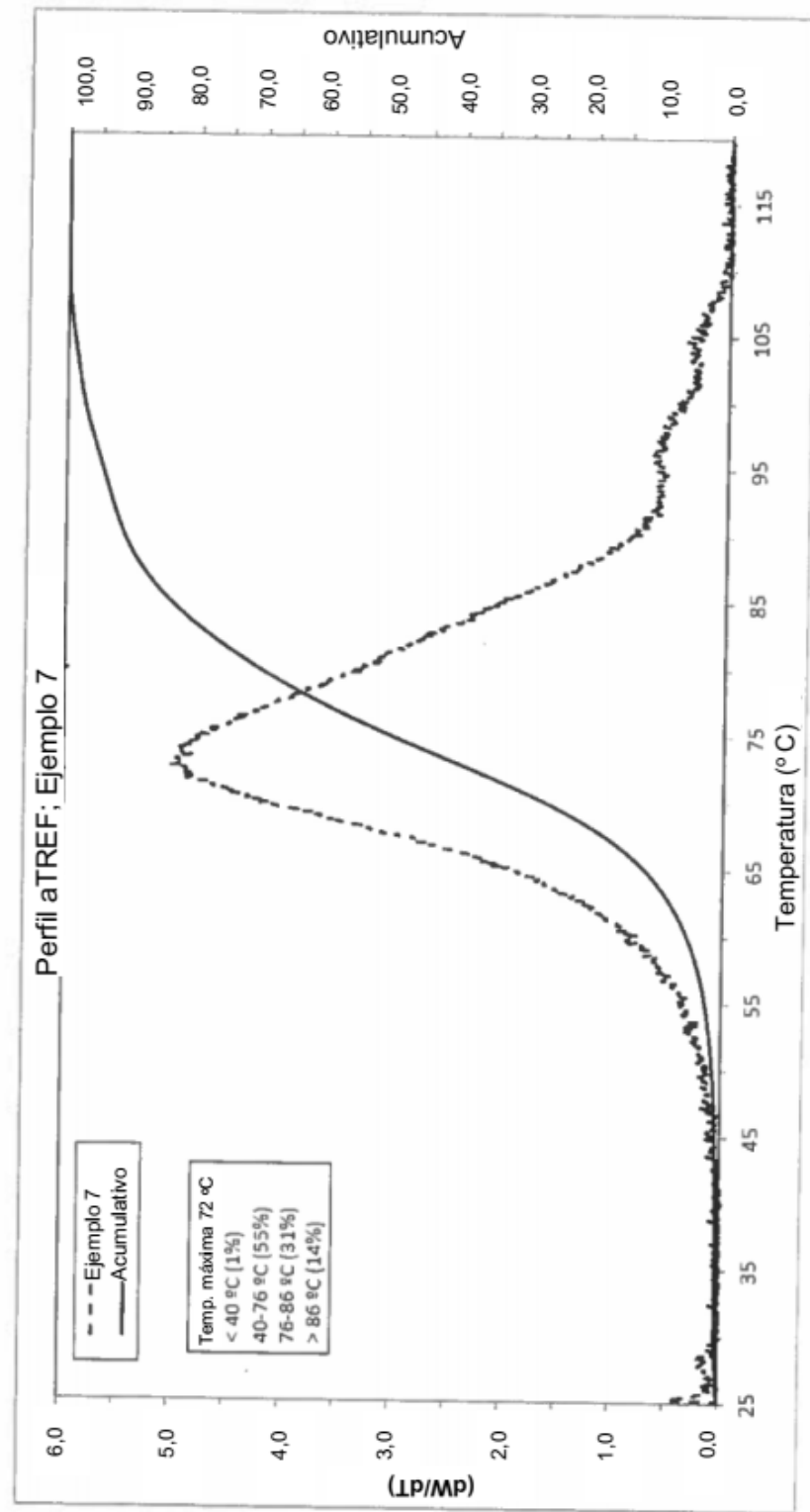


FIGURA 6

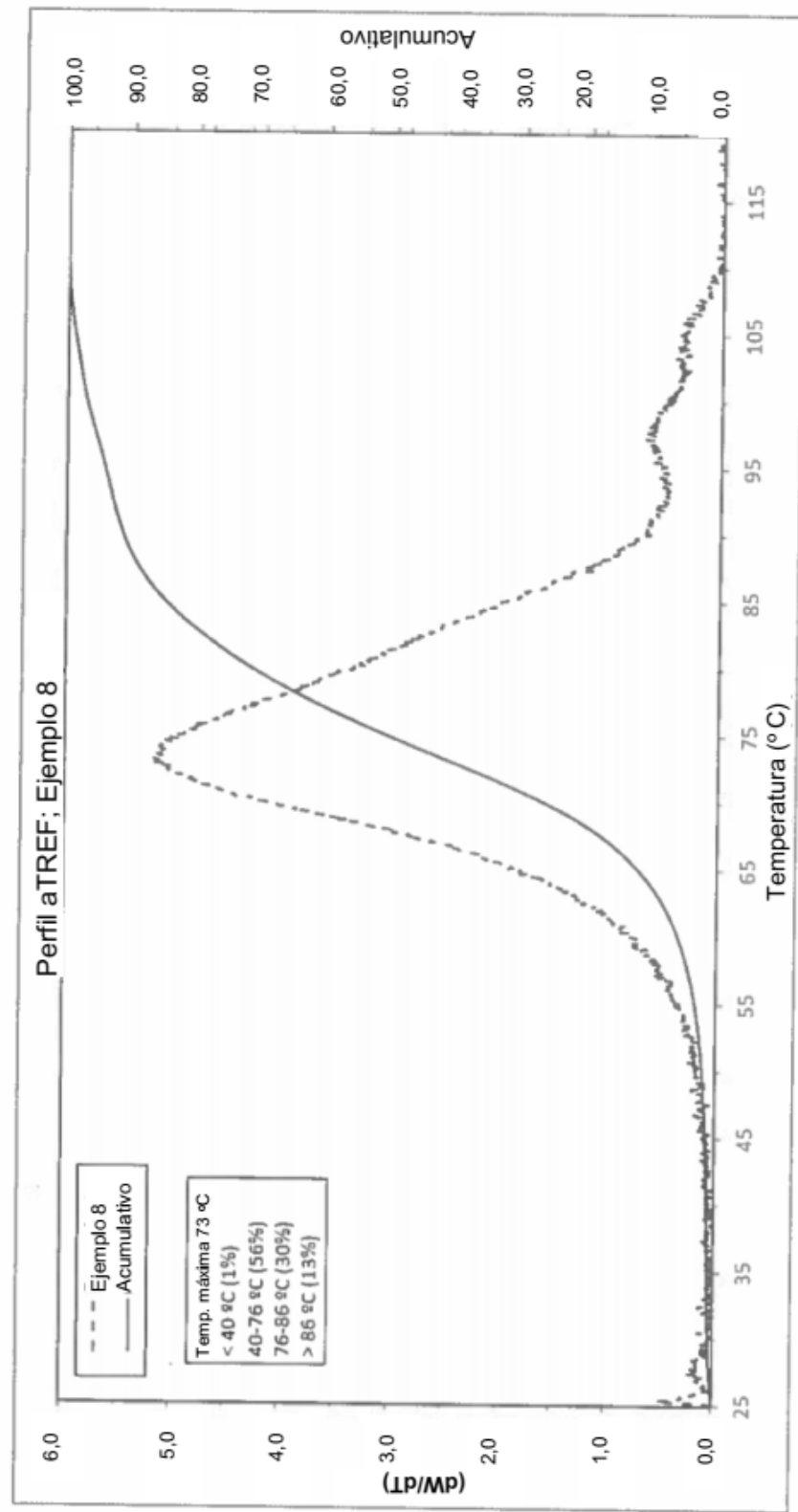


FIGURA 7

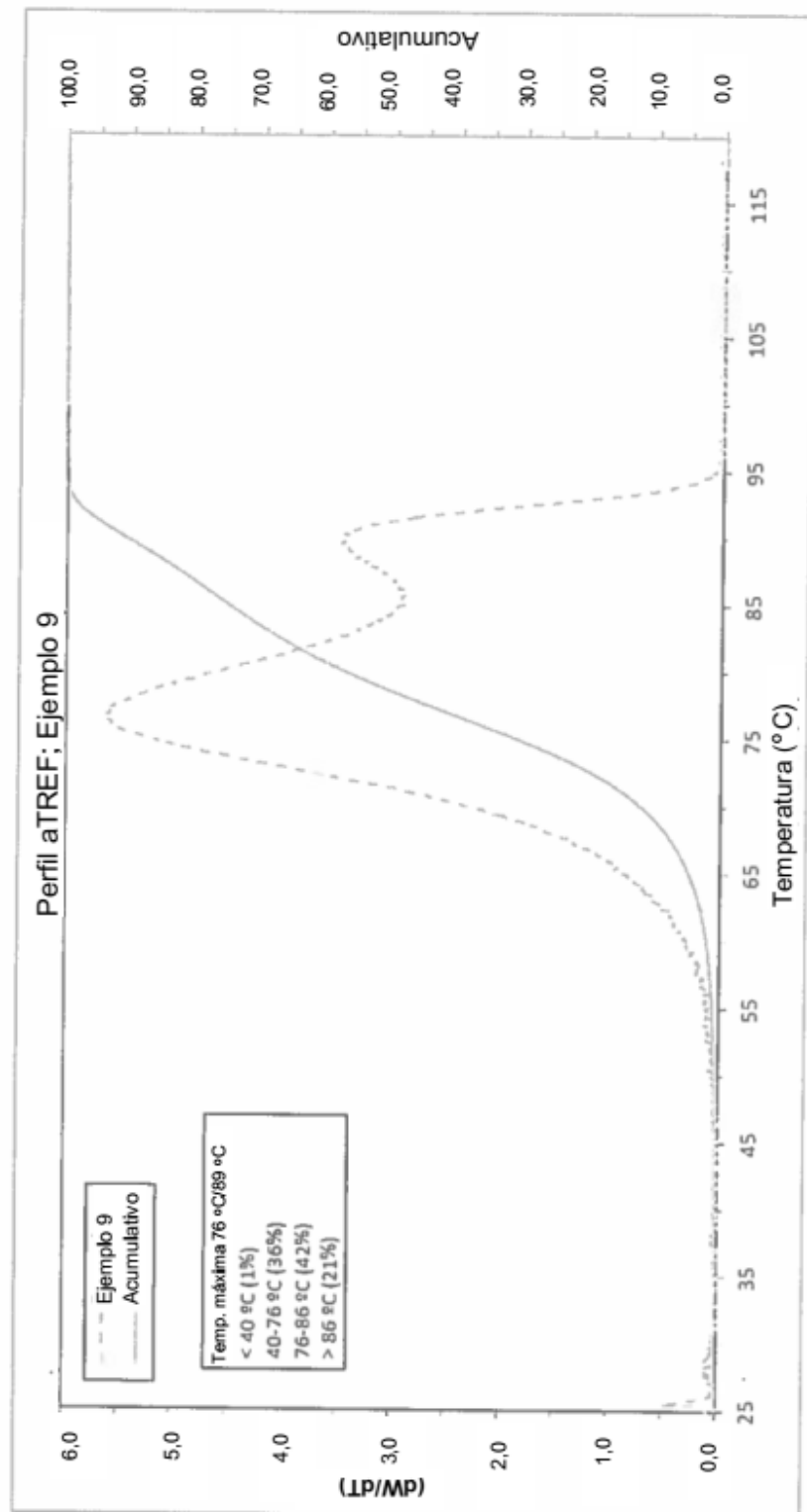


FIGURA 8

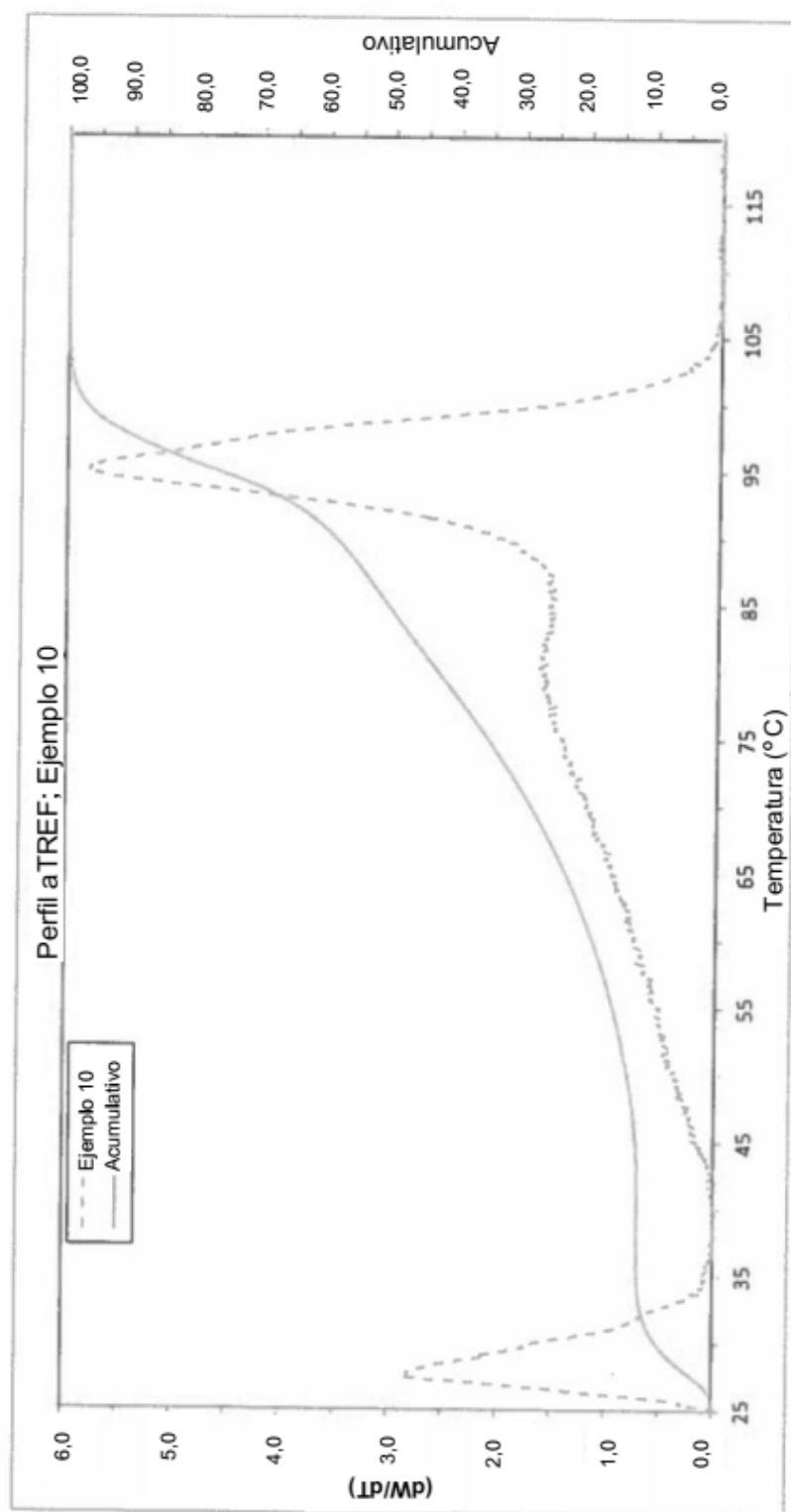


FIGURA 9

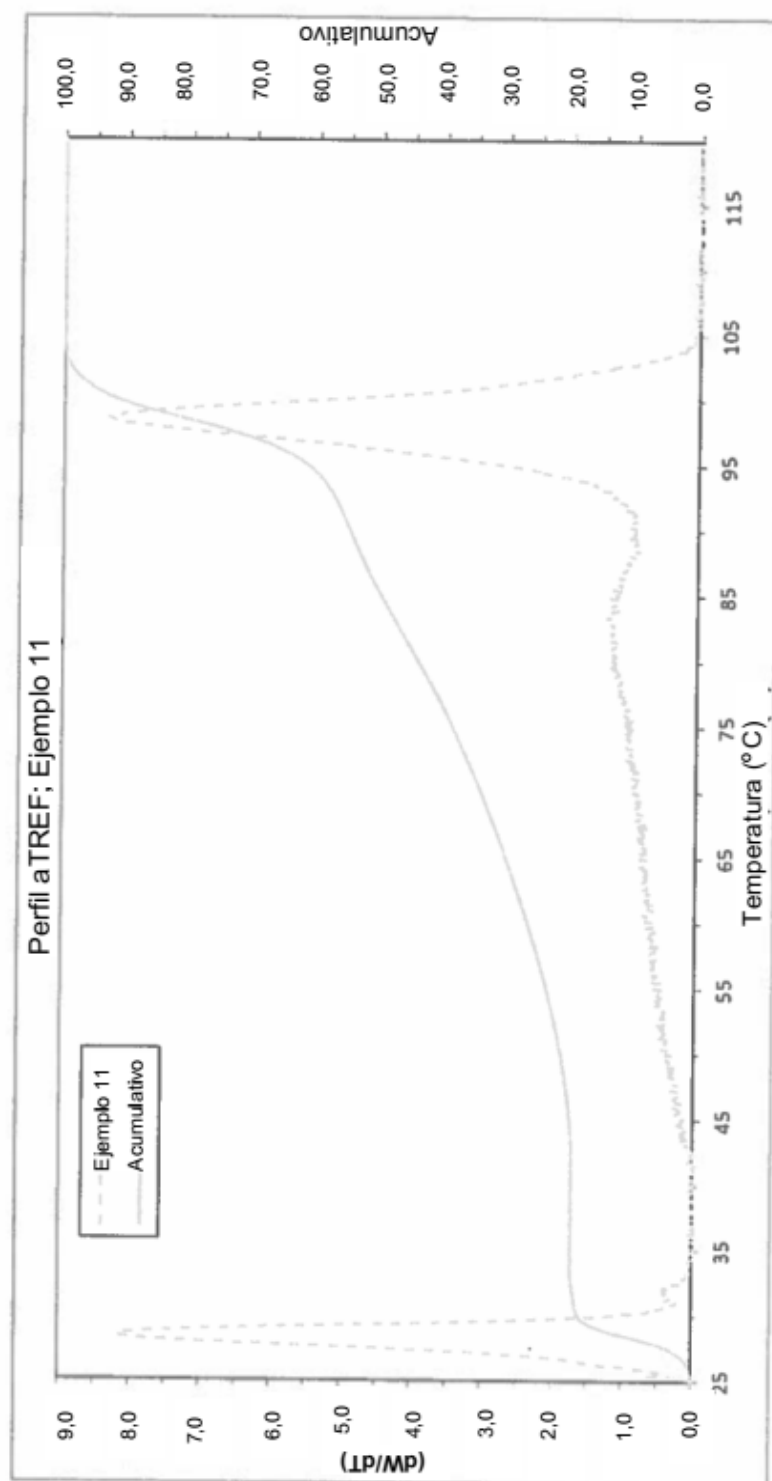


FIGURA 10

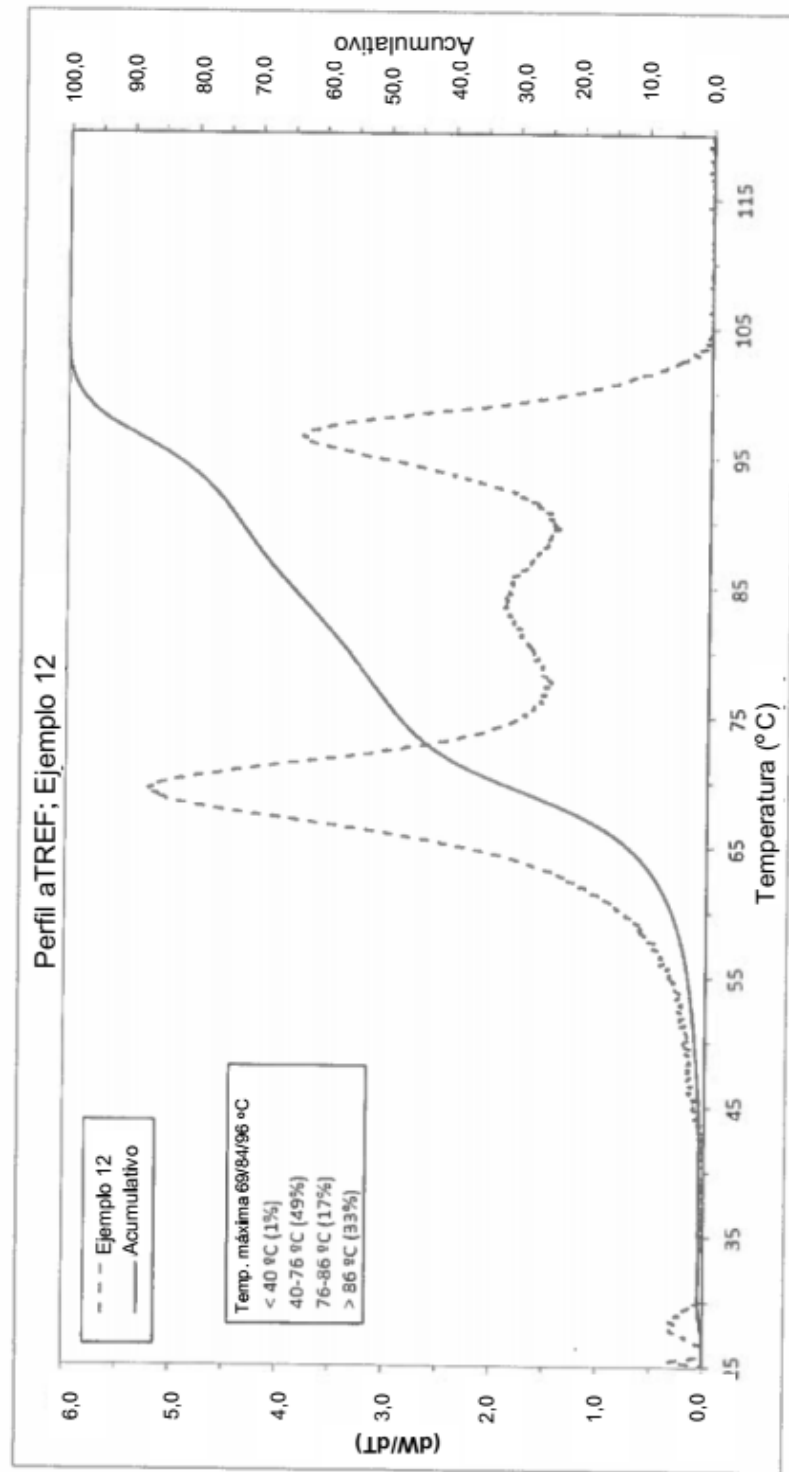


FIGURA 11

