

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 970 839**

51 Int. Cl.:

**C08F 210/02** (2006.01)

**C08F 10/00** (2006.01)

**C08L 23/08** (2006.01)

**C08F 210/16** (2006.01)

**C08F 10/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.10.2017 E 20196015 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.12.2023 EP 3778666**

54 Título: **Composición de polietileno**

30 Prioridad:

**08.11.2016 US 201662418913 P**  
**08.05.2017 US 201762503007 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**30.05.2024**

73 Titular/es:

**UNIVATION TECHNOLOGIES, LLC (100.0%)**  
**5555 San Felipe Suite 1950**  
**Houston, TX 77056, US**

72 Inventor/es:

**CHANDAK, SWAPNIL;**  
**BORSE, NITIN;**  
**BAFNA, AYUSH A.;**  
**ZHANG, YI;**  
**LYNN, TIMOTHY R.;**  
**KUHLMAN, ROGER L. y**  
**SZUL, JOHN F.**

74 Agente/Representante:

**DEL VALLE VALIENTE, Sonia**

**ES 2 970 839 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Composición de polietileno

5 **Campo**

Composiciones, productos, métodos y artículos de polietileno.

10 **Introducción**

10 El polietileno lineal de baja densidad ("LLDPE") tiene una composición distinta a la del polietileno de baja densidad ("LDPE") y tiene determinadas propiedades superiores que han hecho que sustituya al LDPE en diversas aplicaciones comerciales. Estas incluyen películas, láminas y artículos moldeados por inyección. Las películas y láminas de LLDPE se utilizan en aplicaciones de envasado y aplicaciones no de envasado. Entre los ejemplos se incluyen películas agrícolas, envases alimentarios, bolsas para prendas de vestir, bolsas de la compra, sacos resistentes, láminas industriales, envoltorios de palés y retráctiles y bolsas. Los artículos de LLDPE moldeados por inyección incluyen cubos, contenedores para congelador, tapas y juguetes.

20 Los polietilenos se mencionan en los documentos CA 2427685 A1; US-7.576.166 B2; US-7.897.710 B2; US-8.008.403 B2; US-8.846.188 B2; US-8.957.158 B2; US-9.090.762 B2; US-9.284.389 B2; US-9.309.338 B2; WO 2006/045738 A1; y WO 2015/069637 A2.

25 El documento US-7.576.166 B2 concedido a J. Äärlä y col. se refiere a procesos para la producción de una composición de polietileno lineal de baja densidad. Un proceso para producir composiciones de polímero de polietileno lineal de baja densidad bimodal, útil para producir películas. Ilustra un catalizador de Ziegler-Natta.

30 Los documentos US-8.846.188 B2 y US-8.957.158 B2, ambos concedidos a F. Fantinel y col., se refieren a una composición de LLDPE resistente a impactos y a películas producidas a partir de la misma. El polietileno se produce en un (único) reactor en fase gaseosa.

El documento WO 2015/069637 A2 concedido a A. M. Sukhadia se refiere a resinas de poliolefina de baja densidad con componentes de bajo peso molecular y alto peso molecular y a películas producidas a partir de la misma. Polímeros a base de etileno producidos utilizando sistemas de catalizador de metaloceno duales.

35 El documento US-B-9.079.993 se refiere a un polímero bimodal que tiene una fracción en peso de un componente de menor peso molecular (LMW) en el intervalo de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 0,45, una fracción en peso de un componente de mayor peso molecular (HMW) en el intervalo de aproximadamente 0,55 a aproximadamente 0,75 y una densidad de aproximadamente 0,931 g/cc a aproximadamente 0,955 g/cc que cuando se analiza según la norma ASTM D1003 utilizando un espécimen de muestra de ensayo de 25,4 micrómetros (1 mil) que muestra una turbidez caracterizada por la ecuación: % Turbidez=2145-2216\*Fracción<sub>LMW</sub>-181\*una distribución de peso molecular del componente LMW (MWD<sub>LMW</sub>)-932\*una distribución de peso molecular del componente HMW (MWD<sub>HMW</sub>)+27\*(Fracción<sub>LMW</sub>\*MWD<sub>LMW</sub>)+1019\*(Fracción<sub>LMW</sub>\*MWD<sub>HMW</sub>)+73\*(MWD<sub>LMW</sub>\*MWD<sub>HMW</sub>) en donde fracción se refiere a la fracción de peso del componente en el polímero en su conjunto.

45 **Resumen**

Los presentes inventores identificaron un problema que daña a la fabricación, el uso y el rendimiento de los LLDPE de la técnica anterior producidos con catalizador de metaloceno ("MCN-LLDPE anterior"). Este problema también afecta a la fabricación, el uso y el rendimiento de las mezclas de la técnica anterior que comprenden un LLDPE de la técnica anterior fabricado con un catalizador de Ziegler-Natta y el MCN-LLDPE de la técnica anterior. Por ejemplo, en relación con la procesabilidad de los LLDPE de la técnica anterior producidos con catalizador de Ziegler-Natta ("ZN-LLDPE anterior"), los MCN-LLDPE anteriores tienen una menor procesabilidad. Por ejemplo, durante la extrusión del MCN-LLDPE anterior, la presión del barril de la extrusora es mayor que durante la extrusión del ZN-LLDPE anterior. Asimismo, los MCN-LLDPE anteriores pueden tener una capacidad de sellado insuficiente (p. ej., el sellado/adhesión en caliente puede ser muy débil) en relación con el ZN-LLDPE anterior. Otros inconvenientes de procesabilidad de los MCN-LLDPE anteriores pueden incluir valores de tan delta que son demasiado elevados, distribuciones de peso molecular (MWD) que son demasiado estrechas y valores de índice de adelgazamiento por cizalladura que son demasiado bajos. Los MCN-LLDPE anteriores también tienen una rigidez insuficiente u otras propiedades mecánicas que no son suficientes para determinadas aplicaciones. Por ejemplo, para ciertos usos, el desgarro de Elmendorf en la dirección transversal (desgarro CD) o en dirección a la máquina (desgarro MD) puede ser demasiado probable, la resistencia en fundido puede ser demasiado baja, el módulo secante puede ser demasiado bajo y/o la resistencia al impacto del dardo puede ser demasiado baja. La mezcla de la técnica anterior tiene una propiedad de impacto del dardo que es peor (menor) que la del MCN-LLDPE anterior. Cuando más ZN-LLDPE anterior se mezcle con el MCN-LLDPE anterior, peores serán las propiedades de impacto de dardo de la mezcla.

65

De la técnica anterior no se desprendía una solución técnica evidente para este problema. El problema a resolver por la presente invención es descubrir un nuevo LMDPE que por sí mismo tenga al menos una característica de procesabilidad similar a la de un ZN-LMDPE monomodal no mezclado y al menos una propiedad de rigidez/mecánica similar a la de un MCN-LMDPE monomodal no mezclado.

La solución técnica a este problema de los presentes inventores incluye una composición bimodal de polietileno lineal de densidad media ("composición de LMDPE bimodal de la invención") fabricada con un sistema catalizador bimodal, y artículos que la contienen. La LMDPE bimodal de la invención tiene una combinación de propiedades mejoradas que comprenden al menos una característica de procesabilidad similar a la de un ZN-LMDPE monomodal no mezclado y una propiedad de impacto del dardo similar a la de un MCN-LMDPE monomodal no mezclado. La composición de LMDPE bimodal de la invención se caracteriza por una densidad de 0,930 a 0,950 g/cm<sup>3</sup>, medida según la normal ASTM D792-13 Método B.

El LMDPE bimodal de la invención puede caracterizarse por al menos una propiedad mejorada (aumentada). La mejora puede ser relativa a la de un LMDPE bimodal anterior.

El LMDPE bimodal de la invención puede utilizarse en diversas aplicaciones industriales.

La composición bimodal de polietileno lineal de densidad media comprende un componente de polietileno de menor peso molecular (LMW) y un componente de polietileno de mayor peso molecular (HMW), en donde cada uno de los componentes de polietileno LMW y HMW comprende unidades monoméricas derivadas de etileno y unidades comonoméricas derivadas de alfa-olefina (C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>); y en donde la composición bimodal de polietileno lineal de densidad media se caracteriza por cada una de las limitaciones (a) a (e): (a) una bimodalidad resuelta que se muestra en un cromatograma de cromatografía de permeación en gel (GPC) de la composición bimodal de polietileno lineal de densidad media, en donde el cromatograma muestra un pico que representa el componente de polietileno HMW, un pico que representa el componente de polietileno LMW y una distribución del peso molecular bimodal caracterizada por un mínimo local en un intervalo de Log(peso molecular) ("Log(MW)") de 1,5 a 5,0 entre el pico que representa el componente de polietileno HMW y el pico que representa el componente de polietileno LMW, medido según el método de ensayo de bimodalidad como se describe en el presente documento; (b) una dispersidad de masa molecular (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>), Đ<sub>M</sub>, de 5 a 30,1, medida según el método de ensayo de cromatografía de permeación en gel (GPC) como se describe en el presente documento; (c) ninguna cantidad medible de ramificación de cadena larga por cada 1000 átomos de carbono ("índice LCB"), medida según el método de ensayo de LCB como se describe en el presente documento; (d) una densidad de 0,930 a 0,950 gramos por centímetro cúbico (g/cm<sup>3</sup>), medida según la norma ASTM D792-13, método B; y (e) una dispersidad de masa molecular (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>), Đ<sub>M</sub>, de los componentes de polietileno LMW de >2,0 a <3,0, medida según el método de ensayo de GPC como se describe en el presente documento, tras desconvolucionar los componentes de polietileno LMW y HMW de la composición bimodal de polietileno lineal de densidad media según el método de ensayo de desconvolución como se describe en el presente documento.

## Dibujos

La figura (FIG.) 1 contiene dibujos de fórmulas estructurales de (pro)catalizadores.

La FIG. 2 es un cromatograma de GPC del ejemplo 1 de la invención de la composición de LMDPE bimodal de la invención.

## Descripción detallada

El Resumen y el Resumen de la invención se incorporan en el presente documento por referencia.

Imprevisiblemente, la composición de LMDPE bimodal de la invención tiene al menos una propiedad mejorada como, por ejemplo, al menos una propiedad de procesabilidad mejorada (aumentada) y/o al menos una propiedad de rigidez mejorada (aumentada). La propiedad de procesabilidad mejorada puede ser al menos una de las siguientes: disminución de la presión del barril extrusor, aumento de la sellabilidad (p. ej., sellado en caliente/adherencia en caliente), disminución del valor tan delta y aumento del valor del índice de adelgazamiento por cizallamiento. La propiedad de rigidez mejorada puede ser al menos una de las siguientes: aumento del desgarramiento de Elmendorf (desgarramiento CD y/o desgarramiento MD), aumento de la resistencia a la fusión, aumento del módulo secante y aumento de la resistencia al impacto del dardo. En algunos aspectos, la composición de LMDPE bimodal de la invención no se caracteriza por un empeoramiento de ninguna de las tres, como alternativa de ninguna de las dos, como alternativa de ninguna de las propiedades anteriores. La composición de LMDPE bimodal de la invención puede utilizarse para fabricar películas, láminas y artículos moldeados por inyección.

Determinadas realizaciones de la invención se describen a continuación como aspectos numerados para facilitar las referencias cruzadas. En la presente memoria, se describen realizaciones adicionales.

Aspecto 1. Una composición bimodal de polietileno lineal de densidad media que comprende un componente de polietileno de menor peso molecular (LMW) y un componente de polietileno de mayor peso molecular (HMW), en

donde cada uno de los componentes de polietileno LMW y HMW comprende unidades monoméricas derivadas de etileno y unidades comonoméricas derivadas de alfa-olefina (C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>); y en donde la composición bimodal de polietileno lineal de densidad media se caracteriza por cada una de las limitaciones (a) a (e): (a) una bimodalidad resuelta (distribución de peso molecular resuelta) que se muestra en un cromatograma de cromatografía de permeación en gel (GPC) de la composición bimodal de polietileno lineal de densidad media, en donde el cromatograma muestra un pico que representa el componente de polietileno HMW, un pico que representa el componente de polietileno LMW y un mínimo local en el intervalo de Log(peso molecular) ("Log(MW)") de 1,5 a 5,0, como alternativa de 2,5 a 5,0, como alternativa de 3,5 a 4,5, como alternativa de 4,0 a 4,5 (p. ej., el Log(MW) es de 4,05 a 4,25) entre el pico que representa el componente de polietileno HMW y el pico que representa el componente de polietileno LMW, medido según el método de ensayo de bimodalidad descrito más adelante; (b) una dispersidad de masa molecular ( $M_w/M_n$ ),  $\bar{M}$  ( $M$  pronunciada de D cruzada), de 5 a 30,1, como alternativa de 7 a 25, como alternativa de 10,1 a 20,1, todo ello medido según el método de ensayo de cromatografía de permeación en gel (GPC), descrito más adelante; (c) una cantidad no medible, como alternativa no detectable, de ramificación de cadena larga por cada 1000 átomos de carbono ("Índice LCB"), medida según el método de ensayo de LCB (que se describe más adelante); (d) una densidad de 0,930 a 0,950 gramos por centímetro cúbico (g/cm<sup>3</sup>), como alternativa de 0,9301 a 0,9450 g/cm<sup>3</sup>, como alternativa de 0,9300 a 0,9380 g/cm<sup>3</sup>, como alternativa de 0,9400 a 0,950 g/cm<sup>3</sup>, como alternativa de 0,9450 a 0,9499 g/cm<sup>3</sup>, todo ello medido según la norma ASTM D792-13 Método B; y (e) una dispersidad de masa molecular ( $M_w/M_n$ ),  $\bar{M}$ , de los componentes de polietileno LMW de >2,0 a <3,0, medida según el método de ensayo de GPC como se describe en el presente documento, tras desconvolucionar los componentes de polietileno LMW y HMW de la composición bimodal de polietileno lineal de densidad media según el método de ensayo de desconvolución como se describe en el presente documento.

Aspecto 2. La composición de LMDPE bimodal del aspecto 1 descrita adicionalmente por una cualquiera de las limitaciones (i) a (iii): (i) un índice de fusión (190 °C, 2,16 kilogramos (kg), "MI<sub>2</sub>") de 0,1 a 5,0 gramos por cada 10 minutos (g/10 min), como alternativa de 0,1 a 3,0 g/10 min, como alternativa de 0,1 a 2,0 g/10 min, como alternativa de 0,1 a 1,0 g/10 min, como alternativa de 0,1 a 0,5 g/10 min, todo ello medido según el método de ensayo del índice de fusión MI<sub>2</sub> descrito más adelante; (ii) una tan delta (tan δ) de 5 a 35, como alternativa de 5 a 25, como alternativa de 5 a 15, como alternativa de 8 a 12, como alternativa de 9 a 10, todos ellos medidos a 190 °C y 0,1000 radianes por segundo (rad/s) según el método de ensayo de Tan Delta, descrito más adelante; (iii) tanto (i) como (ii).

Aspecto 3. La composición de LMDPE bimodal del aspecto 1 descrita adicionalmente por una cualquiera de las limitaciones (i) a (iii): (i) un índice de fusión (190 °C, 2,16 kilogramos (kg), "MI<sub>2</sub>") de 0,1 a 5,0 gramos por cada 10 minutos (g/10 min), como alternativa de 0,1 a 3,0 g/10 min, como alternativa de 0,1 a 2,0 g/10 min, como alternativa de 0,1 a 1,0 g/10 min, como alternativa de 0,1 a 0,5 g/10 min, todo ello medido según el método de ensayo del índice de fusión MI<sub>2</sub> descrito más adelante; (ii) una dispersidad de masa molecular ( $M_w/M_n$ ),  $\bar{M}$ , de los componentes de polietileno HMW de >2,0 a <3,0, como alternativa un  $M_w/M_n$  del componente de polietileno LMW de >2,0 a <3,0, como alternativa un  $M_w/M_n$  del componente de polietileno LMW de >2,0 a <3,0 y un  $M_w/M_n$  del componente de polietileno HMW de >3,0 a 3,5, todos ellos medidos según el método de ensayo de GPC, descrito más adelante, tras desconvolucionar los componentes de polietileno LMW y HMW de la composición de LMDPE bimodal según el método de ensayo de desconvolución, descrito más adelante; (iii) tanto (i) como (ii).

Aspecto 4. La composición de LMDPE bimodal de uno cualquiera de los aspectos 1 a 3 descrita adicionalmente mediante una cualquiera de las limitaciones (i) a (vi): (i) un índice de fluidez (190 °C, 21,6 kg, "FI<sub>21</sub>") de 4 a 500 g/10 min, como alternativa de 10 a 100 g/10 min, como alternativa de 20 a 40 g/10 min, como alternativa de 31,0 a 34,0 g/10 min, todo ello medido según el método de ensayo del índice de fluidez FI<sub>21</sub>, descrito más adelante; (ii) una relación de flujo de fusión (190 °C, "MI<sub>21</sub>/MI<sub>2</sub>") de 20,0 a 50,0, como alternativa de 24 a 39, como alternativa de 25 a 35 y calculada según el método de ensayo de relación de flujo de fusión descrito más adelante; (iii) un valor del índice de adelgazamiento por cizallamiento comprendido entre 1,5 y 10, como alternativa entre 2,5 y 10,0, como alternativa entre 3,0 y 10,0, como alternativa entre 3,1 y 5,0, medido según el método de ensayo del índice de adelgazamiento por cizallamiento, descrito más adelante; (iv) un peso molecular medio en número ( $M_n$ ) de 5000 a 25.000 gramos por mol (g/mol), como alternativa de 7000 a 20.001 g/mol, como alternativa de 7001 a 15.000 g/mol, medido según el método de ensayo de GPC, descrito más adelante; (v) tanto (i) como (ii) y (vi) tanto (i) como (iii).

La composición bimodal de polietileno lineal de densidad media del aspecto 4 es como se describe mediante las limitaciones tanto (i) como (iv).

La composición bimodal de polietileno lineal de densidad media del aspecto 4 es como se describe mediante las limitaciones tanto (ii) como (iii).

La composición bimodal de polietileno lineal de densidad media del aspecto 4 es como se describe mediante las limitaciones tanto (ii) como (iv).

La composición bimodal de polietileno lineal de densidad media del aspecto 4 es como se describe mediante las limitaciones tanto (iii) como (iv).

La composición bimodal de polietileno lineal de densidad media del aspecto 4 es como se describe por tres cualesquiera de las limitaciones (i) a (iv).

5 La composición bimodal de polietileno lineal de densidad media del aspecto 4 es como se describe por cada una de las limitaciones (i) a (iv).

10 Aspecto 5. La composición de LMDPE bimodal de uno cualquiera de los aspectos 1 a 4 descrita adicionalmente mediante una cualquiera de las limitaciones (i) a (iv): (i) las unidades comonoméricas derivadas de alfa-olefina ( $C_3-C_{20}$ ) se derivan de 1-buteno; (ii) las unidades comonoméricas derivadas de alfa-olefina ( $C_3-C_{20}$ ) se derivan de 1-hexeno; (iii) las unidades comonoméricas derivadas de alfa-olefina ( $C_3-C_{20}$ ) se derivan de 1-octeno; y (iv) las unidades comonoméricas derivadas de alfa-olefina ( $C_3-C_{20}$ ) se derivan de una combinación de dos cualesquiera, como alternativa de cada uno de 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

15 **Aspecto 6.** Puede proporcionarse una composición bimodal de polietileno lineal de densidad media producida mediante copolimerización de etileno (monómero) y al menos una alfa-olefina ( $C_3-C_{20}$ ) (comonómero) con una mezcla de un sistema catalizador bimodal y una solución de ajuste en presencia de gas hidrógeno molecular ( $H_2$ ) y un agente condensador inerte (ICA) en uno, dos o más reactores de polimerización (p. ej., un reactor en fase gaseosa de lecho fluidizado) en condiciones de (co)polimerización; en donde, antes de mezclarse, la solución de ajuste consiste esencialmente en un complejo de (tetrametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)circonio (procatalizador, p. ej., (tetrametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)circonio dimetilo) y un disolvente líquido inerte (p. ej., alcano líquido) y el sistema catalizador bimodal consiste esencialmente en una especie activadora (derivado, p. ej., una especie de metilaluminoxano), un complejo de bis(2-pentametilfenilamido)etilamina de circonio y un complejo de (tetrametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)circonio, todo ello dispuesto sobre un soporte sólido (p. ej., una sílice pirógena hidrófoba); y en donde las condiciones de (co)polimerización comprenden una temperatura de reacción de 80 grados ( $^{\circ}$ ) a 110  $^{\circ}$ Celsius (C), como alternativa de 83 $^{\circ}$  a 106  $^{\circ}$ C, como alternativa de 83 $^{\circ}$  a 87  $^{\circ}$ C, como alternativa de 91 $^{\circ}$  a 100  $^{\circ}$ C, como alternativa de 101 $^{\circ}$  a 106  $^{\circ}$ C; una relación molar del gas hidrógeno molecular con respecto al etileno (relación molar  $H_2/C_2$ ) de 0,001 a 0,020, como alternativa de 0,002 a 0,015, como alternativa de 0,005 a 0,010; y una relación molar del comonómero (Comer) con respecto al etileno (relación molar Comer/ $C_2$ ) de 0,005 a 0,050, como alternativa de 0,008 a 0,020, como alternativa de 0,010 a 0,015. La composición de LMDPE bimodal puede ser la de uno cualquiera de los aspectos 1 a 5.

35 **Aspecto 7.** Puede proporcionarse un método para producir una composición bimodal de polietileno lineal de densidad media, que comprende poner en contacto etileno (monómero) y al menos una alfa-olefina ( $C_3-C_{20}$ ) (comonómero) con una mezcla de un sistema catalizador bimodal y una solución de ajuste en presencia de gas hidrógeno molecular ( $H_2$ ) y un agente condensador inerte (ICA) en uno, dos o más reactores de polimerización en condiciones de (co)polimerización, produciendo así la composición bimodal de polietileno lineal de densidad media; en donde, antes de mezclarse, la solución de ajuste consiste esencialmente en un complejo de (tetrametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)circonio (procatalizador, p. ej., (tetrametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)circonio dimetilo) y un disolvente líquido inerte (p. ej., alcano líquido) y el sistema catalizador bimodal consiste esencialmente en una especie activadora (derivado, p. ej., una especie de metilaluminoxano), un complejo de ligando no metalloceno-metal del grupo 4 (p. ej., un complejo de bis(2-pentametilfenilamido)etilamina de circonio) y un complejo de ligando de metalloceno-metal del grupo 4 (p. ej., (tetrametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)circonio, todo ello dispuesto sobre un soporte sólido (p. ej., una sílice pirógena hidrófoba); y en donde las condiciones de (co)polimerización comprenden una temperatura de reacción de 80 grados ( $^{\circ}$ ) a 110  $^{\circ}$ Celsius (C), como alternativa de 83 $^{\circ}$  a 106  $^{\circ}$ C, como alternativa de 83 $^{\circ}$  a 87  $^{\circ}$ C, como alternativa de 91 $^{\circ}$  a 100  $^{\circ}$ C, como alternativa de 101 $^{\circ}$  a 106  $^{\circ}$ C; una relación molar del gas hidrógeno molecular con respecto al etileno (relación molar  $H_2/C_2$ ) de 0,001 a 0,050, como alternativa de 0,001 a 0,030, como alternativa de 0,002 a 0,025, como alternativa de 0,010 a 0,020; y una relación molar del comonómero (Comer) respecto al etileno (relación molar Comer/ $C_2$ ) de 0,005 a 0,10, como alternativa de 0,008 a 0,050, como alternativa de 0,010 a 0,040 como alternativa de 0,008 a 0,020, como alternativa de 0,010 a 0,015. La composición de LMDPE bimodal puede ser la de uno cualquiera de los aspectos 1 a 6. En una realización alternativa del aspecto 6 o 7, el sistema catalizador bimodal puede prepararse y, a continuación, introducirse en el reactor o reactores de polimerización en forma de suspensión (p. ej., lechada) en un aceite mineral y la solución de ajuste puede prepararse y, a continuación, introducirse en el reactor o reactores de polimerización en forma de solución, p. ej., en un alcano líquido.

55 Aspecto 8. La composición bimodal de polietileno lineal de densidad media del aspecto 6 o el método del aspecto 7 pueden describirse además por una cualquiera de las limitaciones (i) a (vi): (i) en donde el sistema catalizador bimodal consiste esencialmente en un complejo de bis(2-pentametilfenilamido)etilamina circonio y un complejo de (tetrametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)circonio en una proporción molar de 1,0:1,0 a 5,0:1,0, respectivamente, como alternativa de 15:1,0 a 2,5:1,0, como alternativa de 2,0:1,0 a 4,0:1,0, de 2,5:1,0 a 3,49:1,0, como alternativa de 2,7:1,0 a 3,3:1,0, como alternativa de 2,9:1,0 a 3,1:1,0, como alternativa de 1,5:1,0, como alternativa de 2,0:1,0, y una especie de metilaluminoxano, todo ello dispuesto mediante secado por pulverización sobre el soporte sólido; (ii) en donde el sistema catalizador bimodal consiste además esencialmente en aceite mineral y el soporte sólido es una sílice pirógena hidrófoba (p. ej., una sílice pirógena tratada con dimetildiclorosilano); (iii) en donde la mezcla es una suspensión del sistema catalizador bimodal en aceite mineral y la solución de ajuste, y en donde la mezcla se prepara previamente y se introduce en el reactor o reactores de polimerización; (iv) en donde la

solución de ajuste se hace disolviendo (tetrametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)dimetilcirconio en el disolvente líquido inerte (p. ej., alcano líquido) para dar la solución de ajuste; (v) en donde el reactor o reactores de polimerización es un reactor en fase gaseosa de lecho fluidizado y el método es una polimerización en fase gaseosa; y (vi) cada uno de (i) a (v). La relación molar entre el complejo de bis(2-pentametilfenilamido)etil)amina circonio y el complejo de (tetrametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)circonio puede basarse en la relación molar de sus respectivos contenidos de átomos de Zr, que puede calcularse a partir de los pesos de los ingredientes (p. ej., pesos de la dibencil bis(2-pentametilfenilamido)etil)amina de circonio y del dicloruro de (tetrametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)circonio) o puede medirse analíticamente.

Aspecto 9. Un artículo fabricado que comprende una forma conformada de la composición bimodal de polietileno lineal de densidad media de uno cualquiera de los aspectos 1 a 6.

Aspecto 10. El artículo fabricado del aspecto 9 seleccionado entre: recubrimientos, películas, artículos extruidos y artículos moldeados por inyección. El artículo fabricado puede ser una película, como alternativa una película soplada.

Aspecto 11. El artículo fabricado de del aspecto 9 o 10 seleccionado entre una tubería metálica recubierta (p. ej., una tubería de acero recubierta), película agrícola, envase para alimentación, bolsas para prendas de vestir, bolsas de la compra, sacos resistentes, laminados industriales, envoltorios de palés y retráctiles, bolsas, cubos, contenedores para congelador, tapas y juguetes. El tubo metálico revestido (por ejemplo, de acero) comprende un conducto (por ejemplo, una pared cilíndrica) y un revestimiento dispuesto sobre el mismo, en donde el conducto está compuesto de un metal o aleación de metales (p. ej., acero, que es una aleación de hierro que contiene aproximadamente un 1 % de carbono) y define aberturas proximales y distales y una superficie interior y una superficie exterior separadas de la superficie interior por un espesor del conducto (p. ej., espesor de la pared cilíndrica), en donde la superficie interior del conducto define un espacio volumétrico en el mismo y en donde el revestimiento cubre al menos parcialmente la superficie interior y/o la superficie exterior del conducto y en donde el revestimiento comprende la composición bimodal lineal de polietileno de densidad media.

Aspecto 12. Se puede proporcionar un método de recubrimiento de una sustancia o artículo que necesita recubrimiento, comprendiendo el método recubrir o sellar, como alternativa sellar al menos una porción, como alternativa todo de la sustancia o del artículo fabricado de cualquiera de los aspectos 9 a 11.

Activador (para activar procatalizadores para formar catalizadores). También conocido como co-catalizador. Cualquier compuesto, material o combinación de compuestos y/o sustancias que contenga metal, ya sea sin soporte o con soporte, que pueda activar un procatalizador para dar un catalizador y una especie activadora. La activación puede comprender, por ejemplo, la abstracción de al menos un grupo saliente (por ejemplo, al menos un X en una cualquiera de las fórmulas estructurales de la FIG. 1) de un metal de un procatalizador (p. ej., M en cualquiera de las fórmulas estructurales de la FIG. 1) para obtener el catalizador. El catalizador puede denominarse genéricamente sustituyendo la parte del grupo saliente del nombre del procatalizador por "complejo". Por ejemplo, un catalizador fabricado activando dibencil bis(2-pentametilfenilamido)etil)amina de circonio puede denominarse "complejo de bis(2-pentametilfenilamido)etil)amina circonio". Un catalizador fabricado mediante la activación de dicloruro de (tetrametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)circonio o dimetil (tetrametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)circonio puede denominarse "complejo de (tetrametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)circonio". El catalizador fabricado mediante la activación del dicloruro de (tetrametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)circonio puede ser el mismo o diferente que el catalizador fabricado mediante la activación del dimetil (tetrametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)circonio. El metal del activador suele ser diferente del metal del procatalizador. La relación molar del contenido de metal del activador al contenido de metal del procatalizador puede ser de 1000:1 a 0,5:1, como alternativa de 300:1 a 1:1, como alternativa, de 150:1 a 1:1. El activador puede ser un ácido de Lewis, un activador iónico no coordinante o un activador ionizante, o una base de Lewis, un alquilaluminio o un alquilaluminóxano. El alquilaluminio puede ser un trialquilaluminio, un haluro de alquilaluminio o un alcóxido de alquilaluminio (etóxido de dietilaluminio). El trialquilaluminio puede ser trimetilaluminio, trietilaluminio ("TEAL"), tripropilaluminio, trisobutilaluminio y similares. El haluro de alquilaluminio puede ser cloruro de dietilaluminio. El alquilaluminóxano puede ser un metilaluminóxano (MAO), un etilaluminóxano o un isobutilaluminóxano. El activador puede ser un MAO que sea un metilaluminóxano modificado (MMAO). La especie activadora correspondiente puede ser un derivado de ácido de Lewis, activador iónico no coordinante, activador ionizante, base de Lewis, alquilaluminio o alquilaluminóxano, respectivamente. La especie activadora puede tener una estructura o composición diferente a la del activador del que deriva y puede ser un subproducto de la activación del procatalizador o un derivado del subproducto. Un ejemplo del derivado del subproducto es una especie de metilaluminóxano que se forma por desvolatilización durante el secado por pulverización de un sistema catalizador bimodal hecho con metilaluminóxano. El activador puede estar disponible en el mercado. Un activador puede introducirse en el reactor o reactores de polimerización (p. ej., un reactor en fase gaseosa de lecho fluidizado) en una alimentación separada de la que alimenta los reactivos utilizados para fabricar el sistema de catalizador bimodal (p. ej., el sistema de catalizador bimodal soportado) y/o la solución de ajuste del mismo. El activador puede introducirse en el reactor o reactores de polimerización en "modo húmedo" en forma de solución en un líquido inerte como aceite mineral o tolueno, en modo suspensión o en modo seco en forma de polvo.

Bimodal. Multimodal; que tiene al menos 2 picos, (p. ej., 2 o 3 picos), como alternativa solo 2 picos, en una distribución de peso molecular (MWD) tal como la MWD medida por cromatografía de permeación en gel (GPC).

Sistema catalizador bimodal. Una combinación de dos o más compuestos catalizadores útiles independientemente para mejorar la velocidad de polimerización de un mismo monómero y/o comonómero de olefina y que produce una composición de polietileno bimodal. En algunos aspectos, el sistema catalizador bimodal tiene solo dos catalizadores, y se prepara a partir de dos y solo dos compuestos procatalizadores. Uno de los compuestos catalizadores puede ser un compuesto catalizador de metaloceno y el otro un compuesto catalizador no de metaloceno. Uno de los compuestos catalizadores produce, en las condiciones de (co)polimerización, el componente de polietileno de menor peso molecular (LMW) y el otro compuesto catalizador produce el componente de polietileno de mayor peso molecular (HMW). Los componentes de polietileno LMW y HMW juntos constituyen la composición de polietileno bimodal, que puede ser la composición de LMDPE de la invención, preparada con el sistema catalizador bimodal, y que tiene una distribución de peso molecular multimodal (p. ej., bimodal). Típicamente, el sistema catalizador bimodal, el método que lo emplea y la composición de LMDPE bimodal de la invención no contienen un catalizador de Ziegler-Natta.

El sistema catalizador bimodal puede fabricarse poniendo en contacto al menos dos procatalizadores con estructuras diferentes entre sí con al menos uno de los activadores. Cada procatalizador puede comprender independientemente un átomo metálico, al menos un ligando unido al átomo metálico, y al menos un grupo saliente unido al átomo metálico y desplazable desde él. Cada metal puede ser un elemento de cualquiera de los grupos 3 a 14, p. ej., un metal del grupo 4. Cada grupo saliente es H, un alquilo no sustituido, un grupo arilo, un grupo aralquilo, un átomo de haluro, un grupo alcoxi o un grupo amino primario o secundario. En los metalocenos, al menos un ligando es un grupo ciclopentadienilo o ciclopentadienilo sustituido. En los no metalocenos, ningún ligando es un grupo ciclopentadienilo o ciclopentadienilo sustituido, y en su lugar al menos un ligando tiene al menos un átomo de O, N y/o P que se coordina con el átomo metálico. Normalmente, el ligando o ligandos del no metaloceno tienen al menos dos átomos de O, N y/o P que se coordinan en un modo de unión multidentado (p. ej., bidentado o tridentado) con el átomo metálico. Por estructuras individuales se entiende que los procatalizadores y los catalizadores fabricados a partir de ellos tienen ligandos diferentes entre sí, y el mismo átomo metálico o uno diferente, y el mismo grupo saliente o uno diferente.

Uno de los procatalizadores, útil para fabricar un catalizador del sistema catalizador bimodal y/o para fabricar la solución de ajuste, puede ser un compuesto de metaloceno de una cualquiera de las fórmulas (I) a (IX) y otro de los procatalizadores puede ser un no metaloceno de una cualquiera de las fórmulas (A) y (B), en donde las fórmulas se dibujan en la FIG. 1.

En la fórmula (I), FIG. 1, cada uno de los grupos  $R^1$  a  $R^{10}$  es independientemente H, un grupo alquilo ( $C_1$ - $C_{20}$ ), arilo ( $C_6$ - $C_{20}$ ) o aralquilo ( $C_7$ - $C_{20}$ ); M es un metal del Grupo 4; y cada X es independientemente H, un grupo haluro, alquilo ( $C_1$ - $C_{20}$ ) o aralquilo ( $C_7$ - $C_{20}$ ). En algunos aspectos, cada uno de  $R^7$  a  $R^{10}$  es H.

En la fórmula (II), FIG. 1, cada uno de los grupos  $R^1$  a  $R^6$  es independientemente H, un grupo alquilo ( $C_1$ - $C_{20}$ ), arilo ( $C_6$ - $C_{20}$ ) o aralquilo ( $C_7$ - $C_{20}$ ); M es un metal del grupo 4 (p. ej., Ti, Zr o Hf); y cada X es independientemente H, un grupo haluro, alquilo ( $C_1$ - $C_{20}$ ) o aralquilo ( $C_7$ - $C_{20}$ ).

En la fórmula (III), FIG. 1, cada uno de los grupos  $R^1$  a  $R^{12}$  es independientemente H, un grupo alquilo ( $C_1$ - $C_{20}$ ), arilo ( $C_6$ - $C_{20}$ ) o aralquilo ( $C_7$ - $C_{20}$ ), en donde al menos uno de  $R^4$  a  $R^7$  no es H; M es un metal del grupo 4 (p. ej., Ti, Zr o Hf); y cada X es independientemente H, un grupo haluro, alquilo ( $C_1$ - $C_{20}$ ) o aralquilo ( $C_7$ - $C_{20}$ ). En algunos aspectos, cada uno de  $R^9$  a  $R^{12}$  es H en la fórmula (III).

En algunos aspectos, cada X en las fórmulas (I) a (III) es independientemente un haluro, alquilo ( $C_1$ - $C_4$ ) o bencilo; como alternativa Cl o bencilo. En algunos aspectos, cada haluro de las fórmulas (I) a (III) es independientemente Cl, Br o I; como alternativa Cl o Br; como alternativa Cl. En algunos aspectos, cada M de las fórmulas (I) a (III) es independientemente Ti, Zr o Hf; como alternativa Zr o Hf; como alternativa Ti; como alternativa Zr; como alternativa Hf.

En las fórmulas (IV) a (IX), FIG. 1, Me es metilo ( $CH_3$ ), Pr es propilo (es decir,  $CH_2CH_2CH_3$ ), y cada sustituyente "I" en un anillo representa un grupo metilo.

En las fórmulas (A) y (B), FIG. 1, M es un átomo de metal de transición del grupo 3 a 12 o un átomo de metal de grupo principal del grupo 13 o 14, o un átomo de metal del grupo 4, 5 o 6. M puede ser un átomo metálico del grupo 4, como alternativa Ti, Zr o Hf; como alternativa Zr o Hf; como alternativa Zr. Cada X es independientemente un grupo saliente como se ha descrito anteriormente, tal como un grupo saliente aniónico. El subíndice y es 0 o 1; cuando y es 0 el grupo L' está ausente. El subíndice n representa el estado de oxidación formal del átomo metálico M y es +3, +4 o +5; como alternativa n es +4. L es un elemento del grupo 15 o 16, tal como nitrógeno u oxígeno; L' es un elemento del grupo 15 o 16 o un grupo que contiene un átomo del grupo 14, tal como carbono, silicio o germanio. Y es un elemento del grupo 15, tal como nitrógeno o fósforo; como alternativa nitrógeno. Z es un elemento del grupo 15, tal como nitrógeno o fósforo; como alternativa nitrógeno. El subíndice m es 0, -1, -2 o -3; como alternativa -2; y representa la carga formal total de Y, Z y L en la fórmula (A) y la carga formal total de Y, Z y L' en la fórmula (B).  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  y  $R^7$  son independientemente H, un grupo hidrocarbilo ( $C_1$ - $C_{20}$ ), un grupo heterohidrocarbilo ( $C_1$ - $C_{20}$ ) o un grupo organoheterilo ( $C_1$ - $C_{20}$ ), en donde cada uno del grupo heterohidrocarbilo ( $C_1$ - $C_{20}$ ) y el grupo organoheterilo ( $C_1$ - $C_{20}$ )

tiene al menos un heteroátomo seleccionado entre Si, Ge, Sn, Pb o P. Como alternativa, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> están unidos covalentemente entre sí, formando un grupo divalente de fórmula -R<sup>1a</sup>-R<sup>2a</sup>- y/o R<sup>4</sup> y R<sup>2</sup> están unidos covalentemente entre sí, formando un grupo divalente de fórmula -R<sup>4a</sup>-R<sup>5a</sup>-, en donde -R<sup>1a</sup>-R<sup>2a</sup>- y -R<sup>4a</sup>-R<sup>5a</sup>- son independientemente un grupo hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), un grupo heterohidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), o un grupo organoheterilo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>). R<sup>3</sup> puede estar ausente; como alternativa, R<sup>3</sup> es H, un átomo de halógeno, un grupo hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), un grupo heterohidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) o un grupo organoheterilo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>). R<sup>3</sup> está ausente si, por ejemplo, L es O, H o un grupo alquilo. R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> pueden ser un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), un grupo arilo (C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>), un grupo arilo (C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>) sustituido, un grupo cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>) sustituido, un grupo cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>) sustituido, un grupo aralquilo (C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) bicíclico, o un grupo aralquilo (C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) bicíclico sustituido. R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> pueden ser H o estar ausentes. R\* está ausente o es hidrógeno, un grupo que contiene un átomo del grupo 14, halógeno o un grupo que contiene heteroátomo.

En algunos aspectos, el sistema catalizador bimodal puede comprender una combinación de un compuesto catalizador de metaloceno y un compuesto catalizador no de metaloceno. El compuesto catalizador de metaloceno puede ser un complejo de ligando de metaloceno-metal, tal como un complejo de ligando de metaloceno-metal del grupo 4, que puede producirse activando (con el activador) un compuesto procatalizador seleccionado entre dicloruro de (pentametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)circonio, bis(n-butilciclopentadienil)dicloruro de circonio, (pentametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)dimetilcirconio y bis(n-butilciclopentadienil)dimetilcirconio. El compuesto catalizador no de metaloceno puede ser un complejo de ligando no de metaloceno-metal, tal como un complejo de ligando no de metaloceno-metal del grupo 4, que puede producirse activando (con el activador) un compuesto procatalizador seleccionado entre dibencil (2-(2,4,6-trimetilfenilamido)etil)amina de circonio y dibencil bis(2-(pentametilfenilamido)etil)amina de circonio.

En algunos aspectos, el sistema catalizador bimodal puede producirse activando, según el método de contacto con un activador, una combinación de un compuesto procatalizador de metaloceno que es (tetrametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)dicloruro de circonio y un compuesto procatalizador no de metaloceno que es dibencil bis(2-pentametilfenilamido)etil)amina de circonio. El dicloruro de (tetrametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)circonio es un compuesto de fórmula (II), en donde M es Zr, cada X es Cl, R<sup>6</sup> es propilo (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), y cada uno de R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup> es metilo. La dibencil bis(2-pentametilfenilamido)etil)amina de circonio es un compuesto procatalizador de fórmula (A) en donde M es Zr, cada X es bencilo, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son cada uno CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>; R<sup>3</sup> es H; L, Y y Z son todos N; y R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son cada uno pentametilfenilo; y R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> están ausentes.

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

En algunos aspectos, el sistema catalizador bimodal es el sistema catalizador bimodal descrito en cualquiera de las siguientes referencias: US-7.193.017 B2; US-7.312.279 B2; US-7.858.702 B2; US-7.868.092 B2; US-8.202.940 B2; y US-8.378.029 B2 (p. ej., columna 4/línea 60 a columna 5/línea 10 y columna 10/líneas 6 a 38 y ejemplo 1).

El sistema de catalizador bimodal puede alimentarse al reactor o reactores de polimerización en "modo seco" o "modo húmedo", como alternativa modo seco, como alternativa modo húmedo. El modo seco se alimenta en forma de un polvo o gránulos secos. El modo húmedo se alimenta en forma de suspensión del sistema catalizador bimodal en un líquido inerte, tal como aceite mineral. El sistema catalizador bimodal está disponible comercialmente bajo la marca PRODIBY™ Bimodal Catalysts, p. ej., BMC-200, de Univation Technologies, LLC.

Alfa-olefina (C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>). Un compuesto de la fórmula (I): H<sub>2</sub>C = C(H)-R (I), en donde R es un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) de cadena lineal. El grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) es un hidrocarburo saturado monovalente no sustituido que tiene de 1 a 18 átomos de carbono. Los ejemplos de R son metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo y octadecilo. En realizaciones adicionales, la alfa-olefina (C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>) es 1-propeno, 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno; alternativamente, 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno; alternativamente, 1-buteno o 1-hexeno; alternativamente 1-buteno; alternativamente 1-hexeno; alternativamente 1-octeno; alternativamente, una combinación de dos cualesquiera de 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. La alfa-olefina (C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>) utilizada como un comonomero a partir del cual se derivan las unidades comonoméricas del componente de polietileno LMW puede ser la misma que, como alternativa diferente a, la alfa-olefina (C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>) de la que se derivan las unidades comonoméricas del componente de polietileno HMW.

Que consiste esencialmente en, consiste/n esencialmente en, y similares. Expresiones parcialmente cerradas que excluyen cualquier cosa que afecte a las características básicas y novedosas de lo que describen, pero que, de otro

modo, permiten cualquier otra cosa. Tal como se aplica a la descripción de una realización de sistema catalizador bimodal consistente esencialmente en dibencil bis(2-pentametilfenilamido)etil)amina de circonio y (tetrametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)dicloruro de circonio, ambos dispuestos sobre un soporte sólido y activados con un agente activador, la expresión significa que la realización no contiene un catalizador de Ziegler-Natta ni ningún ligando orgánico distinto de los ligandos bis(2-pentametilfenilamido)etil)amina, bencilo, tetrametilciclopentadienilo y n-propilciclopentadienilo. Uno o más de los grupos salientes bencilo y cloruro pueden estar ausentes del Zr en el sistema catalizador bimodal. La expresión “consistente esencialmente en” aplicada a la descripción de la “solución de ajuste” significa que la solución de ajuste no está soportada (es decir, no está dispuesta sobre un sólido en partículas) y está libre de un catalizador de Ziegler-Natta o de cualquier ligando orgánico distinto de los ligandos de tetrametilciclopentadienilo y n-propilciclopentadienilo. La expresión “que consiste esencialmente en” aplicada a un gas de purga inerte seco significa que el gas de purga inerte seco está exento de, o bien tiene menos de 5 partes por millón basadas en las partes totales en peso de gas de agua o cualquier compuesto reactivo que pudiera oxidar un constituyente de la presente reacción de polimerización. En algunos aspectos uno cualquiera, alternativamente cada uno, de “que comprende/n” o “comprende/n” puede reemplazarse por “que consiste/n esencialmente en” o “consiste/n esencialmente en”, respectivamente; alternativamente por “que consiste/n en” o “consiste/n en”, respectivamente.

Que consiste en y consiste en. Expresiones cerradas que excluyen cualquier cosa que no se describa específicamente por la limitación que modifica. En algunos aspectos, cualquier, alternativamente cada, expresión “que consiste esencialmente de” o “consiste esencialmente de”, puede reemplazarse por la expresión “que consiste de” o “consiste de”, respectivamente.

Condiciones de (co)polimerización. Cualquier variable eficaz resultante o combinación de tales variables, como la composición del catalizador; cantidad de reactivo; relación molar de dos reactivos; ausencia de materiales interferentes (p. ej., H<sub>2</sub>O y O<sub>2</sub>); o un parámetro del proceso (p. ej., velocidad o temperatura de alimentación), etapa o secuencia que sea eficaz y útil para el método de copolimerización de la invención en los reactores de polimerización para obtener la composición de LMDPE bimodal de la invención.

Al menos una, como alternativa cada una de las condiciones de (co)polimerización pueden fijarse (es decir, no cambiarse) durante la producción de la composición de LMDPE bimodal de la invención. Dichas condiciones de (co)polimerización fijas pueden denominarse en el presente documento, condiciones de (co)polimerización en estado estacionario. Las condiciones de (co)polimerización en estado estacionario son útiles para producir de manera continua realizaciones de la composición de LMDPE bimodal de la invención que tienen las mismas propiedades de polímero.

Como alternativa, al menos una, como alternativa dos o más de las condiciones de (co)polimerización pueden variarse dentro de sus parámetros operativos definidos durante la producción de la composición de LMDPE bimodal de la invención para transicionar de la producción de una primera realización de la composición de LMDPE bimodal de la invención que tiene un primer conjunto de propiedades de polímero a una segunda realización de la composición de LMDPE bimodal de la invención que tiene un segundo conjunto de propiedades de polímero, en donde los conjuntos primero y segundo de propiedades de polímero son diferentes y cada uno dentro de las limitaciones descritas en el presente documento para la composición de LMDPE bimodal de la invención. Por ejemplo, siendo iguales todas las demás condiciones de (co)polimerización, una mayor relación molar de las alimentaciones de comonomero de alfa-olefina (C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)/etileno en el método de la invención de copolimerización produce una menor densidad del producto de composición de LMDPE bimodal de la invención. A una relación molar dada de comonomero/etileno, la relación molar del procatalizador de la solución de ajuste relativa a los moles totales de compuestos catalizadores del sistema catalizador bimodal puede variarse para ajustar la densidad, el índice de fusión, el flujo de fusión, el peso molecular y/o la relación de flujo de fusión de los mismos. Para ilustrar una estrategia para realizar transiciones, se realiza uno de los ejemplos de copolimerización de la invención descritos más adelante para alcanzar condiciones de (co)polimerización en estado estacionario. A continuación, se cambia una de las condiciones de (co)polimerización para comenzar a producir una nueva realización de la composición de LMDPE bimodal de la invención. Tomar una muestra de la nueva realización y medir una propiedad de la misma. Si es necesario, se repiten los pasos de cambio de condición/producto de muestra/medición de la propiedad a intervalos hasta que la medición muestre que se ha obtenido el valor deseado para la propiedad. Un ejemplo de dicha variación de un parámetro de funcionamiento incluye la variación de la temperatura de funcionamiento dentro del intervalo mencionado anteriormente de 83° a 87° C, como por ejemplo cambiando de una primera temperatura de funcionamiento de 85° C a una segunda temperatura de funcionamiento de 86° C, o cambiando de una tercera temperatura de funcionamiento de 87° C a una tercera temperatura de funcionamiento de 85° C. Del mismo modo, otro ejemplo de variación de un parámetro operativo incluye la variación de la relación molar de hidrógeno molecular a etileno (H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>) de 0,017 a 0,018, o de 0,020 a 0,019. Del mismo modo, otro ejemplo de variación de un parámetro operativo incluye la variación de la relación molar de comonomero (Comer) respecto al etileno (relación molar Comer/C<sub>2</sub>) de 0,028 a 0,038, o de 0,041 a 0,025. Se incluyen combinaciones de dos o más de las variaciones de ejemplo anteriores. La transición de un conjunto a otro conjunto de condiciones de (co)polimerización, se permite dentro del significado de “condiciones de (co)polimerización”, ya que los parámetros de funcionamiento de ambos conjuntos de condiciones de (co)polimerización están dentro de los intervalos definidos, por lo tanto, en el presente documento. Una consecuencia beneficiosa de la transición anterior es que a la vista de las enseñanzas del presente documento, un experto en la técnica puede lograr cualquier valor de

propiedad descrito para la composición de LMDPE bimodal de la invención, o el componente de polietileno de LMW o HMW de la misma.

5 Las condiciones de (co)polimerización pueden incluir, además, un reactor de polimerización y un método de polimerización de alta presión, en fase líquida o en fase gaseosa para proporcionar la composición de LMDPE bimodal de la invención. Dichos reactores y métodos son generalmente bien conocidos en la técnica. Por ejemplo, el reactor/método de polimerización en fase líquida puede ser una fase de solución o una fase de suspensión tal como se describe en el documento US-3.324.095. El reactor/método de polimerización en fase gaseosa puede emplear el agente de condensación inerte y llevarse a cabo en polimerización en modo de condensación, tal como se describe en los documentos US-4.453.399; US-4.588.790; US-4.994.534; US-5.352.749; US-5.462.999; y US-6.489.408. El reactor/método de polimerización en fase gaseosa puede ser un reactor/método de lecho fluidizado, tal como se describe en los documentos US-3.709.853; US-4.003.712; US-4.011.382; US-4.302.566; US-4.543.399; US-4.882.400; US-5.352.749; US-5.541.270; EP-A-0 802 202; y la patente belga n.º 839.380. Estas patentes describen procesos de polimerización en fase gaseosa, en donde el medio de polimerización se agita o se fluidiza mecánicamente mediante el flujo continuo del monómero gaseoso y el diluyente. Otros procesos de fase gaseosa contemplados incluyen procesos de polimerización en serie o multietapa, tal como se describen en los documentos US-5.627.242; US-5.665.18; US-5.677.375; EP-A-0 794 200; EP-B1-0 649 992; EP-A-0 802 202; y EP-B-634421.

20 Las condiciones de (co)polimerización para reactores/métodos de fase gaseosa o líquida, pueden incluir, además, uno o más aditivos, tales como un agente de transferencia de cadena, un promotor o un agente de eliminación. Los agentes de transferencia de cadena son bien conocidos, y pueden ser metal de alquilo, tal como dietil zinc. Los promotores son bien conocidos, tales como en la patente US-4.988.783, y pueden incluir cloroformo, CFCl<sub>3</sub>, tricloroetano y difluorotetracloroetano. Los agentes de eliminación pueden ser un trialquilaluminio. Las polimerizaciones en fase acuosa o en fase gaseosa pueden funcionar sin agentes de eliminación (no añadidos deliberadamente). Las condiciones de (co)polimerización para reactores/polimerizaciones en fase gaseosa pueden incluir, además, una cantidad (p. ej., de 0,5 a 200 ppm basándose en todas las alimentaciones en el reactor) de agentes de control estático y/o aditivos de continuidad, tales como estearato de aluminio o polietilenimina. Se pueden añadir agentes de control estático al reactor de fase gaseosa para inhibir la formación o acumulación de carga estática en el mismo.

30 Las condiciones de (co)polimerización pueden incluir además el uso de hidrógeno molecular para controlar las propiedades finales de los componentes de polietileno LMW y/o HMW o de la composición de LMDPE bimodal de la invención. Dicha utilización de H<sub>2</sub> se describe de manera general en Polypropylene Handbook, 76-78 (Hanser Publishers, 1996). En igualdad de condiciones, el uso de hidrógeno puede aumentar el caudal de fusión (MFR) o el índice de fusión (MI), en donde el MFR o el MI son influenciados por la concentración de hidrógeno. Una relación molar de hidrógeno a monómero total (H<sub>2</sub>/monómero), hidrógeno a etileno (H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>), o hidrógeno a comonómero (H<sub>2</sub>/α-olefina), puede ser de 0,0001 a 10, alternativamente de 0,0005 a 5, alternativamente de 0,001 a 3, alternativamente de 0,001 a 0,10.

40 Las condiciones de (co)polimerización pueden incluir una presión parcial de etileno en el o los reactores de polimerización independientemente de 690 a 3450 kilopascales (kPa, 100 a 500 libras por pulgada cuadrada absoluta [psia]), como alternativa de 1030 a 2070 kPa (150 a 300 psia), como alternativa de 1380 a 1720 kPa (200 a 250 psia), como alternativa 1450 a 1590 kPa (210 a 230 psia), p. ej., 1520 kPa (220 psia). 1000 psia = 6,8948 kPa.

45 Seco. Generalmente, un contenido de humedad de 0 a menos de 5 partes por millón según las partes totales en peso. Los materiales alimentados a el o los reactores de polimerización durante una reacción de polimerización en condiciones de (co)polimerización están normalmente secos.

Etileno. Un compuesto de fórmula H<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub>. Un monómero polimerizable.

50 Alimentaciones. Cuantificación de reactivos y/o reactivos que se añaden o “se introducen” en un reactor. En la operación de polimerización continua, cada alimentación puede ser independientemente continua o intermitente. Las cantidades o “alimentaciones” pueden medirse, p. ej., por dosificación, para controlar en un momento dado las cantidades y las cantidades relativas de los diversos reactivos y reactivos en el reactor.

55 Película: a efecto de las reivindicaciones, se miden las propiedades en películas monocapa con un grosor de 25 micrómetros.

60 Mayor peso molecular (HMW). En relación con LMW, que tiene un mayor peso molecular medio en peso (M<sub>w</sub>). El componente de polietileno HMW de la composición de LMDPE bimodal de la invención puede tener un M<sub>w</sub> de 10.000 a 1.000.000 g/mol. El extremo inferior del M<sub>w</sub> para el componente de polietileno HMW puede ser de 20.000, como alternativa 50.000, como alternativa 100.000, como alternativa 150.000, como alternativa 200.000, como alternativa 250.000, como alternativa 300.000 g/mol. El extremo superior de M<sub>w</sub> puede ser de 900.000, como alternativa 800.000, como alternativa 700.000, como alternativa 600.000 g/mol. Al describir la composición de LMDPE bimodal de la invención, la parte inferior del intervalo de M<sub>w</sub> para el componente de polietileno HMW puede solaparse con la parte superior del intervalo de M<sub>w</sub> para el componente de polietileno LMW, a condición de que en cualquier realización de la composición de LMDPE bimodal, el M<sub>w</sub> particular para el componente de polietileno HMW sea mayor que el M<sub>w</sub>

particular para el componente de polietileno LMW. El componente de polietileno HMW puede fabricarse con un catalizador preparado mediante la activación de un complejo metálico del grupo 4 con ligando no de metaloceno.

5 Inerte. Generalmente, no es reactivo (apreciable) o no interfiere (apreciablemente) en la reacción de polimerización de la invención. El término “inerte”, como se aplica al gas de purga o a la alimentación de etileno, significa un contenido de oxígeno molecular (O<sub>2</sub>) de 0 a menos de 5 partes por millón a base de partes totales en peso del gas de purga o de la alimentación de etileno.

10 Agente de condensación inerte (ICA). Un líquido inerte útil para enfriar materiales en el o los reactores de polimerización (por ejemplo, un reactor de lecho fluidizado). En algunos aspectos, el ICA es un alcano (C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>), alternativamente un alcano (C<sub>11</sub>-C<sub>20</sub>), alternativamente un alcano (C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>). En algunos aspectos, el ICA es un alcano (C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>). En algunos aspectos, el alcano (C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>) es un pentano, p. ej., pentano normal o isopentano; un hexano; un heptano; un octano; un nonano; un decano; o una combinación de dos o más de los mismos. En algunos aspectos, el ICA es isopentano (es decir, 2-metilbutano). El método de polimerización de la invención, que utiliza el ICA, puede denominarse, en la presente memoria, como una operación de modo de condensación inerte (ICMO). Concentración en fase gaseosa, medida utilizando cromatografía de gases, calibrando el porcentaje del área del pico al porcentaje en moles (% en moles), con un patrón de mezcla de gases de concentraciones conocidas de componentes ad rem en fase gaseosa. La concentración puede ser del 1 al 10 % en moles, alternativamente del 3 al 8 % en moles.

20 Menor peso molecular (LMW). En relación con HMW, que tiene un menor peso molecular medio en peso (M<sub>w</sub>). El componente de polietileno LMW de la composición de LMDPE bimodal de la invención puede tener un M<sub>w</sub> de 3000 a 100.000 g/mol. El extremo inferior del M<sub>w</sub> para el componente de polietileno LMW puede ser 5000, como alternativa 8000, como alternativa 10.000, como alternativa 12.000, como alternativa 15.000, como alternativa 20.000 g/mol. El extremo superior de M<sub>w</sub> puede ser de 50.000, como alternativa 40.000, como alternativa 35.000, como alternativa 30.000 g/mol. El componente de polietileno LMW puede fabricarse con un catalizador preparado mediante la activación de un complejo metálico del grupo 4 con ligando de metaloceno.

30 Polietileno. Una macromolécula, o colección de macromoléculas, formada por unidades repetitivas, en donde un 50 a un 100 por ciento en moles (% en moles), como alternativa un 70 a un 100 % en moles, como alternativa un 80 a un 100 % en moles, como alternativa un 90 a un 100 % en moles, como alternativa un 95 a un 100 % en moles, como alternativa, uno cualquiera de los intervalos anteriores, en donde el extremo superior es <100 % en moles, de dichas unidades de repetición se derivan de monómero de etileno y, en aspectos en donde hay menos de un 100 % en moles de unidades de repetición etilénicas, el resto de unidades de repetición son unidades comonoméricas derivadas de al menos una alfa-olefina (C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>); o colección de dichas macromoléculas. Polietileno lineal de densidad media (LMDPE). La macromolécula tiene una estructura sustancialmente lineal.

40 Precatalizador. También denominado precatalizador o compuesto catalizador (en contraposición a compuesto catalizador activo), generalmente es un material, compuesto o combinación de compuestos que presenta una actividad de polimerización nula o extremadamente baja (p. ej., la eficacia catalizadora puede ser de 0 o <1000) en ausencia de un activador, pero que al activarse con un activador produce un catalizador que muestra una eficacia catalizadora al menos 10 veces mayor que la del precatalizador, si la hubiera.

45 Resuelto (cromatograma de GPC). Distribución del peso molecular que presenta dos picos separados por un mínimo local intermedio. Por ejemplo, un cromatograma de GPC resuelto de los polímeros de la invención representado por un gráfico de dW/dlog(MW) frente a log(MW) que presenta valores locales máximos dW/dlog(MW) para los picos de los componentes de polietileno LMW y HMW, y un valor local mínimo dW/dlog(MW) a un log(MW) entre los máximos. Al menos cierta separación de los picos de los componentes de polietileno LMW y HMW en el cromatograma de la GPC. Normalmente, la separación puede no llegar a la línea de base.

50 Puesta en marcha o reinicio del reactor o reactores de polimerización ilustrados con un reactor de lecho fluidizado. El arranque de un reactor de lecho fluidizado reacondicionado (arranque en frío) o el reinicio de un reactor de lecho fluidizado de transición (arranque/transición en caliente) incluye un periodo de tiempo anterior a alcanzar las condiciones de (co)polimerización. El arranque o el reinicio pueden incluir la utilización de un lecho de siembra precargado o cargado, respectivamente, en el reactor de lecho fluidizado. El lecho de siembra puede estar compuesto de polvo de polietileno. El polietileno del lecho de siembra puede ser un MDPE, como alternativa un LMDPE, como alternativa un LMDPE bimodal, como alternativa una realización anterior de la composición de la invención de LMDPE bimodal.

60 El arranque o el reinicio del reactor de lecho fluidizado también puede incluir transiciones de atmósfera de gas que comprenden purgar aire u otros gases no deseados del reactor con un gas de purga inerte (anhidro) seco, seguido de purga del gas de purga inerte seco del reactor con gas de etileno seco. El gas de purga inerte seco puede consistir esencialmente en nitrógeno molecular (N<sub>2</sub>), argón, helio, o una mezcla de dos o más de los mismos. Cuando no está en funcionamiento, antes del arranque (arranque en frío), el reactor de lecho fluidizado contiene una atmósfera de aire. El gas de purga inerte seco puede utilizarse para arrastrar el aire de un reactor de lecho fluidizado reacondicionado durante las etapas tempranas del arranque, obteniéndose un reactor de lecho fluidizado que tenga una atmósfera que consiste en el gas de purga inerte seco. Antes del reinicio (p. ej., después de cambiar los lechos

de siembra o antes de un cambio en el comonomero de alfa-olefina), un reactor de lecho fluidizado en transición puede contener una atmósfera de alfa-olefina no deseada, ICA no deseado u otro gas o vapor no deseado. El gas de purga inerte seco puede utilizarse para arrastrar el vapor o gas no deseado del reactor de lecho fluidizado en transición durante las etapas tempranas de reinicio, obteniéndose el reactor de lecho fluidizado que tiene una atmósfera que consiste en el gas de purga inerte seco. Cualquier gas de purga inerte seco puede arrastrarse del reactor de lecho fluidizado con el gas de etileno seco. El gas de etileno seco puede contener, además, gas hidrógeno molecular, de manera que el gas de etileno seco se alimente al reactor de lecho fluidizado como una mezcla de los mismos. Como alternativa, el gas de hidrógeno molecular seco puede introducirse por separado y después de que se haya realizado la transición del reactor de lecho fluidizado a etileno. Las transiciones de la atmósfera de gas pueden realizarse antes, durante o después de calentar el reactor de lecho fluidizado a la temperatura de reacción de las condiciones de (co)polimerización.

El arranque o reinicio del reactor de lecho fluidizado también incluye introducir alimentaciones de reactantes y reactivos en su interior. Los reactivos incluyen el etileno y la alfa-olefina. Los reactivos alimentados al reactor de lecho fluidizado incluyen el gas de hidrógeno molecular y el agente de condensación inerte (ICA) y la mezcla del sistema de catalizador bimodal y la solución de ajuste.

Sustancia o artículo que necesita cobertura. Un material natural o artificial, o un artículo manufacturado que se beneficiaría de tener una capa de la composición de LMDPE bimodal de la invención sobre, alrededor o encima del mismo. Las sustancias que necesitan cobertura incluyen las vulnerables a sus entornos externos y las que necesitan segregación de los mismos. Los entornos externos pueden contener oxígeno, humedad y/o luz, que podrían degradar dichas sustancias si no fuera por la capa de la composición de LMDPE bimodal de la invención. Dichas sustancias incluyen ropa, medicamentos, alimentos, componentes electrónicos, compuestos higroscópicos, plantas y cualquier otro material o artículo manufacturado sensible a la luz, el oxígeno y/o la humedad. Entre los artículos que deben cubrirse se incluyen disposiciones ordenadas de materiales (p. ej., pilas de artículos manufacturados en un palé que deben envolverse), cajas que deben retractilarse, artículos manufacturados sueltos que deben enviarse y materiales tóxicos o corrosivos.

Solución de ajuste. Cualquiera de los compuestos procatalizadores de metalloceno o de los compuestos procatalizadores no de metalloceno descritos anteriormente disueltos en el disolvente líquido inerte (p. ej., alcano líquido). La solución de ajuste se mezcla con el sistema de catalizador bimodal para producir la mezcla, y la mezcla se usa en la reacción de polimerización de la invención para modificar al menos una propiedad de la composición de LMDPE bimodal de la invención producida a partir de la misma. Algunos ejemplos de dicha al menos una propiedad incluyen densidad, índice de fusión MI2, índice de flujo FI21, relación de flujo de fusión y la dispersidad de masa molecular ( $M_w/M_n$ ),  $\bar{M}_w$ . La mezcla del sistema catalizador bimodal y la solución de recorte puede introducirse en el reactor o reactores de polimerización en "modo húmedo", o bien puede desvolatilizarse y alimentarse en "modo seco". El modo seco se alimenta en forma de un polvo o gránulos secos. Cuando la mezcla contiene un soporte sólido, el modo húmedo se alimenta en forma de suspensión o lodo. En algunos aspectos, el líquido inerte es un alcano líquido, tal como heptano.

Catalizadores de Ziegler-Natta. Materiales heterogéneos que potencian las velocidades de reacción de polimerización de olefinas y normalmente son productos que se preparan poniendo en contacto compuestos de titanio inorgánicos, tales como haluros de titanio soportados sobre un soporte de cloruro de magnesio, con un activador. El activador puede ser un activador de alquilaluminio, tal como trietilaluminio (TEA), triisobutilaluminio (TIBA), cloruro de dietilaluminio (DEAC), etóxido de dietilaluminio (DEAE), o dicloruro de etilaluminio (EADC).

Ventajosamente descubrimos el LMDPE bimodal de la invención. Imprevisiblemente, tiene al menos una propiedad mejorada como, por ejemplo, al menos una propiedad de procesabilidad mejorada (aumentada) y/o al menos una propiedad de rigidez mejorada (aumentada). La propiedad de procesabilidad mejorada puede ser al menos una de las siguientes: disminución de la presión del barril extrusor, aumento de la sellabilidad (p. ej., sellado en caliente/adherencia en caliente), disminución del valor tan delta y aumento del valor del índice de adelgazamiento por cizallamiento. La propiedad de rigidez mejorada puede ser al menos una de las siguientes: aumento del desgarro de Elmendorf (desgarro CD y/o desgarro MD), aumento de la resistencia a la fusión, y aumento de la resistencia al impacto del dardo. En algunos aspectos, el LMDPE bimodal de la invención no se caracteriza por un empeoramiento de ninguna de las tres, como alternativa de ninguna de las dos, como alternativa de ninguna de las propiedades anteriores. En algunos aspectos, el LMDPE bimodal de la invención no se caracteriza por un empeoramiento de ninguna de las tres, como alternativa de ninguna de las dos, como alternativa de ninguna de las propiedades anteriores.

Las muestras de ensayo de las composiciones rellenas y sin rellenar pueden producirse por separado en placas moldeadas por compresión. Las propiedades mecánicas de estas composiciones pueden caracterizarse utilizando muestras de ensayo cortadas de las placas moldeadas por compresión.

Un compuesto incluye todos sus isótopos y abundancia natural, y formas enriquecidas isotópicamente. Las formas enriquecidas pueden tener usos médicos o contra la falsificación.

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

Lo siguiente se aplica, a menos que se indique lo contrario. Precede alternativamente a una realización distinta. ASTM significa la organización de patrones, ASTM International, West Conshohocken, Pensilvania, EE. UU. ISO significa la organización de patrones, Organización Internacional de Normalización, Ginebra, Suiza. Todos los ejemplos comparativos se utilizan solo con fines ilustrativos y no constituyen el estado de la técnica. Libre de o carece, significa una ausencia completa de; alternativamente no detectable. IUPAC es la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (Secretariado de IUPAC, Research Triangle Park, Carolina del Norte, EE. UU.). "Puede" confiere una elección permitida, no un imperativo. "Operativos" significa funcionalmente capaces o eficaces. "Opcional(mente)" significa que está ausente (o excluido), alternativamente está presente (o incluido). Las propiedades se miden utilizando un método de ensayo convencional y condiciones para la medición (por ejemplo, viscosidad: 23 °C y 101,3 kPa). Los intervalos incluyen puntos finales, subintervalos y valores enteros y/o fraccionarios incluidos en los mismos, excepto un intervalo de números enteros, que no incluye valores fraccionarios. Temperatura ambiente: 23 °C. ± 1 °C. "Sustituido" cuando se refiere a un compuesto significa que tiene, en lugar de hidrógeno, uno o más sustituyentes, hasta e incluyendo por sustitución.

Método de ensayo de bimodalidad: se determina la presencia o ausencia de bimodalidad resuelta trazando  $dWf/dLogM$  (respuesta del detector de masas) en el eje y frente a  $LogM$  en el eje x para obtener una curva de cromatograma GPC que contenga valores máximos locales de  $log(MW)$  para picos de los componentes de polietileno de LMW y HMW, y se observa la presencia o ausencia de un mínimo local entre los picos de los componentes de polietileno de LMW y HMW. El  $dWf$  es el cambio en la fracción de peso, el  $dLogM$  también se conoce como  $dLog(MW)$  y es el cambio en el logaritmo del peso molecular, y el  $LogM$  también se conoce como  $Log(MW)$  y es el logaritmo del peso molecular.

Método de ensayo de impacto de dardo: medido según la norma ASTM D1709-16a, *Métodos de ensayo estándar para la resistencia al impacto de la película plástica mediante el método de ensayo de dardo en caída libre*, Método A. El método A emplea un dardo con una cabeza semiesférica de  $38,10 \pm 0,13$  mm ( $1,500 \pm 0,005$  pulgadas) de diámetro que se deja caer desde una altura de  $0,66 \pm 0,01$  m ( $26,0 \pm 0,4$  pulgadas). Este método de ensayo puede usarse para películas cuyas resistencias al impacto requieren masas de aproximadamente 50 g o menos a aproximadamente 6 kg para fracturarlas. Resultados expresados en gramos (g).

Método de ensayo de deconvolución: se segmenta el cromatograma obtenido usando el método de ensayo de bimodalidad en nueve (9) distribuciones de peso molecular de Schulz-Flory. Dicho método de deconvolución se describe en el documento US-6.534.604. Se asignan las cuatro distribuciones de MW más bajas al componente de polietileno de LMW y las cinco distribuciones de MW más altas al componente de polietileno de HMW. Se determinan los porcentajes en peso respectivos (%) en peso para cada uno de los componentes de polietileno de LMW y HMW en la composición de LMDPE bimodal de la invención usando valores sumados de las fracciones en peso ( $Wf$ ) de los componentes de polietileno LMW y HMW y los respectivos pesos moleculares promedio en número ( $M_n$ ) y pesos moleculares promedio en peso ( $M_w$ ) mediante un tratamiento matemático conocido de distribuciones agregadas de MW de Schulz-Flory.

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

Método de ensayo de desgarro de Elmendorf: medición según la norma ASTM D 1922-09, *Métodos de ensayo estándar para determinar la resistencia al desgarro por propagación de películas plásticas y láminas delgadas mediante el método del péndulo*, Tipo B (radio constante). (Técnicamente equivalente a ISO 6383-2.) Se presentan los resultados como desgarro normalizado en la dirección transversal (CD) o dirección de la máquina (MD) en gramos fuerza (gf).

Método de ensayo del índice de caudal (190 °C, 21,6 kg, "Fl<sub>21</sub>"): utilizar ASTM D1238-13, *Método de ensayo estándar para los caudales de fusión de los termoplásticos mediante platómetro de extrusión*, utilizando condiciones de 190 °C/21,6 kilogramos (kg). Se presentan los resultados en unidades de gramos eluidos por 10 minutos ( $g/10$  min) o el equivalente en decigramos por cada 1,0 minuto ( $dg/1$  min.).

Método de ensayo del caudal (190 °C, 5,0 kg, "FR<sub>5</sub>"): usar la norma ASTM D1238-13, usando condiciones de 190 °C/5,0 kg. Se presentan los resultados en unidades de gramos eluidos por 10 minutos ( $g/10$  min) o el equivalente en decigramos por cada 1,0 minuto ( $dg/1$  min.).

Relación de caudal: Método de ensayo (190 °C, “I<sub>21</sub>/I<sub>5</sub>”): se calcula dividiendo el valor del índice de caudal FI<sub>21</sub> del método de ensayo entre el valor del caudal FI<sub>5</sub> del método de ensayo.

Método de cromatografía de permeación en gel (GPC): Método de ensayo de peso molecular promedio en peso: se determina el M<sub>w</sub>, el peso molecular promedio en número (M<sub>n</sub>), y M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>, utilizando cromatogramas obtenidos en un instrumento de cromatografía de permeación en gel a alta temperatura (HTGPC, Polymer Laboratories). El HTGPC está equipado con líneas de transferencia, un detector de índice de refracción diferencial (DRI), y tres columnas PLgel 10 µm Mixed-B de Polymer Laboratories, todo ello contenido en un horno mantenido a 160 °C. El método utiliza un disolvente compuesto por TCB, tratado con BHT, a un caudal nominal de 1,0 mililitros por minuto (ml/min) y un volumen de inyección nominal de 300 microlitros (µl). Se prepara el disolvente disolviendo 6 gramos de hidroxitolueno butilado (BHT, antioxidante) en 4 litros (l) de 1,2,4-triclorobenceno (TCB) de grado reactivo, y filtrando la solución resultante a través de un filtro de Teflón de 0,1 micras (µm), para proporcionar el disolvente. Se desgasifica el disolvente con un desgasificador en línea antes de que entre en el instrumento HTGPC. Se calibran las columnas con una serie de patrones de poliestireno monodisperso (PS). Por separado, se preparan concentraciones conocidas de polímero de ensayo disueltas en disolvente, calentando cantidades conocidas del mismo en volúmenes conocidos de disolvente, a 160 °C con agitación continua durante 2 horas, para proporcionar las soluciones. (Se miden todas las cantidades gravimétricamente). Concentraciones objetivo de la solución, c, de polímero de ensayo de 0,5 a 2,0 miligramos de polímero por mililitro de solución (mg/ml), utilizándose las concentraciones más bajas, c, para polímeros de mayor peso molecular. Antes de ejecutar cada muestra, se purga el detector DRI. Después, se aumenta el caudal en el aparato a 1,0 ml/min, y se deja que el detector DRI se estabilice durante 8 horas, antes de inyectar la primera muestra. Se calcula M<sub>w</sub> y M<sub>n</sub>, utilizando relaciones de calibración universales con las calibraciones de columna. Calcular el MW en cada volumen de elución con la siguiente ecuación:  $\log M_x = \frac{\log(K_X/K_{PS})}{a_X+1} + \frac{a_{PS}+1}{a_X+1} \log M_{PS}$ , donde el subíndice “X” representa la muestra de ensayo, el subíndice “PS” representa patrones de PS,  $a_{PS} = 0,67$ ,  $K_{PS} = 0,000175$ , y  $a_X$  y  $K_X$  se obtienen de la bibliografía publicada. Para los polietilenos,  $a_X/K_X = 0,695/0,000579$ . Para los polipropilenos  $a_X/K_X = 0,705/0,0002288$ . En cada punto en el cromatograma resultante, calcular la concentración, c, a partir de una señal de DRI a la que se ha restado la línea de base, I<sub>DRI</sub>, usando la siguiente ecuación:  $c = K_{DRI} I_{DRI} / (dn/dc)$ , en donde  $K_{DRI}$  es una constante determinada calibrando la DRI, I indica división, y dn/dc es el incremento del índice de refracción del polímero. Para polietileno, dn/dc = 0,109. Se calcula la recuperación de masa de polímero a partir de la relación del área integrada del cromatograma de la cromatografía de concentración sobre el volumen de elución y la masa de inyección, que es igual a la concentración predeterminada multiplicada por el volumen del bucle de inyección. Todos los pesos moleculares se presentan en gramos por mol (g/mol), a menos que se indique lo contrario. Se describen más detalles con respecto a los métodos de determinación de M<sub>w</sub>, M<sub>n</sub>, MWD, en la patente US-2006/0173123, páginas 24-25, párrafos [0334] a [0341]. Gráfico de dW/dLog(MW) en el eje y, frente a Log(MW) en el eje x, para obtener un cromatograma de GPC, en donde el Log(MW) y dW/dLog(MW) son como se definieron anteriormente.

Método de ensayo de ramificación de cadena larga (LCB): se calcula el número de ramificaciones de cadena larga (LCB) por cada 1000 átomos de carbono de un polímero de ensayo utilizando una correlación desarrollada por Janzen y Colby (J. Mol. Struct., 485/486, 569-584 (1999)) entre viscosidad de cizallamiento cero,  $\eta_0$  y M<sub>w</sub>. Su correlación se dibuja como una línea de referencia en un gráfico de referencia de  $\eta_0$  en el eje y, y M<sub>w</sub> en el eje x. Después, un polímero de ensayo se caracteriza por (a) y (b): (a) utilizando el Método de determinación de la viscosidad de cizallamiento cero que se describe más adelante, midiendo el cizallamiento oscilatorio de deformación pequeña (10 %) del polímero de ensayo y utilizando un modelo empírico de Carreau-Yasuda de tres parámetros (“modelo CY”) para determinar los valores de  $\eta_0$  a partir de los mismos; y (b) utilizando el método de ensayo de GPC descrito anteriormente, medir el M<sub>w</sub> del polímero de ensayo. Se representan los resultados para el  $\eta_0$  y M<sub>w</sub> del polímero de ensayo en el gráfico de referencia y se comparan con la línea de referencia. Los resultados de los polímeros de ensayo con cero (0) ramificaciones de cadena larga por cada 1000 átomos de carbono se representarán por debajo de la línea de referencia de Janzen y Colby, mientras que los resultados de los polímeros de ensayo con una ramificación de cadena larga > 0 por cada 1000 átomos de carbono se representarán por encima de la línea de referencia de Janzen y Colby. El modelo CY es bien conocido por R. B. Bird, R. C. Armstrong, y O. Hassager, Dynamics of Polymeric Liquids, Volumen 1, Fluid Mechanics, 2ª Edición, John Wiley & Sons, 1987; C. A. Hieber & H. H. Chiang, Rheol. Acta, 1989, 28: 321; y C. A. Hieber y H. H. Chiang, Polym. Eng. Sci., 1992, 32: 931.

Método de ensayo de caudal de fusión (190 °C, “MI<sub>21</sub>/MI<sub>2</sub>”): se calcula dividiendo el valor del índice de fusión FI<sub>21</sub> del método de ensayo entre el valor del índice de fusión MI<sub>2</sub> del método de ensayo.

Método de ensayo del índice de fusión (190 °C, 2,16 kilogramos [kg], “MI<sub>2</sub>”): para un (co)polímero a base de etileno se mide según la norma ASTM D1238-13, utilizando condiciones de 190 °C/2,16 kg, antes denominada “Condición E”, y también conocido como MI<sub>2</sub>. Se presentan los resultados en unidades de gramos eluidos por 10 minutos (g/10 min) o el equivalente en decigramos por cada 1,0 minuto (dg/1 min.). 10,0 dg = 1,00 g. El índice de fluidez es inversamente proporcional al peso molecular promedio en peso del polietileno, aunque la proporcionalidad inversa no es lineal. Por lo tanto, cuanto mayor sea el peso molecular, menor será el índice de fluidez.

Método de ensayo de módulo secante al 1 % o al 2 %: medido según la norma ASTM D882-12, *Métodos de ensayo estándar para las propiedades de tracción de láminas delgadas de plástico*. Se utilizó un módulo secante del 1 % o

del 2 %, en dirección transversal (CD) o en dirección de la máquina (MD). Se presentan los resultados en megapascales (MPa). 1000,0 libras por pulgada cuadrada (psi) = 6,8948 MPa.

5 Método de ensayo del índice de adelgazamiento por cizallamiento (SHI): Realizar mediciones de cizalladura oscilatoria de pequeña deformación (10 %) en polímeros fundidos a 190 °C utilizando un sistema avanzado de expansión reométrica ARES-G2, de TA Instruments, con geometría de placas paralelas para obtener los valores del módulo de almacenamiento ( $G'$ ), el módulo de pérdida ( $G''$ ), el módulo complejo ( $G^*$ ) y la viscosidad compleja ( $\eta^*$ ) en función de la frecuencia ( $\omega$ ). Obtener un valor de SHI calculando las viscosidades complejas a valores dados de módulo complejo y calcular la relación de las dos viscosidades. Por ejemplo, utilizando los valores de módulo complejo de 1 kilopascal (kPa) y 100 kPa, obtener el  $\eta^*$  (1,0 kPa) y  $\eta^*$  (100 kPa) a un valor constante de módulo complejo de 1,0 kPa y 100 kPa, respectivamente. El índice de adelgazamiento por cizallamiento SHI(1/100) se define como la relación de las dos viscosidades  $\eta^*$  (1,0 kPa) y  $\eta^*$  (100 kPa), es decir,  $\eta^*$  (1,0)/ $\eta^*$  (100).

15 Método de ensayo Tan Delta: método de análisis mecánico dinámico (AMD) medido a 190 °C y 0,1000 radianes por segundo (rad/s) utilizando el siguiente procedimiento: Realizar mediciones de cizalladura oscilatoria de pequeña deformación (10 %) en polímeros fundidos a 190 °C utilizando un sistema avanzado de expansión reométrica ARES-G2, de TA Instruments, con geometría de placas paralelas para obtener los valores del módulo de almacenamiento ( $G'$ ), el módulo de pérdida ( $G''$ ), el módulo complejo ( $G^*$ ) y la viscosidad compleja ( $\eta^*$ ) en función de la frecuencia ( $\omega$ ). Un tan delta ( $\delta$ ) a una frecuencia determinada ( $\omega$ ) se define como la relación entre el módulo de pérdida ( $G''$ ) y el módulo de almacenamiento ( $G'$ ) obtenido a esa frecuencia ( $\omega$ ), es decir,  $\tan \delta = G''/G'$ . El valor de  $\tan \delta$  a la frecuencia ( $\omega$ ) 0,1 radianes/segundo se utiliza más adelante en la tabla 2.

25 Método de ensayo de módulo de tracción medido según la norma ASTM D882-12, *Métodos de ensayo estándar para las propiedades de tracción de láminas delgadas de plástico*. Se presentan los resultados en la dirección transversal (CD) como deformación promedio en porcentaje (%) o tensión promedio en megapascales (MPa), o en la dirección de la máquina (MD) como deformación promedio en porcentaje (%). 1000,0 libras por pulgada cuadrada (psi) = 6,8948 MPa.

30 Método de determinación de la viscosidad de cizallamiento cero: se realizan mediciones de cizallamiento oscilatorio de deformación pequeña (10 %) en masas fundidas de polímero a 190 °C utilizando un sistema de expansión reométrica avanzado ARES-G2, de TA Instruments, con geometría de placas paralelas para obtener una viscosidad compleja  $|\eta^*|$  frente a datos de frecuencia ( $\omega$ ). Se determinan los valores de los tres parámetros -viscosidad de cizallamiento cero  $\eta_0$ , tiempo de relajación viscoso característico  $\tau_n$ , y el parámetro de amplitud  $a$ , -mediante ajuste a una curva de los datos obtenidos usando el siguiente modelo CY:  $|\eta^*(\omega)| = \frac{\eta_0}{[1+(\tau_n\omega)^n]^{\frac{1-n}{n}}}$ , en donde  $|\eta^*(\omega)|$  es la magnitud de la viscosidad compleja,  $\eta_0$  es una viscosidad de cizallamiento cero,  $\tau_n$  es el tiempo de relajación viscosa,  $a$  es el parámetro de amplitud,  $n$  es el índice de la ley de potencia y  $\omega$  es frecuencia angular de cizallamiento oscilatorio.

40 Sistema catalizador bimodal 1: consistente esencialmente en dibencil bis(2-pentametilfenilamido)etil)amina de circonio y (tetrametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)dicloruro de circonio secado por pulverización en una proporción molar de 3:1 sobre CAB-O-SIL TS610, una sílice pirógena hidrófoba fabricada mediante tratamiento superficial de sílice pirógena hidrófila (no tratada) con soporte de dimetildiclorosilano y metilaluminoxano (MAO), e introducida en un reactor de polimerización en fase gaseosa como suspensión en aceite mineral. La relación molar de moles de MAO a (moles de dibencil bis(2-pentametilfenilamido)etil)amina de circonio + moles de (tetrametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)dicloruro de circonio) fue de 140:1.

Comonomero 1: 1-Hexeno, utilizado en una proporción molar de 1-hexeno/C2 en la tabla 1.

50 Etileno ("C2"): la presión parcial de C2 se mantuvo como se describe más adelante en la tabla 1.

Agente de condensación inerte 1 ("ICA1"): isopentano, utilizado a una concentración de porcentaje en moles (% en moles) en la fase gaseosa de un reactor en fase gaseosa en relación con el contenido molar total de materia en fase gaseosa. Se notifican más adelante en la tabla 1.

55 Gas hidrógeno molecular ("H2"): utilizado a una relación molar de H2/C2 en la tabla 1.

Solución de ajuste 1: consiste esencialmente o está formada por (tetrametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)dimetilcirconio (procatalizador) disuelto en heptano para dar una solución con una concentración de 0,7 gramos de procatalizador por mililitro de solución (g/ml).

60 Ejemplo comparativo 1 (CE1): resina de polietileno de densidad media (MDPE) como producto XHS-7071 NT 7 de The Dow Chemical Company. Véanse las propiedades en la tabla 2.

65 Ejemplos 1 y 2 de la invención (IE1 e IE2): Produjo la composición de LMDPE bimodal de IE1 en un único reactor de polimerización en fase gaseosa que contenía un reactor de lecho fluidizado en fase gaseosa en modo continuo a escala de planta piloto con una capacidad de producción de 22 a 110 kg de resina por hora. Para una ejecución

experimental, se precargó el reactor antes del arranque, con una semilla de resina granular dentro. Se secó el reactor con la semilla por debajo de 5 ppm de humedad con nitrógeno de alta pureza. A continuación, se introducen los gases constituyentes de la reacción en el reactor para crear una condición de fase gaseosa. Al mismo tiempo, se calentó el reactor hasta la temperatura deseada. Se carga el reactor con gas hidrógeno suficiente para producir una relación molar de hidrógeno a etileno de 0,006 en las condiciones de reacción, y se carga el reactor con 1-hexeno para producir una relación molar de 1-hexeno a etileno de 0,011 en las condiciones de reacción. Presurizar el reactor con etileno (presión total = 220 psi) y mantener la temperatura a 105 °C. Una vez alcanzadas las condiciones de (co)polimerización, se inyectó en el reactor una alimentación de una suspensión de sistema catalizador bimodal 1. Mientras tanto, se mezcló una alimentación de solución de ajuste con la alimentación del sistema catalizador bimodal 1 para obtener una mezcla de la misma, que se introdujo en el reactor, en donde la mezcla se realizó en proporciones molares variables que oscilaban entre 1,5 y 2,0 ( $Z_{\text{catalizador}}/Z_{\text{ajuste}}$ , mol/mol) para ajustar con precisión el índice de flujo y el índice de fusión de la composición de polietileno bimodal de la invención a los valores objetivo deseados. Se utilizan unos tres cambios de lecho para alcanzar la producción en estado estacionario del polietileno bimodal, con lo que se obtiene el LMDPE bimodal de la invención (producto) del IE1. Se recogió el LMDPE bimodal de la invención del IE1 de la salida de descarga de producto del reactor y se caracterizaron sus propiedades. Los componentes y parámetros de funcionamiento se resumen a continuación en la tabla 1. Las propiedades del producto de LMDPE bimodal de la invención del IE1 se resumen más adelante en la tabla 2. Para fabricar otra realización de la composición de LMDPE bimodal de la invención en donde la densidad sea de 0,930 a 0,945 g/cm<sup>3</sup>, reproduzca el procedimiento excepto aumentando la relación molar de 1-hexeno/C2 de 0,011 a un intervalo de 0,010 a 0,040.

Tabla 1: Constituyentes/parámetros de funcionamiento para el IE1 y el IE2.

Constituyente/parámetro de reacción	IE1	IE2
Reactor	lecho fluidizado simple de modo continuo	lecho fluidizado simple de modo continuo
Lecho de siembra de partida = resina de LPDE granular	Precargada en el reactor	Precargada en el reactor
Método de purgado del reactor	N <sub>2</sub> gaseoso anhidro	Precargada en el reactor
Etileno ("C2")	1517 kPa de presión parcial	1517 kPa de presión parcial
Comonomero = 1-hexeno	relación molar de 1-hexeno/C2 = 0,011	relación molar de 1-hexeno/C2 = 0,020
Hidrógeno molecular gaseoso ("H2")	relación molar H2/C2 = 0,006	relación molar H2/C2 = 0,006
Agente de condensación inerte 1: isopentano	9,0 % en moles	7,5 % en moles
Sistema catalizador bimodal 1/C2 (peso/peso)	1:2470 (22,1 % en peso de catalizador sólido en aceite mineral)	1:4268 (23,1 % en peso de catalizador sólido en aceite mineral)
Solución de ajuste 1/C2 (peso/peso)	1:265	1:4113
Temperatura de funcionamiento	105 °C.	95 °C.
Peso del lecho	50 kg	43,1 kg
Velocidad de gas Superficial (SGV, metros/segundo)	0,60	0,55

Tabla 2: propiedades del LMDPE bimodal de la invención del IE1.

Propiedad del polímero medida	IE1	IE2	CE1
Densidad (ASTM D792-13)	0,9478 g/cm <sup>3</sup>	0,9375 g/cm <sup>3</sup>	0,936 g/cm <sup>3</sup>
Índice de fusión Ml <sub>2</sub> (190 °C, 2,16 kg, ASTM D1238-04)	0,24 g/10 min.	0,23 g/10 min.	0,32 g/10 min.
Índice de fusión Fl <sub>21</sub> (190 °C, 21,6 kg, ASTM D1238-04)	17 g/10 min.	19 g/10 min.	30 g/10 min.
Relación de flujo de fusión (Ml <sub>21</sub> /Ml <sub>2</sub> )	70	83	94
Caudal de fusión FR <sub>5</sub> (190 °C, 5,0 kg, ASTM D1238-04)	0,82	0,81	N/R*
Relación de caudal de fusión (Fl <sub>21</sub> /FR <sub>5</sub> )	20,7	24	N/R
Peso molecular medio en número de la composición (M <sub>n</sub> )	8347 g/mol	13.648	10.930
Peso molecular medio en peso de la composición (M <sub>w</sub> )	204.720 g/mol	186.648	187.930

	Propiedad del polímero medida	IE1	IE2	CE1
5	Dispersidad de masa molecular de la composición ( $M_w/M_n$ ), $\bar{M}_m$	24,53	13,68	17,19
	Bimodalidad resuelta (GPC mínimo local)	Sí, a 4,54 LogM	Sí, a 4,6 LogM	Ninguno
	Concentración del componente de polietileno LMW (% en peso)	55,7	37,3	NMF**
10	Concentración del componente de polietileno HMW (% en peso)	44,3	62,7	NMF
	$M_n$ del componente de polietileno LMW (g/mol)	3900	5235	NMF
	$M_n$ del componente de polietileno HMW (g/mol)	90.043	68.642	NMF
15	$M_w$ del componente de polietileno LMW (g/mol)	10.921	11.151	NMF
	$M_w$ del componente de polietileno HMW (g/mol)	359.026	288.976	NMF
20	Índice de ramificación de cadena larga (LCB)	No se ha detectado LCB	No se ha detectado LCB	Desconocido
	Tan delta a 0,1000 radianes por segundo	3,17	3,17	1,43
	Índice de adelgazamiento por cizallamiento (1/100) (SHI)	7,2	N/R	N/R
25	*N/R = no comunicado; **NMF = no significativo.			

En algunos aspectos, el LMDPE bimodal de la invención se caracteriza por cualquiera de las propiedades enumeradas en la tabla 2, en donde la propiedad se define por un intervalo que tiene un punto medio igual al valor de la propiedad enumerado en la tabla 2 y puntos extremos máximo y mínimo iguales, respectivamente, a más o menos ( $\pm$ ) 55 %, como alternativa  $\pm$  25 %, como alternativa  $\pm$  15 %, como alternativa  $\pm$  11 %, como alternativa  $\pm$  5 %. La bimodalidad resuelta esperada para el IE1 se ilustra en el cromatograma de la FIG. 2, en donde el pico para el componente de polietileno LMW está en aproximadamente 4,1 LogM, el pico para el componente de polietileno HMW está en aproximadamente 5,2 LogM, y el mínimo local está en aproximadamente 4,54 LogM. El cromatograma de la FIG. 2 alcanza la línea de base aproximadamente a 2,1 LogM y aproximadamente a 6,9 LogM.

Ejemplos de la invención (A) y (B): Preparación de una película monocapa de 25 micrómetros de espesor del LMDPE bimodal de la invención del IE1 o IE2. Una máquina de línea de película soplada se configura para preparar películas de polietileno con una tolva de alimentación en comunicación fluida con una extrusora en comunicación de calentamiento con un dispositivo de calentamiento calentado a una temperatura de 430 °C. La extrusora está en comunicación fluida con una matriz que tiene un hueco de matriz fijo de 1,778 milímetros (70,00 mil), una relación de soplado de 2,5:1. La altura de la línea de escarcha (FLH) es de  $84 \pm 3$  centímetros ( $33 \pm 1$  pulgadas) desde la matriz. La máquina utiliza una tasa de alimentación de LMDPE bimodal de la invención, y alcanza una tasa de producción de película, de 90,3 kg (199,1 libras) por hora a una temperatura de fusión de  $204^\circ \pm 1^\circ \text{C}$  y una tasa de extrusión de 30,3 revoluciones por minuto (rpm) para dar películas de IE(A) e IE(B), respectivamente. Medir el impacto del dardo, el desgarramiento Elmendorf y las propiedades de tracción en las películas de IE(A) e IE(B). Los resultados se recogen a continuación en la tabla 3.

Ejemplo comparativo (A) (CE(A)): producir una película comparativa del mismo modo que en IE(A) a partir del PEBD de CE1 para obtener una película de CE(A).

Tabla 3: propiedades de las películas de la invención de IE(A) e IE(B).

	Propiedad del polímero medida	IE(A)	IE(B)	CE(A)
55	Impacto del dardo, peso medio del dardo	<40 g	136 g	<40 g
	Desgarro de Elmendorf (CD, gf)	1318	1296	1371
	Desgarro de Elmendorf (MD, gf)	30	90	23
60	Módulo secante (1 %, CD, MPa)	1396	698	772
	Módulo secante (1 %, MD, MPa)	886	570	632
	Módulo secante (2 %, CD, MPa)	1100	572	639
65	Módulo secante (2 %, MD, MPa)	723	477	542

Propiedad del polímero medida	IE(A)	IE(B)	CE(A)
Resistencia a la tracción, CD deformación media en el límite elástico	3,86 %	6,3	5,12 %
Resistencia a la tracción, CD tensión media en el límite elástico (MPa)	30,7	22,5	21,6
Resistencia a la tracción, MD deformación media en el límite elástico	6,4 %	7,2	8,6 %
Resistencia a la tracción, MD tensión media en el límite elástico (MPa)	25,7	18,5	18,5

5  
10  
15  
20

El LMDPE bimodal de la invención puede convertirse en una película y el LMDPE bimodal de la invención y su película tienen al menos una propiedad mejorada como, por ejemplo, al menos una propiedad de procesabilidad mejorada (aumentada) y/o al menos una propiedad de rigidez mejorada (aumentada). La propiedad de procesabilidad mejorada puede ser al menos una de las siguientes: disminución de la presión del barril extrusor, aumento de la sellabilidad (p. ej., sellado en caliente/adherencia en caliente), disminución del valor tan delta y aumento del valor del índice de adelgazamiento por cizallamiento. La propiedad de rigidez mejorada puede ser al menos una de las siguientes: aumento del desgarro de Elmendorf (desgarro CD y/o desgarro MD), aumento de la resistencia a la fusión, y aumento de la resistencia al impacto del dardo. En algunos aspectos, el LMDPE bimodal de la invención no se caracteriza por un empeoramiento de ninguna de las tres, como alternativa de ninguna de las dos, como alternativa de ninguna de las propiedades anteriores. En algunos aspectos, el LMDPE bimodal de la invención no se caracteriza por un empeoramiento de ninguna de las tres, como alternativa de ninguna de las dos, como alternativa de ninguna de las propiedades anteriores.

25

La película de la invención IE(A) está hecha de resina de mayor densidad que la de la película comparativa CE(A), y sin embargo sorprendentemente la película de la invención tiene mayor MD de desgarro. La película de la invención IE(A) también posee un módulo secante significativamente mayor en MD y CD y una mayor resistencia a la tracción que las de la película comparativa CE(A). Aunque la película de la invención IE(B) y la película comparativa CE(A) están hechas de resinas con densidades comparables, sorprendentemente la película de la invención IE(B) tiene una resistencia al impacto del dardo y un MD de desgarro significativamente mayores que los de la película comparativa CE(A).

## REIVINDICACIONES

1. Una composición bimodal de polietileno lineal de densidad media que comprende un componente de polietileno de menor peso molecular (LMW) y un componente de polietileno de mayor peso molecular (HMW), en donde cada uno de los componentes de polietileno LMW y HMW comprende unidades monoméricas derivadas de etileno y unidades comonoméricas derivadas de alfa-olefina (C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>); y en donde la composición bimodal de polietileno lineal de densidad media se **caracteriza por** cada una de las limitaciones (a) a (e): (a) una bimodalidad resuelta que se muestra en un cromatograma de cromatografía de permeación en gel (GPC) de la composición bimodal de polietileno lineal de densidad media, en donde el cromatograma muestra un pico que representa el componente de polietileno HMW, un pico que representa el componente de polietileno LMW y una distribución del peso molecular bimodal **caracterizada por** un mínimo local en un intervalo de Log(peso molecular) ("Log(MW)") de 1,5 a 5,0 entre el pico que representa el componente de polietileno HMW y el pico que representa el componente de polietileno LMW, medido según el método de ensayo de bimodalidad como se describe en el presente documento; (b) una dispersidad de masa molecular ( $M_w/M_n$ ),  $\bar{M}_w$ , de 5 a 30,1, medida según el método de ensayo de cromatografía de permeación en gel (GPC) como se describe en el presente documento; (c) ninguna cantidad medible de ramificación de cadena larga por cada 1000 átomos de carbono ("índice LCB"), medida según el método de ensayo de LCB como se describe en el presente documento; (d) una densidad de 0,930 a 0,950 gramos por centímetro cúbico (g/cm<sup>3</sup>), medida según la norma ASTM D792-13, método B; y (e) una dispersidad de masa molecular ( $M_w/M_n$ ),  $\bar{M}_w$ , de los componentes de polietileno LMW de >2,0 a <3,0, medida según el método de ensayo de GPC como se describe en el presente documento, tras desconvolucionar los componentes de polietileno LMW y HMW de la composición bimodal de polietileno lineal de densidad media según el método de ensayo de desconvolución como se describe en el presente documento.
2. La composición bimodal de polietileno lineal de densidad media de la reivindicación 1 descrita mediante una cualquiera de las limitaciones (i) a (iii): (i) un índice de fusión (190 °C, 2,16 kilogramos (kg), "MI<sub>2</sub>") de 0,1 a 5,0 gramos por cada 10 minutos (g/10 min), medido según el método de ensayo de índice de fusión MI<sub>2</sub> como se describe en el presente documento; (ii) una tan delta (tan δ) de 5 a 35, medida a 190 °C y 0,1000 radianes por segundo (rad/s) según el método de ensayo de tan delta como se describe en el presente documento; (iii) tanto (i) como (ii).
3. La composición bimodal de polietileno lineal de densidad media de la reivindicación 1 descrita mediante una cualquiera de las limitaciones (i) a (iii): (i) un índice de fusión (190 °C, 2,16 kilogramos (kg), "MI<sub>2</sub>") de 0,1 a 5,0 gramos por cada 10 minutos (g/10 min), medido según el método de ensayo de índice de fusión MI<sub>2</sub> como se describe en el presente documento; (ii) una dispersidad de masa molecular ( $M_w/M_n$ ),  $\bar{M}_w$ , de los componentes de polietileno HMW de >2,0 a <3,0, medida según el método de ensayo de GPC como se describe en el presente documento, tras desconvolucionar los componentes de polietileno LMW y HMW de la composición bimodal de polietileno lineal de densidad media según el método de ensayo de desconvolución como se describe en el presente documento; (iii) tanto (i) como (ii).
4. La composición bimodal de polietileno lineal de densidad media de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 descrita mediante una cualquiera de las limitaciones (i) a (vi): (i) un índice de flujo (190 °C, 21,6 kg, "FI<sub>21</sub>") de 4 a 500 g/10min, medido según el método de ensayo de índice de flujo FI<sub>21</sub> como se describe en el presente documento; (ii) una relación de flujo de fusión (190 °C, "MI<sub>21</sub>/MI<sub>2</sub>") de 20,0 a 50,0, calculada según el método de ensayo de relación de flujo de fusión como se describe en el presente documento; (iii) un valor del índice de adelgazamiento por cizalladura de 1,5 a 10, medido según el método de ensayo de índice de adelgazamiento por cizalladura como se describe en el presente documento; (iv) un peso molecular medio en número ( $M_n$ ) de 5000 a 25.000 gramos por mol (g/mol) medido según el método de ensayo de GPC como se describe en el presente documento; (v) tanto (i) como (ii); y (vi) tanto (i) como (iii).
5. La composición bimodal de polietileno lineal de densidad media de la reivindicación 4 es como se describe mediante las limitaciones tanto (i) como (iv).
6. La composición bimodal de polietileno lineal de densidad media de la reivindicación 4 es como se describe mediante las limitaciones tanto (ii) como (iii).
7. La composición bimodal de polietileno lineal de densidad media de la reivindicación 4 es como se describe mediante las limitaciones tanto (ii) como (iv).
8. La composición bimodal de polietileno lineal de densidad media de la reivindicación 4 es como se describe mediante las limitaciones tanto (iii) como (iv).
9. La composición bimodal de polietileno lineal de densidad media de la reivindicación 4 es como se describe por tres cualesquiera de las limitaciones (i) a (iv).

10. La composición bimodal de polietileno lineal de densidad media de la reivindicación 4 es como se describe por cada una de las limitaciones (i) a (iv).
- 5 11. La composición bimodal de polietileno lineal de densidad media de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 descrita mediante una cualquiera de las limitaciones (i) a (iv): (i) las unidades comonoméricas derivadas de alfa-olefina (C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>) se derivan de 1-buteno; (ii) las unidades comonoméricas derivadas de alfa-olefina (C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>) se derivan de 1-hexeno; (iii) las unidades comonoméricas derivadas de alfa-olefina (C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>) se derivan de 1-octeno; y (iv) las unidades comonoméricas derivadas de alfa-olefina (C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>) se derivan de una combinación de dos cualesquiera de 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.
- 10 12. Un artículo fabricado que comprende una forma conformada de la composición bimodal de polietileno lineal de densidad media de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
- 15 13. El artículo fabricado de la reivindicación 12 seleccionado entre: recubrimientos, películas, artículos extruidos y artículos moldeados por inyección.
- 20 14. El artículo fabricado de la reivindicación 12 o 13 seleccionado entre una tubería metálica recubierta, película agrícola, envase para alimentación, bolsas para prendas de vestir, bolsas de la compra, sacos resistentes, laminados industriales, envoltorios de palés y retráctiles, bolsas, cubos, contenedores para congelador, tapas y juguetes.
15. El artículo fabricado de una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14 que comprende una tubería de acero recubierta.

Figura 1

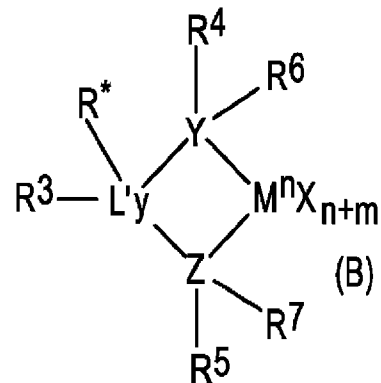
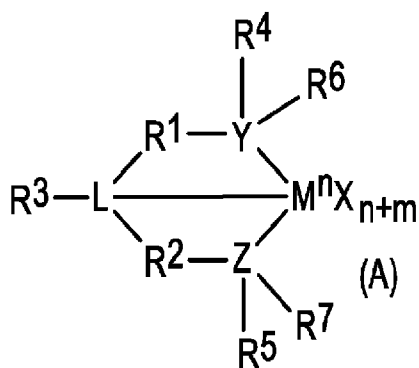
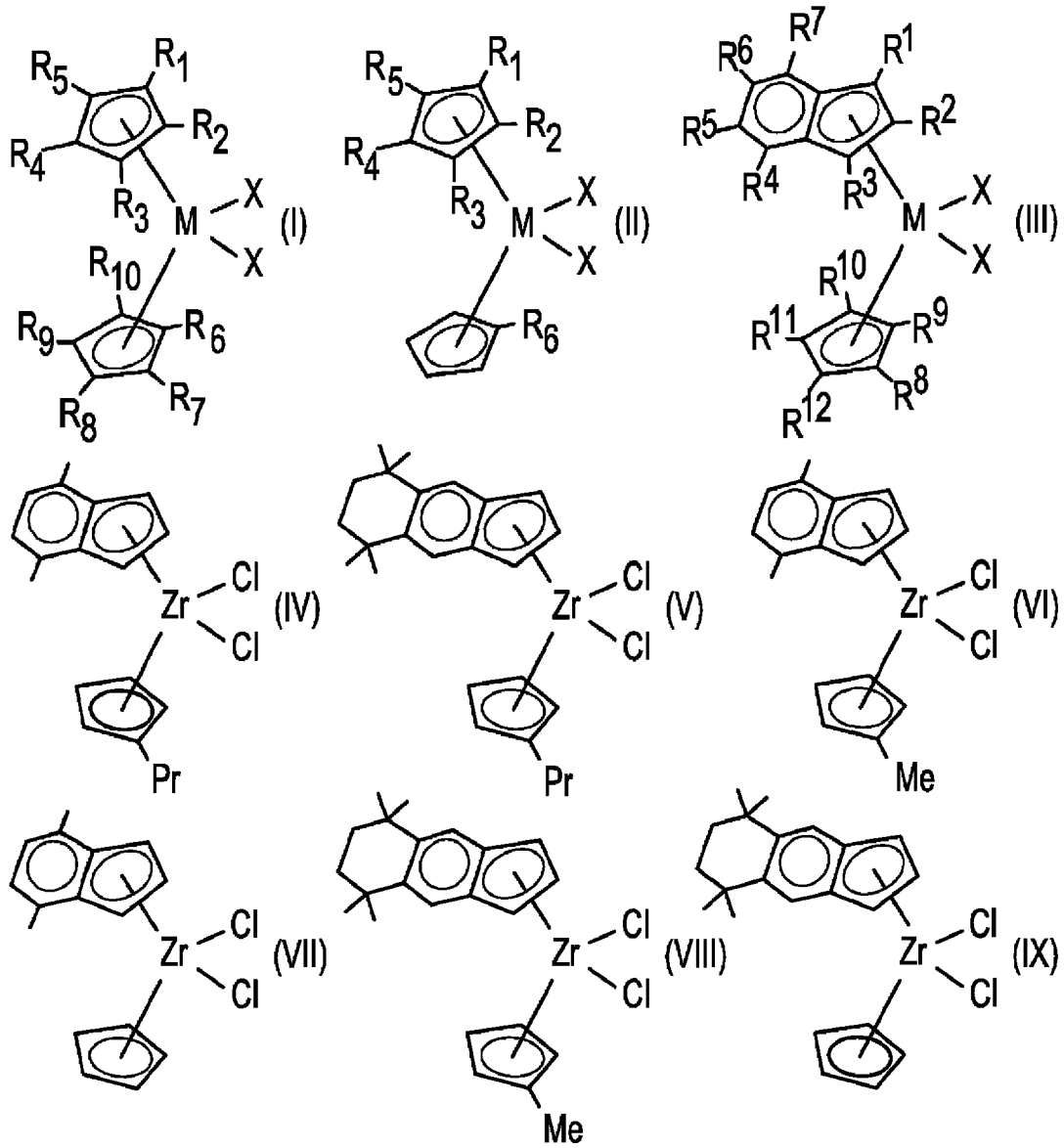


Figura 2

