

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 623 097**

51 Int. Cl.:

C08F 110/02 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.09.2012** **PCT/US2012/053606**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.03.2013** **WO13033689**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.09.2012** **E 12756634 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.03.2017** **EP 2751150**

54 Título: **Composiciones Poliméricas que tienen Propiedades Barrera Mejoradas**

30 Prioridad:

02.09.2011 US 201113224775

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.07.2017

73 Titular/es:

**CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP
(100.0%)
10001 Six Pines Drive
The Woodlands, Texas 77380, US**

72 Inventor/es:

**YANG, QING;
HLAVINKA, MARK L;
ST JEAN, GUYLAINE y
GILL, BROOKE A**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 623 097 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

Composiciones Poliméricas que tienen Propiedades Barrera Mejoradas

Campo de la invención

5 La presente descripción se refiere a composiciones poliméricas, más concretamente a composiciones de polietileno (PE), y artículos hechos a partir de las mismas.

Antecedentes de la invención

10 Las poliolefinas son materiales plásticos útiles para fabricar una amplia variedad de productos valiosos debido a su combinación de rigidez, ductilidad, propiedades barrera, resistencia a la temperatura, propiedades ópticas, disponibilidad, y bajo coste. Uno de los productos más valiosos son las películas plásticas. En particular, el PE es uno de los polímeros de mayor volumen consumido en el mundo. Es un polímero versátil que ofrece un alto rendimiento en relación con otros polímeros y materiales alternativos tales como vidrio, metal o papel. Las películas plásticas tales como las películas de PE se usan principalmente en aplicaciones de envasado, pero también encuentran utilidad en los campos agrícola, médico y de la ingeniería.

15 Las películas de PE se fabrican en diversas calidades que se diferencian generalmente en la densidad del polímero, de tal modo que las películas de PE se pueden designar, por ejemplo, como polietileno de baja densidad (LDPE, por sus siglas en inglés), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE, por sus siglas en inglés), polietileno de media densidad (MDPE, por sus siglas en inglés) y polietileno de alta densidad (HDPE, por sus siglas en inglés), en donde cada intervalo de densidades tiene una combinación única de propiedades que lo hacen adecuado para una aplicación particular.

20 El Documento de Patente WO 96/19527 describe un alimento cubierto con una película que incluye un polímero de etileno, con una densidad de desde 0,935 g/cm³ a 0,965 g/cm³ y una velocidad de transmisión de vapor de agua de hasta 8,37 g-0,0254 mm/m²/24 horas (0,54 g-milésima de pulgada/100 pulgada²/24 horas).

25 A pesar de las muchas características positivas del PE, el producto de película permanece permeable a gases tales como oxígeno o dióxido de carbono y/o humedad (por ejemplo, agua). De este modo, sería deseable desarrollar un producto de película de PE que muestre propiedades barrera mejoradas.

Sumario de la invención

30 En la presente invención se describe un polímero unimodal con un índice en estado fundido de aproximadamente 0,5 g/10 min a aproximadamente 4 g/10 min determinado según la norma ASTM D 1238 condición E a 190°C con un peso de 2.160 g, una densidad de igual a o mayor de aproximadamente 0,945 g/cm³ determinada según las normas ASTM D 1505 y ASTM D 1928, procedimiento C, una distribución de pesos moleculares de desde 2 a 4, y una relación de peso promedio en z a peso molecular promedio en peso (M_z/M_w) de menos de 4, que cuando se conforma en una película de 0,0254 mm (1 milésima de pulgada), muestra una turbidez de menos del 35 % medida según las normas ASTM D 1003 o ASTM E 167, y una velocidad de transmisión de vapor de agua de menos de aproximadamente 8,52 g-0,0254 mm/m² en 24 horas (0,55 g-milésima de pulgada/100 pulgada² en 24 horas) determinada según la norma ASTM F 1249.

35 **Breve descripción de los dibujos**

La figura 1 es una representación gráfica de los perfiles de distribución de pesos moleculares para las muestras del Ejemplo 1.

La Figura 2 es un gráfico de la viscosidad dinámica en estado fundido como una función de la frecuencia para las muestras del Ejemplo 1.

40 **Descripción detallada de la invención**

En la presente invención se describen polímeros, composiciones poliméricas, artículos poliméricos, y los métodos de fabricación de los mismos. Los polímeros y/o composiciones poliméricas de la presente descripción pueden comprender polietileno. Los polímeros y/o las composiciones poliméricas descritas en la presente invención pueden comprender una mezcla de componentes de polímero y dar lugar a un polímero y/o composición polimérica que inesperadamente muestra propiedades barrera mejoradas en comparación con una composición polimérica similar preparada bajo condiciones diferentes.

50 En una realización, un polímero de la presente descripción se produce por cualquier método de polimerización de olefinas, usando diversos tipos de reactores de polimerización. Como se usa en la presente invención, "reactor de polimerización" "incluye cualquier reactor capaz de polimerizar monómeros de olefinas para producir homopolímeros y/o copolímeros. Homopolímeros y/o copolímeros producidos en el reactor se pueden denominar como resina y/o polímeros. Los diversos tipos de reactores incluyen, pero no se limitan a aquellos a los que se puede hacer referencia como reactor por lotes, reactor en suspensión, reactor en fase gaseosa, reactor en disolución, reactor a alta presión, reactor tubular, reactor de autoclave, u otro reactor y/o reactores. Los reactores en fase gaseosa pueden comprender

reactores de lecho fluidizado o reactores de fases horizontales. Los reactores en suspensión pueden comprender bucles verticales y/u horizontales. Los reactores a alta presión pueden comprender reactores de autoclave y/o tubulares. Los tipos de reactor pueden incluir procesos por lotes y/o continuos. Los procesos continuos pueden usar descarga o transferencia intermitente y/o continua de producto. Los procesos también pueden incluir el reciclado directo parcial o total de monómero sin reaccionar, comonómero sin reaccionar, catalizador y/o cocatalizadores, diluyentes, y/u otros materiales del proceso de polimerización.

Los sistemas de reactores de polimerización de la presente descripción pueden comprender un tipo de reactor en un sistema o reactores múltiples del mismo o diferente tipo, operados en cualquier configuración adecuada. La producción de polímeros en reactores múltiples puede incluir varias etapas en al menos dos reactores de polimerización independientes interconectados por un sistema de transferencia que hace posible transferir los polímeros que resultan del primer reactor de polimerización hasta el segundo reactor. Alternativamente, la polimerización en reactores múltiples puede incluir la transferencia, ya sea manual o automática, del polímero desde un reactor al siguiente reactor o reactores para una polimerización adicional. Alternativamente, la polimerización en etapas múltiples o en fases múltiples puede tener lugar en un único reactor, en donde las condiciones se cambian de tal manera que tiene lugar una reacción de polimerización diferente.

Las deseadas condiciones de polimerización en uno de los reactores pueden ser las mismas o diferentes de las condiciones operativas de cualesquiera otros reactores implicados en el proceso global de producción del polímero de la presente descripción. Los sistemas de reactores múltiples pueden incluir cualquier combinación que incluye, pero no se limita a, reactores múltiples de bucle, reactores múltiples en fase gaseosa, una combinación de reactores de bucle y en fase gaseosa, reactores múltiples a alta presión o una combinación de reactores a alta presión con reactores de bucle y/o en fase gaseosa. Los reactores múltiples pueden funcionar en serie o en paralelo. En una realización, se puede emplear cualquier disposición y/o cualquier combinación de reactores para producir el polímero de la presente descripción.

Según una realización, el sistema reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor en suspensión de bucle. Tales reactores son conocidos en la técnica, y pueden comprender bucles verticales u horizontales. Se puede alimentar continuamente monómero, diluyente, sistema de catalizador, y opcionalmente cualquier comonómero a un reactor en suspensión de bucle, donde se produce la polimerización. Generalmente, los procesos continuos pueden comprender la introducción continua de un monómero, un catalizador, y/o un diluyente en un reactor de polimerización, y la retirada continua desde este reactor de una suspensión que comprende partículas de polímero y el diluyente. El efluente del reactor se puede evaporar súbitamente para retirar los líquidos que comprenden el diluyente del polímero sólido, monómero y/o comonómero. Se pueden usar diversas tecnologías para esta etapa de separación, que incluyen pero no se limitan a, evaporación súbita, que puede incluir cualquier combinación de adición de calor y reducción de presión; separación por acción ciclónica en un ciclón o bien un hidrociclón; separación por centrifugación; u otro método apropiado de separación.

En los Documentos de Patentes de los EE.UU. de Números 3.248.179, 4.501.885, 5.565.175, 5.575.979, 6.239.235, 6.262.191 y 6.833.415 se describen procesos de polimerización en suspensión típicos (también conocidos como procesos de formación de partículas).

Diluyentes adecuados usados en la polimerización en suspensión incluyen, pero no se limitan a, monómero que se polimeriza e hidrocarburos que son líquidos bajo las condiciones de reacción. Ejemplos de diluyentes adecuados incluyen, pero no se limitan a, hidrocarburos tales como propano, ciclohexano, isobutano, n-butano, n-pentano, isopentano, neopentano, y n-hexano. Algunas reacciones de polimerización en bucle pueden ocurrir bajo condiciones en masa donde no se usa diluyente. Un ejemplo es la polimerización de monómero de propileno como se describe en el Documento de Patente de los EE.UU. de Número 5.455.314.

Según otra realización adicional, el reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor en fase gaseosa. Dichos sistemas pueden emplear una corriente de reciclado continua que contiene uno o más monómeros reciclados continuamente a través de un lecho fluidizado en presencia del catalizador bajo condiciones de polimerización. Se puede extraer una corriente de reciclado del lecho fluidizado y ser vuelta a reciclar al reactor. Simultáneamente, se puede extraer polímero producto del reactor y se puede añadir monómero nuevo o fresco para reemplazar al monómero polimerizado. Tales reactores en fase gaseosa pueden comprender un proceso para la polimerización en fase gaseosa de etapas múltiples de olefinas, en el que las olefinas se polimerizan en la fase gaseosa en al menos dos zonas independientes de polimerización en fase gaseosa mientras se alimenta un polímero que contiene catalizador formado en una primera zona de polimerización a una segunda zona de polimerización. En los Documentos de Patente de los EE.UU. de Números 4.588.790, 5.352.749 y 5.436.304 se describe un tipo de reactor en fase gaseosa.

Según otra realización adicional, un reactor de polimerización a alta presión puede comprender un reactor tubular o un reactor autoclave. Los reactores tubulares pueden tener varias zonas donde se añaden monómero fresco, iniciadores, o catalizadores. El monómero se puede suspender en una corriente gaseosa inerte e introducir en una zona del reactor. Iniciadores, catalizadores, y/o componentes catalíticos se pueden suspender en una corriente gaseosa e introducir en otra zona del reactor. Las corrientes gaseosas se pueden entremezclar para la polimerización. Se pueden emplear calor y presión apropiadamente para obtener condiciones de reacción de polimerización óptimas.

Según otra realización adicional, el reactor de polimerización puede comprender un reactor de polimerización en disolución en donde el monómero se pone en contacto con la composición del catalizador mediante agitación adecuada u otros medios. Se puede emplear un vehículo que comprende un diluyente orgánico o exceso de monómero. Si se desea, el monómero se puede llevar en fase vapor a su puesta en contacto con el producto de reacción catalítica, en presencia o ausencia de un material líquido. La zona de polimerización se mantiene a temperaturas y presiones que darán como resultado la formación de una disolución del polímero en un medio de reacción. Se puede emplear agitación para obtener mejor control de la temperatura y para mantener mezclas de polimerización uniformes en toda la zona de polimerización. Se usan medios adecuados para disipar el calor exotérmico de la polimerización.

Reactores de polimerización adecuados para la presente descripción pueden comprender además cualquier combinación de al menos un sistema de alimentación de materia prima, al menos un sistema de alimentación para el catalizador o componentes de catalizador y/o al menos un sistema de recuperación del polímero. Sistemas de reactores adecuados para la presente invención pueden comprender además sistemas para la purificación de materia prima, almacenamiento y preparación del catalizador, extrusión, enfriamiento del reactor, recuperación del polímero, fraccionamiento, reciclado, almacenamiento, descarga, análisis de laboratorio y control de proceso.

Las condiciones que se controlan para la eficiencia de la polimerización y para proporcionar las propiedades del polímero incluyen, pero no se limitan a temperatura, presión, tipo y cantidad de catalizador o cocatalizador, y las concentraciones de los diversos reactivos. La temperatura de polimerización puede afectar a la productividad del catalizador, el peso molecular del polímero y la distribución de los pesos moleculares. Temperaturas de polimerización adecuadas pueden ser cualquier temperatura por debajo de la temperatura de despolimerización, según la Ecuación de Energía Libre de Gibbs. Típicamente esta incluye de 60°C a aproximadamente 280°C, por ejemplo, y/o de 70°C a 110°C, dependiendo del tipo de reactor de polimerización y/o del proceso de polimerización.

Las presiones adecuadas variarán también según el reactor y proceso de polimerización. La presión para la polimerización en fase líquida en un reactor de bucle es típicamente menor de 6,9 MPa (1.000 psig). La presión para 3ª polimerización en fase gaseosa está generalmente en aproximadamente 1,4-3,4 MPa (200-500 psig). La polimerización a alta presión en reactores tubulares o reactores autoclave generalmente se realiza a aproximadamente 138 a 517 MPa (20.000 a 75.000 psig). Los reactores de polimerización también se pueden operar en una región supercrítica que tiene lugar a temperaturas y presiones generalmente más altas. El funcionamiento por encima del punto crítico de un diagrama de presión/temperatura (fase supercrítica) puede ofrecer ventajas.

Se puede controlar la concentración de los diversos reactivos para producir polímeros con ciertas propiedades físicas y mecánicas. El producto de uso final propuesto que se formará por el polímero y el método de conformado de ese producto se pueden variar para determinar las propiedades deseadas del producto final. Las propiedades mecánicas incluyen, pero no se limitan a resistencia a la tracción, módulo de flexión, resistencia al impacto, fluencia, pruebas de relajación de la tensión y de dureza. Las propiedades físicas incluyen, pero no se limitan a densidad, peso molecular, distribución de pesos moleculares, temperatura de fusión, temperatura de transición vítrea, temperatura de cristalización en estado fundido, densidad, estereorregularidad, resistencia al crecimiento de grietas, ramificación de cadena corta, ramificación de cadena larga y medidas reológicas.

Las concentraciones de monómero, comonomero, hidrógeno, cocatalizador, modificadores, y donadores de electrones son generalmente importantes en la producción de estas propiedades específicas del polímero. Se puede usar comonomero para controlar la densidad del producto. Se puede usar hidrógeno para controlar el peso molecular del producto. Se pueden usar cocatalizadores para alquilar, depurar venenos y/o controlar el peso molecular. La concentración de los venenos se puede minimizar, ya que los venenos pueden afectar a las reacciones y/o afectar de otra manera a las propiedades del producto polímero. Se pueden usar modificadores para controlar las propiedades del producto y los donadores de electrones pueden afectar a la estereorregularidad.

En una realización, un método para preparar un polímero comprende poner en contacto una olefina y/o un monómero de alfa-olefina con un sistema de catalizador en condiciones adecuadas para la formación de un polímero del tipo descrito en la presente invención. En una realización, una composición de catalizador para la producción de un polímero del tipo descrito en la presente invención puede comprender un único compuesto de metaloceno; un soporte activador, y un compuesto de organoaluminio. En la presente invención, el término "metaloceno" describe un compuesto que comprende al menos un resto del tipo η^3 a η^5 -cicloalcadienilo, en donde los restos η^3 a η^5 -cicloalcadienilo incluyen ligandos de ciclopentadienilo, ligandos de indenilo y ligandos de fluorenilo, y similares, incluyendo los derivados parcialmente saturados o sustituidos o análogos de cualquiera de estos. Sustituyentes posibles de estos ligandos incluyen hidrógeno, por lo tanto la descripción "derivados sustituidos de los mismos" en esta invención comprende ligandos parcialmente saturados tales como tetrahidroindenilo, tetrahydrofluorenilo, octahydrofluorenilo, indenilo parcialmente saturado, fluorenilo parcialmente saturado, indenilo saturado parcialmente sustituido, fluorenilo saturado parcialmente sustituido y similares.

En una realización, el metaloceno comprende un compuesto ansa-metaloceno puenteado herméticamente que comprende un resto que contiene olefina unido a un ligando de tipo ciclopentadienilo y al menos un grupo arilo unido al átomo puente del ligando puente. Como se usan en la presente invención, el término ansa-metaloceno o puenteado se refiere simplemente a un compuesto de metaloceno en el que los dos ligandos de tipo η^5 -cicloalcadienilo en la molécula están unidos por un resto puente. Los ansa-metalocenos útiles están típicamente "puenteados herméticamente", lo que

significa que los dos ligandos de tipo η^5 -cicloalcadienilo están conectados por un grupo puente en donde el enlace más corto del resto puente entre los ligandos de tipo η^5 -cicloalcadienilo es un solo átomo. Por lo tanto, la longitud del puente o de la cadena entre los dos ligandos de tipo η^5 -cicloalcadienilo es un átomo, aunque este átomo puente está sustituido. Por lo tanto, los metallocenos de esta descripción son compuestos de tipo bis(η^5 -cicloalcadienilo) puenteados, en donde las porciones de η^5 -cicloalcadienilo incluyen ligandos de ciclopentadienilo sustituido, ligandos de indenilo sustituido, ligandos de fluorenilo sustituido, y similares, en donde un sustituyente en estos ligandos de tipo ciclopentadienilo es un grupo puente con la fórmula ER^1R^2 , en donde E es un átomo de carbono, un átomo de silicio, un átomo de germanio o un átomo de estaño, y en donde E está unido a ambos ligandos de tipo ciclopentadienilo. En este aspecto, R^1 y R^2 se pueden seleccionar independientemente de un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales con hasta 12 átomos de carbono o hidrógeno. Un compuesto de metalloceno adecuado para su uso en la presente descripción puede mostrar una respuesta de hidrógeno positivo. En la presente invención, una respuesta de hidrógeno positivo se refiere a una disminución del peso molecular. Ejemplos de compuestos de metalloceno adecuados para su uso en la presente descripción se describen con más detalle en los Documentos de Patente de los Estados Unidos de Números 7.064.225; 7.226.886 y 7.517.939. En un aspecto, el activador-soporte comprende un óxido sólido tratado químicamente. Alternativamente, el activador-soporte puede comprender un mineral de arcilla, una arcilla intercalada, una arcilla exfoliada, una arcilla exfoliada gelificada en otra matriz de óxido, un mineral de silicato laminar, un mineral de silicato no laminar, un mineral de aluminosilicato laminar, un mineral de aluminosilicato no laminar o cualquier combinación de los mismos.

Generalmente, los óxidos sólidos tratados químicamente muestran una acidez mejorada en comparación con el correspondiente compuesto de óxido sólido no tratado. El óxido sólido tratado químicamente también funciona como un activador de catalizador en comparación con el correspondiente óxido sólido no tratado. Aunque el óxido sólido tratado químicamente activa al(a los) metalloceno(s) en ausencia de cocatalizadores, no es necesario eliminar los cocatalizadores de la composición del catalizador. La función de activación del activador-soporte es evidente en la actividad mejorada de la composición del catalizador en su conjunto, en comparación con una composición de catalizador que contiene el correspondiente óxido sólido no tratado. Sin embargo, se cree que el óxido sólido tratado químicamente puede funcionar como un activador, incluso en ausencia de un compuesto de organoaluminio, aluminoxanos, compuestos de organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes, y similares.

El óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones. Aunque no se pretende estar ligado por la siguiente declaración, se cree que el tratamiento del óxido sólido con un componente aceptor de electrones aumenta o mejora la acidez del óxido. Por lo tanto, o bien el activador-soporte exhibe una acidez de Lewis o de Brønsted que es típicamente mayor que la fuerza de acidez de Lewis o Brønsted del óxido sólido no tratado, o el activador-soporte tiene un mayor número de sitios ácidos que el óxido sólido no tratado, o ambos. Un método para cuantificar la acidez de los materiales de óxido sólido tratado químicamente y no tratado es mediante la comparación de las actividades de polimerización de los óxidos tratados y no tratados bajo reacciones catalizadas por ácidos.

Óxidos sólidos tratados químicamente de esta descripción se forman generalmente a partir de un óxido sólido inorgánico que exhibe comportamiento ácido de Lewis o ácido de Brønsted y tiene una porosidad relativamente alta. El óxido sólido se trata químicamente con un componente aceptor de electrones, típicamente un anión aceptor de electrones, para formar un activador-soporte.

Según un aspecto de la presente descripción, el óxido sólido usado para preparar el óxido sólido tratado químicamente tiene un volumen de poros mayor de aproximadamente 0,1 cc/g. Según otro aspecto de la presente descripción, el óxido sólido tiene un volumen de poros mayor de aproximadamente 0,5 cc/g. Según otro aspecto adicional de la presente descripción, el óxido sólido tiene un volumen de poros mayor de aproximadamente 1,0 cc/g.

En otro aspecto, el óxido sólido tiene un área superficial de desde 100 m²/g a 1.000 m²/g. En otro aspecto adicional, el óxido sólido tiene un área superficial de desde 200 m²/g a 800 m²/g. En otro aspecto adicional de la presente descripción, el óxido sólido tiene un área superficial de desde 250 m²/g a 600 m²/g.

El óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido inorgánico sólido que comprende oxígeno y uno o más elementos seleccionados del Grupo 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, o 15 de la tabla periódica, o que comprende oxígeno y uno o más elementos seleccionados de los elementos lantánidos o actínidos (Ver: Hawley's Condensed Chemical Dictionary, 11^a Edición, John Wiley & Sons, 1995; Cotton, F. A., Wilkinson, G., Murillo, C. A., y Bochmann, M., Advanced Inorganic Chemistry, 6^a Edición, Wiley-Interscience, 1999). Por ejemplo, el óxido inorgánico puede comprender oxígeno y un elemento, o elementos, seleccionado de entre Al, B, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, La, Mn, Mo, Ni, Sb, Si, Sn, Sr, Th, Ti, V, W, P, y, Zn, y Zr.

Ejemplos adecuados de materiales de óxido sólido o compuestos que se pueden usar para formar el óxido sólido tratado químicamente incluyen, pero no se limitan a, Al₂O₃, B₂O₃, BeO, Bi₂O₃, CdO, Co₃O₄, Cr₂O₃, CuO, Fe₂O₃, Ga₂O₃, La₂O₃, Mn₂O₃, MoO₃, NiO, P₂O₅, Sb₂O₅, SiO₂, SnO₂, SrO, ThO₂, TiO₂, V₂O₅, WO₃, Y₂O₃, ZnO, ZrO₂, y similares, incluyendo óxidos mixtos de los mismos, y combinaciones de los mismos. Por ejemplo, el óxido sólido puede comprender sílice, alúmina, sílice-alúmina, alúmina revestida de sílice, fosfato de aluminio, aluminofosfato, heteropolitungstato, titania, circonia, magnesia, boria, óxido de cinc, óxidos mixtos de los mismos, o cualquier combinación de los mismos.

El óxido sólido de esta descripción abarca materiales de óxido tales como alúmina, compuestos de "óxidos mixtos" de los mismos tales como sílice-alúmina, y combinaciones y mezclas de los mismos. Los compuestos de "óxidos mixtos" tales como sílice-alúmina pueden ser fases químicas simples o múltiples con más de un metal combinado con oxígeno para formar un compuesto de óxido sólido. Ejemplos de óxidos mixtos que se pueden usar en el activador-soporte de la presente descripción incluyen, pero no se limitan a, sílice-alúmina, sílice-titania, sílice-circonia, zeolitas, diversos minerales de arcilla, alúmina-titania, alúmina-circonia, cinc-aluminato, alúmina-boria, sílice-boria, aluminofosfato-sílice, titania-circonia, y similares. El óxido sólido de esta descripción también abarca materiales de óxidos tales como alúmina revestida de sílice, tal como se describe en el Documento de Patente de los Estados Unidos de Número 7.884.163.

El componente aceptor de electrones usado para tratar el óxido sólido puede ser cualquier componente que aumente la acidez de Lewis o Brønsted del óxido sólido en el tratamiento (en comparación con el óxido sólido que no se trata con al menos un anión aceptor de electrones). Según un aspecto de la presente descripción, el componente aceptor de electrones es un anión aceptor de electrones derivado de una sal, un ácido, u otro compuesto, tal como un compuesto orgánico volátil, que sirve como una fuente o precursor para ese anión. Ejemplos de aniones aceptores de electrones incluyen, pero no se limitan a, sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorocirconato, fluorotitanato, fosfo-tungstato, y similares, incluidas las mezclas y combinaciones de los mismos. Además, en la presente descripción también se pueden emplear otros compuestos iónicos o no iónicos que sirven como fuentes de estos aniones aceptores de electrones. Se contempla que el anión aceptor de electrones pueda ser, o pueda comprender, fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, triflato, bisulfato, o sulfato, y similares, o cualquier combinación de los mismos, en algunos aspectos de esta descripción. En otros aspectos, el anión aceptor de electrones puede comprender sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorocirconato, fluorotitanato, y similares, o cualquier combinación de los mismos.

Así, por ejemplo, el activador-soporte (por ejemplo, óxido sólido tratado químicamente) usado en las composiciones de catalizador puede ser, o puede comprender, alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina bromada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-circonia sulfatada, sílice-circonia clorada, sílice-circonia bromada, sílice-circonia sulfatada, sílice-titania fluorada, alúmina revestida de sílice fluorada, alúmina revestida de sílice sulfatada, alúmina revestida de sílice fosfatada, y similares, o combinaciones de los mismos. En un aspecto, el activador-soporte puede ser, o puede comprender, alúmina fluorada, alúmina sulfatada, sílice fluorada-alúmina, sílice sulfatada-alúmina, alúmina-revestida de sílice fluorada, alúmina revestida de sílice sulfatada, alúmina revestida de sílice fosfatada, y similares, o cualquier combinación de los mismos. En otro aspecto, el activador-soporte comprende alúmina fluorada; alternatively, comprende alúmina clorada; alternatively, comprende alúmina sulfatada; alternatively, comprende sílice-alúmina fluorada alternatively, comprende sílice-alúmina sulfatada; alternatively, comprende sílice-circonia fluorada; alternatively, comprende sílice-circonia clorada o, alternatively, comprende alúmina revestida de sílice fluorada.

Cuando el componente aceptor de electrones comprende una sal de un anión aceptor de electrones, el contraión o catión de la sal se puede seleccionar de cualquier catión que permita a la sal revertir o descomponer de nuevo al ácido durante la calcinación. Los factores que determinan la idoneidad de la sal particular para que sirva como una fuente para el anión aceptor de electrones incluyen, pero no se limitan a, la solubilidad de la sal en el disolvente deseado, la falta de reactividad adversa del catión, efectos de emparejamiento de iones entre el catión y el anión, propiedades higroscópicas impartidas a la sal por el catión, y similares, y la estabilidad térmica del anión. Ejemplos de cationes adecuados en la sal del anión aceptor de electrones incluyen, pero no se limitan a, amonio, trietilquilo de amonio, tetraetilquilo de amonio, tetraetilquilo de fosfonio, H^+ , $[H(OEt)_2]^+$, y similares.

Además, se pueden usar combinaciones de uno o más aniones aceptores de electrones diferentes, en proporciones variables, para adaptar la acidez específica del activador-soporte al nivel deseado. Las combinaciones de componentes aceptores de electrones se pueden poner en contacto con el material de óxido de forma simultánea o de forma individual, y en cualquier orden que proporcione la acidez deseada al óxido sólido tratado químicamente. Por ejemplo, un aspecto de esta descripción está empleando dos o más compuestos de fuentes de aniones aceptores de electrones en dos o más etapas de contacto separadas.

Por lo tanto, un ejemplo de tal proceso por el cual se prepara un óxido sólido tratado químicamente es el siguiente: un óxido sólido seleccionado, o combinación de óxidos sólidos, se pone en contacto con un primer compuesto fuente de anión aceptor de electrones para formar una primera mezcla; se calcina esta primera mezcla y luego se pone en contacto con un segundo compuesto fuente de anión aceptor de electrones, formando una segunda mezcla; se calcina luego la segunda mezcla para formar un óxido sólido tratado. En tal proceso, el primer y segundo compuesto fuente de anión aceptor de electrones pueden ser o bien los mismos o diferentes compuestos.

Según otro aspecto de la presente descripción, el óxido sólido tratado químicamente comprende un material de óxido sólido inorgánico, un material de óxido mixto, o una combinación de materiales de óxido inorgánico, que está tratado químicamente con un componente aceptor de electrones, y, opcionalmente, se trata con una fuente de metal, que incluye sales de metales, iones metálicos, u otros compuestos que contienen metal. Ejemplos no limitativos de metal o de ión de metal incluyen cinc, níquel, vanadio, titanio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno, circonio, y similares, o combinaciones de los mismos. Ejemplos de óxidos sólidos tratados químicamente que contienen un metal o un ion de metal incluyen, pero no se limitan a, alúmina clorada impregnada con cinc, alúmina fluorada impregnada con

titanio, alúmina fluorada impregnada con cinc, sílice clorada-alúmina impregnada con cinc, sílice fluorada-alúmina impregnada con cinc, alúmina sulfatada impregnada con cinc, aluminato de cinc clorado, aluminato de cinc fluorado, aluminato de cinc sulfatado, alúmina revestida con sílice tratada con ácido hexafluorotitanico, alúmina revestida con sílice tratada con cinc y luego fluorada, y similares, o cualquier combinación de los mismos.

- 5 Se puede usar cualquier método de impregnación del material de óxido sólido con un metal. El método por el cual el óxido se pone en contacto con una fuente de metal, típicamente una sal o compuesto que contiene metal, puede incluir, pero no se limita a, gelificación, cogelificación, impregnación de un compuesto sobre otro, y similares. Si se desea, se añade el compuesto que contiene metal o se impregna en el óxido sólido en forma de disolución, y posteriormente se convierte en el metal soportado bajo calcinación. Por consiguiente, el óxido inorgánico sólido puede comprender además un metal seleccionado de cinc, titanio, níquel, vanadio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno, y similar, o combinaciones de estos metales. Por ejemplo, el cinc se usa a menudo para impregnar el óxido sólido ya que puede proporcionar una actividad de catalizador mejorada a un bajo costo.

- 10 El óxido sólido se puede tratar con sales de metal o compuestos que contienen metal antes, después o al mismo tiempo que se trata el óxido sólido con el anión aceptor de electrones. Después de cualquier método de puesta en contacto, típicamente se calcina la mezcla de contacto del compuesto sólido, el anión aceptor de electrones, y el ión metálico. Alternativamente, se ponen en contacto y calcinan simultáneamente un material de óxido sólido, una fuente de aniones aceptores de electrones, y la sal de metal o compuesto que contiene metal.

- 15 Se usan varios procesos para formar el óxido sólido tratado químicamente útil en la presente descripción. El óxido sólido tratado químicamente puede comprender el producto de la puesta en contacto de uno o más óxidos sólidos con una o más fuentes de anión aceptor de electrones. No se requiere que el óxido sólido se calcine antes de ponerlo en contacto con la fuente de anión aceptor de electrones. El producto de contacto típicamente se calcina durante o después de que el óxido sólido se pone en contacto con la fuente de anión aceptor de electrones. El óxido sólido puede ser calcinado o sin calcinar. Se han reportado varios procesos para preparar activador-soportes de óxido sólido que se pueden emplear en esta descripción. Por ejemplo, tales métodos se describen en los Documentos de Patente de los Estados Unidos de Números 6.107.230; 6.165.929 6.294.494 6.300.271 6.316.553 6.355.594; 6.376.415 6.388.017 6.391.816 6.395.666 6.524.987 6.548.441 6.548.442 6.576.583 6.613.712; 6.632.894 6.667.274 y 6.750.302.

- 20 Según un aspecto de la presente descripción, el material de óxido sólido se trata químicamente poniéndolo en contacto con un componente aceptor de electrones, típicamente una fuente de anión aceptor de electrones. Además, el material de óxido sólido, opcionalmente, se trata químicamente con un ion de metal, y luego se calcina para formar un óxido sólido tratado químicamente que contiene metal o está impregnado con metal. Según otro aspecto de la presente descripción, el material de óxido sólido y la fuente de anión aceptor de electrones se ponen en contacto y se calcinan simultáneamente.

- 25 El método por el que el óxido se pone en contacto con el componente aceptor de electrones, típicamente una sal o un ácido de un anión aceptor de electrones, puede incluir, pero no se limita a, gelificación, cogelificación, impregnación de un compuesto en otro, y similares. Por lo tanto, después de cualquier método de contacto, se calcina la mezcla de contacto del óxido sólido, el anión aceptor de electrones, y el ion de metal opcional.

Por lo tanto, se puede producir el activador-soporte de óxido sólido (concretamente, óxido sólido tratado químicamente) mediante un proceso que comprende:

- 30 1) poner en contacto un óxido sólido (u óxidos sólidos) con un compuesto (o compuestos) fuente de anión aceptor de electrones, formando una primera mezcla; y
- 2) calcinar la primera mezcla, formando el activador-soporte de óxido sólido.

Según otro aspecto de la presente invención, se produce el activador-soporte de óxido sólido (óxido sólido tratado químicamente) mediante un proceso que comprende:

- 35 1) poner en contacto un óxido sólido (u óxidos sólidos) con un primer compuesto fuente de anión aceptor de electrones, formando una primera mezcla;
- 2) calcinar la primera mezcla, produciendo una primera mezcla calcinada;
- 3) poner en contacto la primera mezcla calcinada con un segundo compuesto fuente de anión aceptor de electrones, formando una segunda mezcla; y
- 4) calcinar la segunda mezcla, formando el activador-soporte de óxido sólido.

- 40 50 Según otro aspecto adicional de la presente invención, se produce o forma el óxido sólido tratado químicamente poniendo en contacto el óxido sólido con el compuesto fuente de anión aceptor de electrones, donde el compuesto de óxido sólido se calcina antes, durante o después de la puesta en contacto con la fuente de anión aceptor de electrones, y donde hay una ausencia sustancial de aluminóxanos, compuestos de organoboro u organoborato y compuestos iónicos ionizantes.

La calcinación del óxido sólido tratado se lleva a cabo generalmente en una atmósfera ambiente, típicamente en una atmósfera ambiente seca, a una temperatura de aproximadamente 200°C a aproximadamente 900°C, y durante un tiempo de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 100 horas. La calcinación se puede llevar a cabo a una temperatura de desde aproximadamente 300°C a aproximadamente 800°C, o alternativamente, a una temperatura de desde aproximadamente 400°C a aproximadamente 700°C. La calcinación se puede llevar a cabo durante aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 50 horas, o durante aproximadamente 1 hora a aproximadamente 15 horas. Así, por ejemplo, la calcinación se puede llevar a cabo durante aproximadamente 1 a aproximadamente 10 horas a una temperatura de desde aproximadamente 350°C a aproximadamente 550°C. Se puede emplear cualquier atmósfera ambiente durante la calcinación. Generalmente, la calcinación se lleva a cabo en una atmósfera oxidante, tal como aire. Alternativamente, se puede usar una atmósfera inerte, tal como nitrógeno o argón, o una atmósfera reductora, tal como hidrógeno o monóxido de carbono.

Según un aspecto de la presente descripción, el material de óxido sólido se trata con una fuente de ion haluro, ion sulfato, o una combinación de aniones, opcionalmente tratados con un ion de metal, y luego se calcina para proporcionar el óxido sólido tratado químicamente en forma de un sólido en partículas. Por ejemplo, el material de óxido sólido se puede tratar con una fuente de sulfato (denominado un "agente de sulfatación"), una fuente de ion cloruro (denominado un "agente de cloración"), una fuente de ion fluoruro (denominado un "agente de fluoración"), o una combinación de los mismos, y se calcina para proporcionar el activador del óxido sólido. Activador-soportes ácidos adecuados incluyen, pero no se limitan a, alúmina bromada, alúmina clorada, alúmina fluorada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-circonia bromada, sílice-circonia clorada, sílice-circonia fluorada, sílice-circonia sulfatada, sílice-titania fluorada, alúmina tratada con ácido hexafluorotitanico, alúmina tratada con ácido hexafluorotitanico revestida de sílice y sílice-alúmina tratada con ácido hexafluorocircónico, sílice-alúmina tratada con ácido trifluoroacético, alúmina-boria fluorada, sílice tratada con ácido tetrafluorobórico, alúmina tratada con ácido tetrafluorobórico, alúmina tratada con ácido hexafluorofosfórico, una arcilla laminar, tal como una montmorillonita laminada, tratada opcionalmente con fluoruro, cloruro, o sulfato; alúmina fosfatada u otros aluminofosfatos opcionalmente tratados con sulfato, fluoruro o cloruro; o cualquier combinación de las anteriores. Además, cualquiera de estos activador-soportes se pueden tratar opcionalmente con un ion de metal.

El óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido sólido fluorado en forma de un sólido en partículas. El óxido sólido fluorado se puede formar poniendo en contacto un óxido sólido con un agente de fluoración. El ion fluoruro se puede añadir al óxido formando una suspensión del óxido en un disolvente adecuado tal como alcohol o agua, que incluye, pero no se limita a, los alcoholes de uno a tres átomos de carbono debido a su volatilidad y baja tensión superficial. Ejemplos de agentes de fluoración adecuados incluyen, pero no se limitan a, ácido fluorhídrico (HF), fluoruro de amonio (NH_4F), bifluoruro de amonio (NH_4HF_2), tetrafluoroborato de amonio (HN_4BF_4), silicofluoruro de amonio (hexafluorosilicato) ($(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$), hexafluorofosfato de amonio (NH_4PF_6), ácido hexafluorotitanico (H_2TiF_6), ácido hexafluorotitanico de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$), ácido hexafluorocircónico (H_2ZrF_6), AlF_3 , NH_4AlF_6 , análogos de los mismos, y combinaciones de los mismos. También se puede emplear ácido triflico y triflato de amonio. Por ejemplo, el bifluoruro de amonio (NH_4HF_2) se puede usar como el agente de fluoración, debido a su facilidad de uso y disponibilidad.

Si se desea, el óxido sólido se trata con un agente de fluoración durante la etapa de calcinación. Se puede usar cualquier agente de fluoración capaz de poner en contacto a fondo el óxido sólido durante la etapa de calcinación. Por ejemplo, además de los agentes de fluoración descritos anteriormente, se pueden usar agentes de fluoración orgánicos volátiles. Ejemplos de agentes de fluoración orgánicos volátiles útiles en este aspecto de la descripción incluyen, pero no se limitan a, freones, perfluorohexano, perfluorobenceno, fluorometano, trifluoroetanol, y similares, y combinaciones de los mismos. Generalmente las temperaturas de calcinación deben ser lo suficientemente altas para descomponer el compuesto y liberar el fluoruro. También se pueden usar fluoruro de hidrógeno gaseoso (HF) o flúor (F_2) como tal con el óxido sólido, si se fluorura mientras se calcina. También se pueden emplear tetrafluoruro de silicio (SiF_4) y compuestos que contienen tetrafluoroborato (BF_4^-). Un método conveniente de poner en contacto el óxido sólido con el agente de fluoración es vaporizar un agente de fluoración en una corriente de gas usada para fluidificar el óxido sólido durante la calcinación.

Del mismo modo, en otro aspecto de esta descripción, el óxido sólido tratado químicamente comprende un óxido sólido clorado en forma de un sólido en partículas. El óxido sólido clorado se forma poniendo en contacto un óxido sólido con un agente de cloración. El ion cloruro se puede agregar al óxido formando una suspensión del óxido en un disolvente adecuado. El óxido sólido se puede tratar con un agente de cloración durante la etapa de calcinación. Se puede usar cualquier agente de cloración capaz de servir como una fuente de cloruro y poniéndolo en contacto íntimamente con el óxido durante la etapa de calcinación, tales como SiCl_4 , SiMe_2Cl , TiCl_4 , BCl_3 , y similares, incluyendo las mezclas de los mismos. Se pueden usar agentes de cloración orgánicos volátiles. Ejemplos de agentes de cloración orgánicos volátiles adecuados incluyen, pero no se limitan a, ciertos freones, perchlorobenceno, clorometano, diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, tricloroetanol, y similares, o cualquier combinación de los mismos. También se pueden usar cloruro de hidrógeno gaseoso o cloro como tal con el óxido sólido durante la calcinación. Un método conveniente de poner en contacto el óxido con el agente de cloración es vaporizar un agente de cloración en una corriente gaseosa usada para fluidificar el óxido sólido durante la calcinación.

La cantidad de iones fluoruro o cloruro presentes antes de calcinar el óxido sólido generalmente es de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 % en peso, donde el porcentaje en peso se basa en el peso del óxido sólido, por ejemplo, sílice-alúmina, antes de la calcinación. Según otro aspecto de esta descripción, la cantidad de iones

fluoruro o cloruro presentes antes de calcinar el óxido sólido es de aproximadamente 1 a aproximadamente 25 % en peso, y según otro aspecto de esta descripción, de aproximadamente 2 a aproximadamente 20 % en peso. Según otro aspecto adicional de esta descripción, la cantidad de iones fluoruro o cloruro presentes antes de calcinar el óxido sólido es de aproximadamente 4 a aproximadamente 10 % en peso. Una vez impregnado con el haluro, el óxido de haluro se puede secar por cualquier método adecuado que incluye, pero no se limita a, filtración por succión seguida de evaporación, secado al vacío, secado por pulverización, y similares, aunque también es posible iniciar la etapa de calcinación inmediatamente sin secar el óxido sólido impregnado.

La sílice-alúmina usada para preparar la sílice-alúmina tratada tiene típicamente un volumen de poros mayor de aproximadamente 0,5 cc/g. Según un aspecto de la presente descripción, el volumen de poros es mayor de aproximadamente 0,8 cc/g, y según otro aspecto de la presente descripción, mayor de aproximadamente 1,0 cc/g. Además, la sílice-alúmina tiene generalmente un área superficial mayor de aproximadamente 100 m²/g. Según otro aspecto de esta descripción, el área superficial es mayor de aproximadamente 250 m²/g. Sin embargo, en otro aspecto, el área superficial es mayor de aproximadamente 350 m²/g.

La sílice-alúmina usada en la presente descripción tiene típicamente un contenido de alúmina de aproximadamente 5 a aproximadamente 95 % en peso. Según un aspecto de esta descripción, el contenido de alúmina de la sílice-alúmina es de aproximadamente 5 a aproximadamente 50 %, o de aproximadamente 8 % a aproximadamente 30 %, en peso de alúmina. En otro aspecto, se pueden emplear compuestos de sílice-alúmina de alto contenido en alúmina, en los que el contenido de alúmina de estos compuestos de sílice-alúmina oscila típicamente de aproximadamente 60 % a aproximadamente 90 %, o de aproximadamente 65 % a aproximadamente 80 %, en peso de alúmina. Según otro aspecto adicional de esta descripción, el componente de óxido sólido comprende alúmina sin sílice, y según otro aspecto de esta descripción, el componente de óxido sólido comprende sílice sin alúmina.

El óxido sólido sulfatado comprende sulfato y un componente de óxido sólido, tal como alúmina o sílice-alúmina, en forma de un sólido en partículas. Opcionalmente, el óxido sulfatado se trata adicionalmente con un ion de metal tal que el óxido sulfatado calcinado comprende un metal. Según un aspecto de la presente descripción, el óxido sólido sulfatado comprende sulfato y alúmina. En algunos casos, la alúmina sulfatada se forma por un proceso en donde la alúmina se trata con una fuente de sulfato, por ejemplo, ácido sulfúrico o una sal de sulfato tal como sulfato de amonio. Este proceso se realiza generalmente mediante la formación de una suspensión de alúmina en un disolvente adecuado, tal como alcohol o agua, en el que se ha añadido la concentración deseada del agente de sulfatación. Disolventes orgánicos adecuados incluyen, pero no se limitan a, los alcoholes de uno a tres átomos de carbono debido a su volatilidad y baja tensión superficial.

Según un aspecto de esta descripción, la cantidad de ion sulfato presente antes de la calcinación es de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 100 partes en peso de ion sulfato a aproximadamente 100 partes en peso del óxido sólido. Según otro aspecto de esta descripción, la cantidad de ion sulfato presente antes de la calcinación es de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 partes en peso de ion sulfato a aproximadamente 100 partes en peso del óxido sólido, y según otro aspecto adicional de esta descripción, de aproximadamente 5 a aproximadamente 30 partes en peso de ion sulfato a aproximadamente 100 partes en peso del óxido sólido. Estas relaciones en peso se basan en el peso del óxido sólido antes de la calcinación. Una vez impregnado con sulfato, el óxido sulfatado se puede secar por cualquier método adecuado que incluye, pero no se limita a, filtración por succión seguida de evaporación, secado al vacío, secado por pulverización, y similares, aunque también es posible iniciar la etapa de calcinación inmediatamente.

Según otro aspecto de la presente descripción, el activador-soporte usado en la preparación de las composiciones de catalizador de esta descripción comprende un soporte-activador de intercambio de iones, que incluye pero no se limita a compuestos o minerales de silicato y de aluminosilicato, ya sea con estructuras laminares o bien con estructuras no laminares, y combinaciones de los mismos. En otro aspecto de esta descripción, se usan aluminosilicatos laminares de intercambio de iones tales como arcillas intercaladas, como activador-soportes. Cuando el activador-soporte ácido comprende un activador-soporte de intercambio de iones, éste se puede tratar opcionalmente con al menos un anión aceptor de electrones tales como los descritos en la presente invención, aunque típicamente el activador-soporte de intercambio de iones no se trata con un anión aceptor de electrones.

Según otro aspecto de la presente descripción, el activador-soporte de esta descripción comprende minerales de arcilla con cationes intercambiables y capas capaces de expandirse. Activador-soportes de mineral de arcilla típicos incluyen, pero no se limitan a, aluminosilicatos laminares de intercambio de iones tales como arcillas intercaladas. Aunque se usa el término "soporte", dicho término no está destinado a interpretarlo como un componente inerte de la composición del catalizador, sino más bien se debe considerar como una parte activa de la composición del catalizador, debido a su asociación íntima con el componente de metaloceno.

Según otro aspecto de la presente descripción, los materiales de arcilla de esta descripción abarcan materiales ya sea en su estado natural o que hayan sido tratados con diversos iones mediante humectación, intercambio de iones o intercalado. Típicamente, el activador-soporte de material de arcilla de esta descripción comprende arcillas que han sido sometidas intercambio de iones con cationes grandes, que incluyen cationes complejos de metales altamente cargados y polinucleares. Sin embargo, el activador-soporte de material de arcilla de esta descripción también incluye

arcillas que han sido tratadas mediante intercambio de iones con sales simples, que incluyen, pero no se limitan a, sales de Al (III), Fe (II), Fe (III) y Zn (II) con ligandos tales como haluro, acetato, sulfato, nitrato, o nitrito.

Según otro aspecto de la presente descripción, el activador-soporte comprende una arcilla intercalada. El término "arcilla intercalada" se usa para referirse a materiales de arcilla que han sido tratadas por intercambio de iones con cationes complejos de metal altamente cargado, típicamente polinucleares. Ejemplos de tales iones incluyen, pero no se limitan a, iones de Keggin que pueden tener cargas tales como 7+, varios polioxometalatos, y otros iones grandes. Así, el término intercalado se refiere a una reacción de intercambio simple en la que los cationes intercambiables de un material de arcilla son reemplazados por iones grandes, altamente cargados, tales como iones de Keggin. A continuación, estos cationes poliméricos se inmovilizan dentro de las capas intermedias de la arcilla y cuando se calcinan se convierten en "intercalados" de óxidos de metal, que soportan efectivamente las capas de arcilla como estructuras tipo columna. Así, una vez que la arcilla se seca y calina para producir los pilares de apoyo entre las capas de arcilla, se mantiene la estructura reticular expandida y se aumenta la porosidad. Los poros resultantes pueden variar en forma y tamaño, en función del material de intercalado y del material de arcilla matriz usado. Ejemplos de intercalado y de arcillas intercaladas se encuentran en: T. J. Pinnavaia, Science 220 (4595), 365-371 (1983); J. M. Thomas, Intercalation Chemistry, (S. Whittington and A. Jacobson, eds.) Capítulo 3, páginas 55-99, Academic Press, Inc., (1972); Documentos de Patente de los EE.UU. de Números 4.452.910; 5.376.611 y 4.060.480.

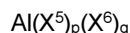
El proceso de intercalado usa minerales de arcilla con cationes intercambiables y capas capaces de expandirse. En la composición del catalizador de la presente descripción se puede usar cualquier arcilla intercalada que pueda mejorar la polimerización de las olefinas. Por lo tanto, minerales de arcilla adecuados para el intercalado incluyen, pero no se limitan a, alófanos; esmectitas, tanto dioctaédricas (Al) como trioctaédricas (Mg) y derivados de las mismas tales como montmorillonitas (bentonitas), nontronitas, hectoritas o laponitas; haloisitas; vermiculitas; micas; fluoromicas; cloritas y arcillas de lámina mixta; arcillas fibrosas que incluyen, pero no se limitan a, sepiolitas, atapulgitas y paligorskitas; una arcilla de serpentina; illita; laponita; saponita y cualquier combinación de las mismas. En un aspecto, el activador-soporte de arcilla intercalada comprende bentonita o montmorillonita. El componente principal de la bentonita es montmorillonita.

Si se desea, la arcilla intercalada se puede tratar previamente. Por ejemplo, una bentonita intercalada se trata previamente por secado a aproximadamente 300°C bajo una atmósfera inerte, típicamente nitrógeno seco, durante aproximadamente 3 horas, antes de ser añadida al reactor de polimerización. Aunque en la presente invención se describe un tratamiento previo ejemplar, se debe entender que el precalentamiento se puede llevar a cabo a muchas otras temperaturas y tiempos, lo que incluye cualquier combinación de etapas de temperatura y de tiempo, todas las cuales están abarcadas por la presente descripción.

El activador-soporte usado para preparar las composiciones de catalizador de la presente descripción se puede combinar con otros materiales soporte inorgánicos, que incluyen, pero no se limitan a, zeolitas, óxidos inorgánicos, óxidos inorgánicos fosfatados, y similares. En un aspecto, materiales de soporte típicos que se usan incluyen, pero no se limitan a, sílice, sílice-alúmina, alúmina, titanía, circonía, magnesita, boria, toria, aluminofosfato, fosfato de aluminio, sílice-titanía, sílice coprecipitada/titanía, mezclas de los mismos, o cualquier combinación de los mismos.

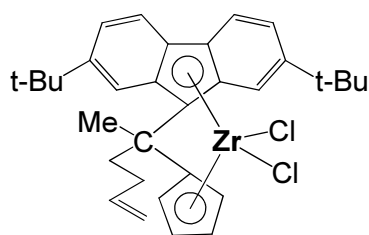
El proceso de fabricación de estos activador-soportes puede incluir precipitación, coprecipitación, impregnación, gelificación, gelificación de poros, calcinación (de hasta 900°C), secado por pulverización, secado por destilación súbita, secado y calcinación rotatoria, molienda, tamizado, y operaciones similares.

En una realización, un compuesto de organoaluminio adecuado para su uso en la presente descripción comprende un compuesto de alquilaluminio. Por ejemplo, el compuesto de organoaluminio puede comprender un compuesto de trialquilaluminio, que tiene la fórmula general AlR_3 . Ejemplos no limitativos de compuestos de trialquilaluminio adecuados para su uso en la presente descripción incluyen triisobutilaluminio (TiBA o TiBAI); tri-n-butilaluminio (TNBA); tri-octil-butilaluminio (TOBA); trietilaluminio (TEA); y/u otros complejos de alquil-aluminio adecuados, y sus combinaciones. Adicionalmente, se pueden usar compuestos de alquilaluminio hidrolizados parcialmente y/o aluminóxanos. En una realización, el compuesto de organoaluminio comprende un compuesto representado por la fórmula general:

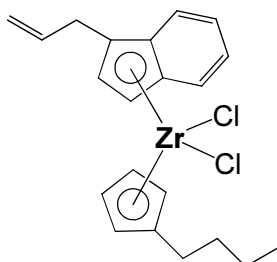


donde X^5 es un haluro, grupo hidrocarbilo, grupo hidrocarbiloamino o combinaciones de los mismos; X^6 es un grupo hidrocarbilo con hasta 18 átomos de carbono; p varía de 0 a 2; y q es 3 – p.

En una realización, los catalizadores se eligen a partir de compuestos como los representados por las estructuras químicas MTE-A y MTE-B.



MTE-A



MTE-B

En una realización, un sistema de catalizador adecuado para su uso en la presente descripción comprende un compuesto de metalloceno (por ejemplo, MTE-A), un soporte de activador (por ejemplo, alúmina sulfatada); y un compuesto de organoaluminio (por ejemplo, TIBA).

- 5 El polímero puede incluir otros aditivos. Ejemplos de aditivos incluyen, pero no se limitan a, agentes antiestáticos, colorantes, estabilizantes, nucleadores, modificadores de superficie, pigmentos, agentes de deslizamiento, antibloqueantes, agentes de pegajosidad, ayudas de procesamiento de polímeros, y combinaciones de los mismos. Tales aditivos se pueden usar individualmente o en combinación y se pueden incluir en el polímero antes, durante o después de la preparación del polímero tal como se describe en la presente invención. Tales aditivos se pueden añadir a través de cualquier técnica adecuada, por ejemplo durante una etapa de extrusión o de composición tal como durante la granulación o en el procesamiento posterior en un artículo de uso final.

- 10 En una realización, un monómero (por ejemplo, etileno) se polimeriza usando las metodologías descritas en la presente invención para producir un polímero del tipo descrito en la presente invención. El polímero puede comprender un homopolímero. En una realización, el polímero es un homopolímero. Se entiende que una cantidad insignificante de comonómero puede estar presente en los polímeros descritos en la presente invención y el polímero todavía se considera que es un homopolímero. En la presente invención, una cantidad insignificante de un comonómero se refiere a una cantidad que no afecta sustancialmente a las propiedades del polímero descrito en la presente invención. Por ejemplo, un comonómero puede estar presente en una cantidad de menos de aproximadamente 0,5 % en peso, 0,1 % en peso, o 0,01 % en peso en base al peso total del polímero.

- 20 En una realización, un polímero del tipo descrito en la presente invención se caracteriza por una densidad de igual a o mayor de aproximadamente 0,945 g/cc, alternativamente mayor de aproximadamente 0,950 g/cc, alternativamente mayor de aproximadamente 0,955 g/cc, o alternativamente mayor de aproximadamente 0,960 g/cc determinada según la norma ASTM D 1505.

- 25 En una realización, un polímero del tipo descrito en la presente invención es una resina unimodal. En la presente invención, la "modalidad" de una resina de polímero se refiere a la forma de su curva de distribución de pesos moleculares, es decir, la apariencia de la gráfica de la fracción en peso del polímero como una función de su peso molecular. La fracción de peso del polímero se refiere a la fracción de peso de moléculas de un tamaño dado. Un polímero que tiene una curva de distribución de peso molecular que muestra un único pico se puede denominar como un polímero unimodal, un polímero que tiene una curva que muestra dos picos distintos se puede denominar como polímero bimodal, un polímero que tiene una curva que muestra tres picos distintos se puede denominar como polímero trimodal, etc. La modalidad del polímero se puede determinar usando cualquier metodología adecuada tal como las descritas en las secciones de los ejemplos de la presente invención.

- 30 En una realización, un polímero del tipo descrito en la presente invención tiene un peso molecular promedio en peso (M_w) de desde 80 kg/mol a 200 kg/mol; alternativamente de desde 90 kg/mol a 175 kg/mol; o alternativamente de desde 100 kg/mol a 150 kg/mol. El peso molecular promedio en peso describe la distribución de los pesos moleculares de un polímero y se calcula según la ecuación 1:

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

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

- 40 Un polímero del tipo descrito en la presente invención se puede caracterizar mediante una distribución de pesos moleculares (MWD, por sus siglas en inglés) de desde 2 a 5, alternativamente de 2 a 4,5, o alternativamente de 2 a 4. La MWD es la relación de M_w al peso molecular promedio en número (M_n), que también se conoce como el índice de polidispersidad (PDI, por sus siglas en inglés) o más simplemente como polidispersidad. El peso molecular promedio en número es la media común de los pesos moleculares de los polímeros individuales y se puede calcular según la ecuación (2) donde N_i es el número de moléculas al peso molecular M_i .

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

Un polímero del tipo descrito en la presente invención se puede caracterizar además por una relación de peso molecular promedio en z (M_z) a M_w (M_z/M_w) de menos de 4, alternativamente menos de 3,5, o alternativamente menos de 3. El peso molecular promedio en z es un promedio del peso molecular de orden superior que se calcula según la ecuación (3)

$$M_z = \sum_i N_i M_i^3 / \sum_i N_i M_i^2 \quad (3)$$

donde N_i es el número de moléculas de peso molecular M_i . La relación de M_z/M_w es otra indicación de la amplitud de la MWD de un polímero.

En una realización, un polímero del tipo descrito en la presente invención tiene un índice en estado fundido, MI (por sus siglas en inglés), en el intervalo de desde 0,5 gramos por 10 minutos (g/10 min) a 4,0 g/10 min, alternativamente de 0,7 g/10 min a 3,0 g/10 min, o alternativamente de 0,75 g/10 min a 2,75 g/10 min, o alternativamente de 0,8 g/10 min a 1,8 g/10 min. El índice en estado fundido (MI) se refiere a la cantidad de un polímero que se puede forzar pasar través de un orificio de un indizador en estado fundido de 0,20955 cm (0,0825 pulgadas) de diámetro cuando se somete a una fuerza de 2.160 gramos en diez minutos a 190°C, determinado según la norma ASTM D 1238.

Los polímeros del tipo descrito en la presente invención se pueden conformar en artículos de fabricación o en artículos de uso final usando cualquier técnica adecuada, tal como extrusión de película soplada y extrusión de película moldeada, moldeo por soplado, moldeo por inyección, hilado de fibras, termoconformado.

En una realización, los polímeros del tipo descrito en la presente invención se fabrican en una película. Las películas de esta descripción pueden producirse mediante cualquier método adecuado y en cualquier condición adecuada para la preparación de películas. En una realización, los polímeros se conforman en películas mediante un proceso de película soplada. En un proceso de película soplada, el plástico fundido se extruye a través de una boquilla anular, generalmente en vertical, para formar un tubo de paredes. El tamaño de la burbuja es función de la relación de soplado que se controla por el aire introducido en la boquilla. La burbuja se mueve entonces hacia arriba hasta que pasa a través de rodillos de presión, donde se aplana el tubo para crear lo que se conoce como una película en plano. Esta película en plano o tubo colapsado se recoge luego en un rollo de cartón. La cristalización del polímero continúa en la película hasta 48 horas después del proceso. En las líneas de producción más grandes, se introduce aire fresco de forma continua dentro de la burbuja, lo que permite mayores velocidades de producción. Esta manera de enfriar la burbuja se conoce como enfriamiento interno de la burbuja (IBC, por sus siglas en inglés).

Típicamente, la relación de expansión entre la boquilla y el burbuja soplada sería 1,5 a 4 veces el diámetro de la boquilla. La disminución entre el grosor de la pared del fundido y el grosor de la película enfriada ocurre tanto en la dirección radial como longitudinal, y es controlada fácilmente cambiando el volumen de aire dentro de la burbuja y alterando la velocidad de arrastre de la línea. Las películas formadas a partir de resinas del polímero de esta descripción (por ejemplo, polietileno) pueden ser de cualquier espesor deseado por el usuario. Alternativamente, los polímeros de esta descripción se pueden conformar en películas con un espesor de desde 0,00254 mm (0,1 milésima de pulgada) a 0,127 mm (5 milésimas de pulgada), alternativamente de 0,00508 mm (0,2 milésimas de pulgada) a 0,0508 mm (2 milésimas de pulgada), alternativamente de 0,00761 mm (0,3 milésimas de pulgada) a 0,0419 mm (1,65 milésimas de pulgada).

En una realización, las películas conformadas a partir los polímeros de esta descripción pueden mostrar propiedades barrera mejoradas. Por ejemplo, dichas películas pueden mostrar unas velocidades de transmisión de vapor de agua reducidas (MVTR, por sus siglas en inglés).

En una realización, las películas monocapa de 0,0254 mm (1 milésima de pulgada) formadas a partir de los polímeros de esta descripción tienen una MVTR de menos de o igual a aproximadamente 8,525 gramos-0,0254 mm por metro cuadrado y día (8,525 gramos-0,0254 mm/m²/día), alternativamente, menos de o igual a aproximadamente 6,82 g-0,0254 mm/m²/día (0,44 g-milésima de pulgada/100 pulgada²/día), o, alternativamente, menos de o igual a aproximadamente 6,82 g-0,0254 mm/m²/día (0,39 g-milésima de pulgada/100 pulgada²/día) tal como se mide según la norma ASTM F 1249. La MVTR mide el paso de H₂O gas a través de una barrera. La MVTR también se puede denominar como velocidad de transmisión de vapor de agua (WVTR, por sus siglas en inglés). Típicamente, la MVTR se mide en una cámara especial, dividida verticalmente por el material sustrato/barrera. Hay una atmósfera seca en una cámara, y una atmósfera húmeda en la otra. Se ejecuta un ensayo de 24 horas para ver cuánta humedad pasa a través del sustrato/barrera desde la cámara "húmeda" hasta la cámara "seca" bajo condiciones que pueden especificar una cualquiera de las cinco combinaciones de temperatura y humedad en la cámara "húmeda". Cuanto menor sea la velocidad de transmisión, mejor es la película en el bloqueo de la humedad.

En una realización, las películas monocapa conformadas a partir los polímeros de esta descripción pueden mostrar propiedades ópticas mejoradas. Por ejemplo, dichas películas pueden presentar una turbidez reducida. Generalmente la turbidez se refiere a la apariencia turbia de un material causada por la luz dispersa desde dentro del material o desde

su superficie. En la presente invención, los valores de turbidez descritos se refieren al porcentaje de luz transmitida que se dispersa o se desvía de un haz incidente en más de 2,5° (grados de ángulo). La turbidez de un material se puede determinar según la norma ASTM D1003 para un porcentaje de turbidez de igual a o menor de un 30 %. Un material con un porcentaje de turbidez de más del 30 % se puede determinar según la norma ASTM E167. En una realización, las películas de 0,0254 mm (1 milésima de pulgada) producidas a partir de los polímeros del tipo descrito en la presente invención tienen un porcentaje de turbidez de menos del 45 %, alternativamente menos de aproximadamente el 35 %, o, alternativamente, menos de aproximadamente el 25 % para una densidad de 0,949 g/cc o mayor.

Las películas producidas a partir de los polímeros de esta descripción se pueden usar en el conformado de cualquier variedad de artículos de uso final. Estos artículos de uso final pueden incluir, sin limitación bolsas de mercancías, bolsas tipo camiseta, bolsas de cubos de basura, bolsas para comestibles, bolsas para producción, envases de alimentos para contenidos tales como cereales, galletas, queso, carne, etc., retractilado y otros artículos. Otros ejemplos no limitativos de artículos de uso final incluyen recipientes, vasos, bandejas, paletas, juguetes, o un componente de otro producto. En una realización, los polímeros descritos en la presente invención (por ejemplo, polietileno) se pueden conformar en películas que pueden ser útiles en el envasado de alimentos.

Ejemplos

Habiendo sido la invención descrita de manera general, se dan los siguientes ejemplos como realizaciones particulares de la invención y para demostrar la práctica y ventajas de la misma. Se entiende que los ejemplos se dan a modo de ilustración y no pretenden limitar la especificación de las reivindicaciones que siguen de manera alguna. Se usaron los siguientes procedimientos de prueba para evaluar los diversos polímeros y composiciones.

Se determinó el índice en estado fundido (MI, g/10 min) según con la norma ASTM D 1238 condición E a 190 °C con un peso de 2.160 gramos.

Se determinó la densidad del polímero en gramos por centímetro cúbico (g/cc) sobre una muestra moldeada por compresión, enfriada a aproximadamente 15°C por hora y acondicionada durante aproximadamente 40 horas a temperatura ambiente según las normas ASTM D 1505 y ASTM D 1928, procedimiento C.

El peso molecular y las distribuciones de pesos moleculares se obtuvieron usando un sistema de PL-GPC 220 (Polymer Labs, una Agilent Company) equipado con un detector IR4 (Polymer Char, España) y tres columnas Styragel HMW-6E GPC (Waters, MA) funcionando a 145°C. El caudal de la fase móvil 1,2,4-triclorobenceno (TCB) que contenía 0,5 g/l de 2,6-di-t-butil-4- metilfenol (BHT, por sus siglas en inglés) se fijó en 1 ml/min y la concentración de las disoluciones del polímero se mantienen generalmente en el intervalo de 1,0 a 1,5 mg/ml, dependiendo del peso molecular. La preparación de la muestra se llevó a cabo a 150°C durante nominalmente 4 h con agitación ocasional y suave antes de que las disoluciones se transfirieran a los viales de muestra para su inyección. Para deducir los pesos moleculares y las distribuciones de pesos moleculares se usó el método integral de calibración usando resina de polietileno HDPE (por sus siglas en inglés) de Chevron Phillips Chemicals Company, MARLEX BHB5003, como patrón amplio. La tabla integral del patrón amplio se determinó previamente en un experimento separado con SEC-MALS (por sus siglas en inglés).

Las mediciones de reología se hicieron como sigue: las deformaciones se mantuvieron generalmente a un único valor a lo largo de un barrido de frecuencia, pero se usaron valores de deformación más grandes para las muestras de baja viscosidad para mantener un par mensurable. Se usaron valores de deformación más pequeños para las muestras de alta viscosidad para evitar la sobrecarga del transductor del par y para mantenerlo dentro de los límites viscoelásticos lineales de la muestra. El instrumento reduce automáticamente la deformación en las frecuencias altas si es necesario para evitar sobrecargar el transductor del par. Estos datos se ajustaron a la ecuación de Carreau-Yasuda para determinar la viscosidad de cizallamiento cero (η_0), tiempo de relajación (τ), y una medida de la amplitud de la distribución del tiempo de relajación (CY-a). El modelo Carreau-Yasuda (CY) se representa por la ecuación (4):

$$E = E_0 \left[1 + (T_\xi \dot{\gamma})^a \right]^{\frac{n-1}{a}} \quad (4)$$

donde

E = viscosidad (Pa·s)

$\dot{\gamma}$ = velocidad de cizallamiento (1/s)

a = parámetro de amplitud reológica

T_ξ = tiempo de relajación (s) [describe la situación en el tiempo de la región de transición]

E_0 = viscosidad a cizallamiento cero (Pa·s) [define el plateau Newtoniano]

n = constante de la ley potencial [define la pendiente final de la región de alto cizallamiento]

Para facilitar el ajuste al modelo, la constante de ley de potencia se mantiene a un valor constante.⁷¹ Se pueden encontrar detalles del significado e interpretación del modelo CY y de los parámetros derivados en: C. A. Hieber y H. H. Chiang, Rheol. Acta, 28, 321 (1989); C. A. Hieber y H. H. Chiang, Polym. Eng. Sci., 32, 931 (1992); y R. B. Bird, R. C. Armstrong y O. Hassager, Dynamics of Polymeric Liquids, Volumen 1, Fluid Mechanics, 2ª Edición, John Wiley & Sons (1987).

La MVTR y la turbidez se evaluaron según la norma ASTM F 1249 y la norma ASTM D-1003, respectivamente. Las mediciones de la turbidez se determinaron con un haze-gard plus de BYK-Gardner o equivalente.

Ejemplo 1

Los polímeros del tipo descrito en la presente invención se prepararon usando un sistema de catalizador que comprende un único complejo de metalloceno (por ejemplo, MTE-A o MTE-B), un óxido sólido (por ejemplo, alúmina sulfatada) y un compuesto de organoaluminio (por ejemplo, tri-isobutilaluminio (Tiba)). Se prepararon específicamente 5 muestras, muestras designadas 2-6, de homopolímeros de polietileno como se describe en la presente invención. Se evaluaron varias propiedades del polímero y los resultados se presentan en la Tabla 1. También se muestran los valores de una resina de polietileno comparativa MARLEX 9659 que es un polietileno de alta densidad disponible comercialmente de Chevron Phillips Chemical Company LP. Los perfiles de distribución de los pesos moleculares y un gráfico de la viscosidad dinámica en estado fundido como función de la frecuencia para las muestras se presentan en las Figuras 1 y 2, respectivamente.

Tabla 1

Número de Muestra	1	2	3	4	5	6
Catalizador	Marlex 9659	MTE-A	MTE-A	MTE-A	MTE-B	MTE-B
Índice en estado fundido (g/10 min)	1,0	1,8	1,3	0,9	1,2	0,9
Densidad (g/cc)	0,9649	0,9513	0,9509	0,9491	0,9588	0,9579
Turbidez % (0,0254 mm)	20,6	17,2	14,4	11,0	23,3	19,9
M _n (kg/mol)	16	35	36	53	43	48
M _w (kg/mol)	144	115	123	137	129	140
M _z	1259	213	227	248	240	257
M _w /M _n	8,8	3,2	3,4	2,6	3,0	2,9
M _z /M _w	8,8	1,9	1,9	1,8	1,9	1,8
η ₀ (Pa-s)	9,5E+04	4,3E+03	5,4E+03	8,5E+03	6,5E+03	9,4E+03
τ ₀ (s)	0,1470	0,0073	0,0092	0,0134	0,0121	0,0157
CY-a	0,1649	0,5351	0,5238	0,5196	0,5853	0,5832
MVTR g-0,0254 mm/m ² /día, (g-milésima de pulgada/100 pulgada ² /día), modo película soplada de LLDPE con 90 % HR, 0,0254 mm (1 milésima de pulgada)	8,68 (0,56)	5,42 (0,35)	5,89 (0,38)	7,28 (0,47)	6,04 (0,39)	5,89 (0,38)

REIVINDICACIONES

1. Un polímero unimodal con un índice en estado fundido de desde 0,8 g/10 min a 4 g/10 min determinado según la norma ASTM D 1238 condición E a 190° con un peso de 2.160 g, una densidad de igual a o mayor de aproximadamente 0,945 g/cc determinada según las normas ASTM D 1505 y ASTM D 1928, procedimiento C, una distribución de pesos moleculares de desde 2 a 4, y una relación de peso promedio en z a peso molecular promedio en peso (M_z/M_w) de menos de 4, que cuando se conforma en una película de 0,0254 mm (1 milésima de pulgada), muestra una turbidez de menos del 35 %, medida según las normas ASTM D 1003 o ASTM E 167, y una velocidad de transmisión de vapor de agua de menos de aproximadamente 8,52 g-0,0254 mm/m² en 24 horas (0,55 g-milésima de pulgada/100 pulgada² en 24 horas) determinada según la norma ASTM F 1249.
2. El polímero de la reivindicación 1 con un peso molecular promedio en peso de desde 80 kg/mol a 200 kg/mol.
3. El polímero de la reivindicación 1 que comprende polietileno.
4. El polímero de la reivindicación 1 que cuando se conforma en una película muestra una velocidad de transmisión de vapor de agua de menos de 6,82 g-0,0254 mm/m² en 24 horas (0,44 g-milésima de pulgada/100 pulgada² en 24 horas) determinada según la norma ASTM F 1249.
5. El polímero de la reivindicación 4 con un peso molecular promedio en peso de desde 80 kg/mol a 200 kg/mol.
6. El polímero de la reivindicación 4 que comprende un polímero de etileno.
7. Un polímero de la reivindicación 1 que cuando se conforma en una película muestra una velocidad de transmisión de vapor de agua de menos de 6,045 g-0,0254 mm/m² en 24 horas (0,39 g-milésima de pulgada/100 pulgada² en 24 horas) determinada según la norma ASTM F 1249.
8. El polímero de la reivindicación 7 con un peso molecular promedio en peso de desde 80 kg/mol a 200 kg/mol.
9. Un recipiente para el empaquetado de alimentos que comprende una película conformada a partir del polímero de una cualquiera de las reivindicaciones 1, 4 o 7.

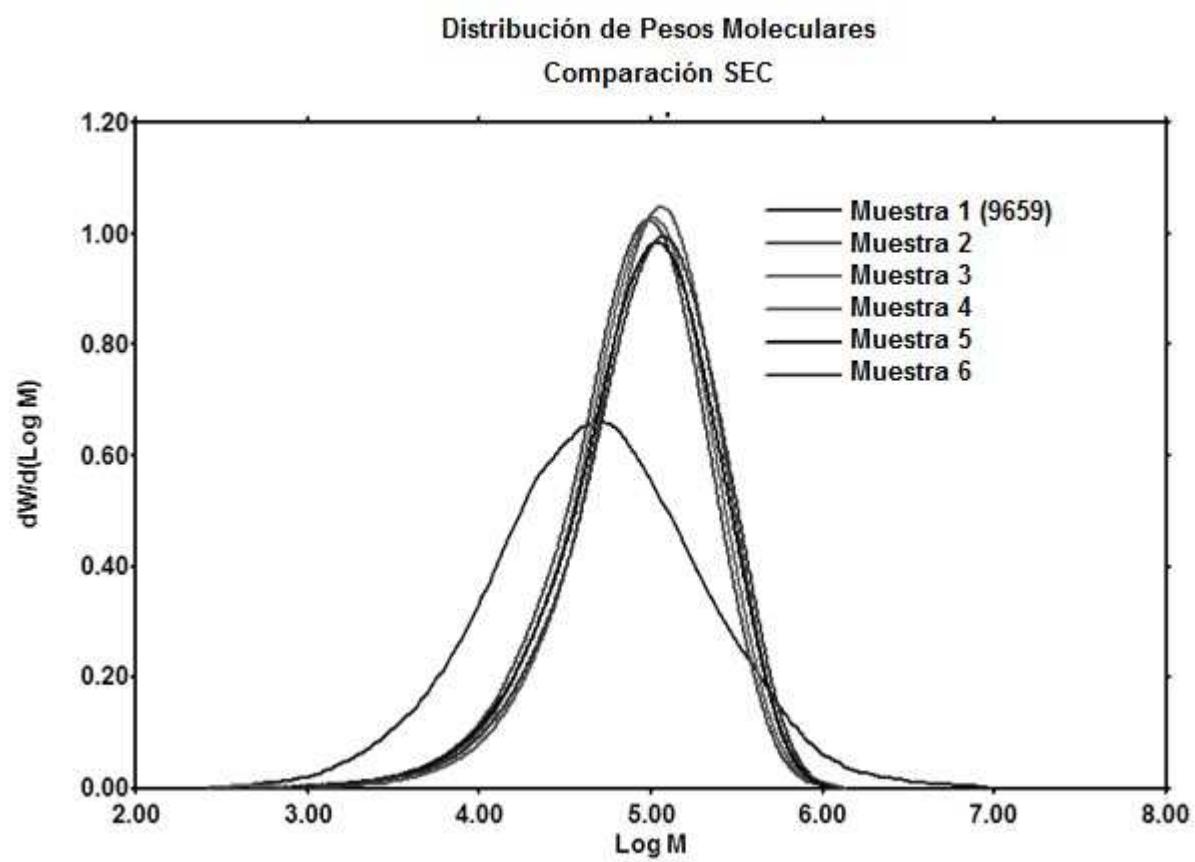


Figura 1

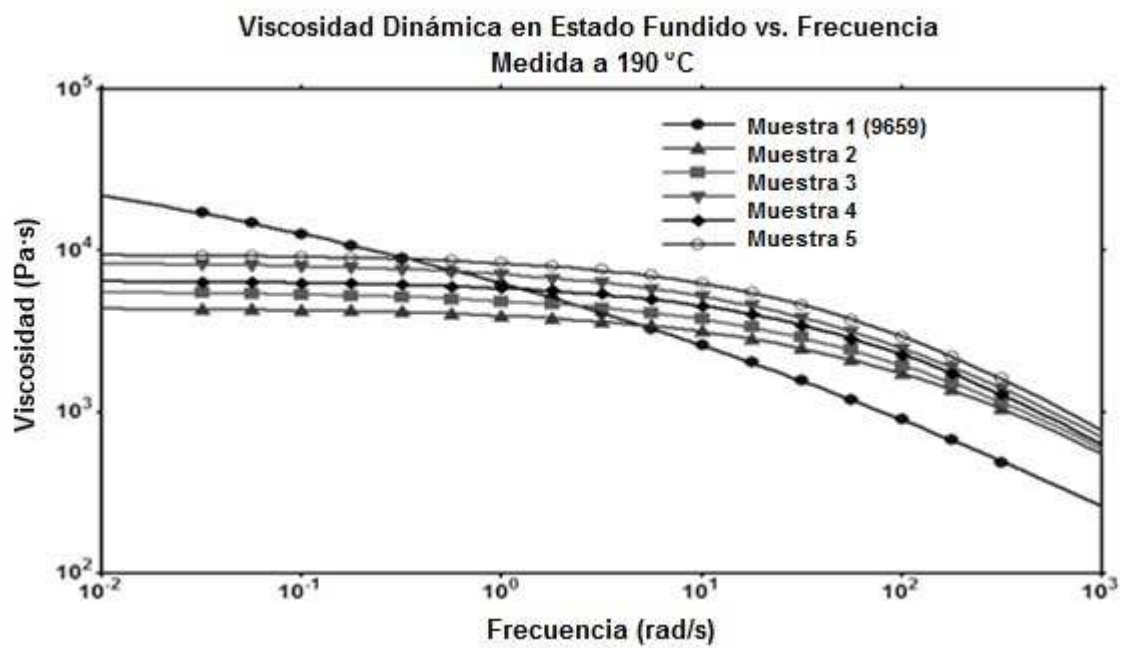


Figura 2