

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 638 668**

51 Int. Cl.:

C08F 10/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.09.2012 PCT/US2012/053608**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.03.2013 WO13033690**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.09.2012 E 12762469 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.07.2017 EP 2751145**

54 Título: **Composiciones poliméricas que tienen propiedades de barrera mejoradas**

30 Prioridad:

02.09.2011 US 201161530711 P
29.11.2011 US 201113306321

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.10.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

HLAVINKA, MARK L;
YANG, QING;
ST JEAN, GUYLAINE;
GILL, BROOKE A y
GAGAN, DELORIS R

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 638 668 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 de barrera mejoradas

Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

5 La presente solicitud reivindica prioridad frente a la Solicitud de Patente Provisional de Estados Unidos N°. Serie 61/350.711, presentada el 2 de septiembre de 2011 por Hlavinka et al y que lleva por título "Polymer Compositions Having Improved Barrier Properties", que se incorpora en la presente memoria por referencia como si reprodujera en su totalidad.

Campo técnico

10 La presente divulgación se refiere a composiciones poliméricas, más específicamente la presente divulgación se refiere a composiciones de polietileno (PE), y artículos formados a partir de las mismas.

Antecedentes

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

20 Las películas de PE se fabrican en una diversidad de calidades que normalmente se diferencian por la densidad polimérica tales como películas de PE que se pueden diseñar, por ejemplo, polietileno de baja densidad (PE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de densidad media (MDPE) y polietileno de alta densidad (HDPE), en los que cada intervalo de densidad tiene una combinación única de propiedades que lo hacen apropiado para una aplicación particular.

25 A pesar de los muchos atributos positivos de PE, el producto de película sigue siendo permeable frente a gases tales como oxígeno y dióxido de carbono y/o humedad (por ejemplo, agua). De este modo, sería deseable desarrollar una película de PE que exhiba propiedades de barrera mejoradas.

Sumario

30 En la presente memoria se divulga un polímero bimodal que comprende polietileno que tiene un índice en masa fundida de aproximadamente 0,5 g/10 minutos a aproximadamente 4,0 g/10 minutos y una densidad igual o mayor que 0,96 g/cc, que cuando se conforma para dar lugar a una película de 1 milésima de pulgada (25,4 μm) muestra una tasa de transmisión de vapor de humedad que varía de más de 0 a igual o aproximadamente 20 % mayor que X en la que $X = k_1\{-61,95377 + 39,52785(M_z/M_w) - 8,16974(M_z/M_w)^2 + 0,55114(M_z/M_w)^3\} + k_2\{-114,01555(\tau) + 37,68575(M_z/M_w)(\tau) + 2,89177(M_z/M_w)^2(\tau) + k_3\{120,37572(\tau)^2 - 25,91177(M_z/M_w)(\tau)^2 + k_4(18,03254(\tau)^3\}$ cuando M_w es de aproximadamente 100 kg/mol a aproximadamente 180 kg/mol; M_z es de aproximadamente 300 kg/mol a aproximadamente 1000 kg/mol; τ es de aproximadamente 0,01 s a aproximadamente 0,35 s; k_1 es 1 g/100 pulgadas² (1 pulgada = 2,54 cm) día; k_2 es 1 g/100 pulgadas² (1 pulgada = 2,54 cm) día·s; k_3 es 1 g/100 pulgadas² (1 pulgada = 2,54 cm)·día·s²; y k_4 es 1 g/100 pulgadas² (1 pulgada = 2,54 cm)·día·s³, y en la que el polímero tiene una relación de peso molecular medio-z con respecto a peso molecular medio expresado en peso de aproximadamente 3 a aproximadamente 7.

40 Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una representación gráfica de los perfiles de distribución de peso molecular para las muestras del Ejemplo 1.

La Figura 2 es una diagrama de la viscosidad en masa fundida dinámica como función de la frecuencia para las muestras del Ejemplo 1.

45 Descripción detallada

50 En la presente memoria se divulgan polímeros, composiciones poliméricas, artículos poliméricos y métodos de preparación de los mismos. Los polímeros y/o composiciones poliméricas de la presente divulgación comprenden polietileno. Los polímeros y/o composiciones poliméricas divulgados en la presente memoria comprenden una mezcla de componentes poliméricos y tienen como resultado un polímero y/o una composición polimérica que, de forma inesperada, muestra propiedades de barrera mejoradas cuando se compara con una composición polimérica similar preparada en condiciones diferentes. A continuación, polímero se refiere tanto al material recogido como producto de una reacción de polimerización como a la composición polimérica que comprende el polímero y uno o más aditivos.

En una realización, se produce un polímero de la presente divulgación por medio de un método de polimerización de olefinas, usando diversos tipos de reactores de polimerización. Tal y como se usa en la presente memoria, "reactor de polimerización" incluye cualquier reactor capaz de polimerizar monómeros de olefina para producir homopolímeros y/o copolímeros. Los homopolímeros y/o copolímeros producidos en el reactor se pueden denominar resina y/o polímeros. Los diversos tipos de reactores incluyen, pero sin limitarse a, los que se pueden denominar reactores por lotes, de suspensión, en fase gas, en disolución, de presión elevada, tubulares, de autoclave u otros reactores. Los reactores en fase gas pueden comprender reactores de lecho fluidizado o reactores horizontales por etapas. Los reactores en suspensión pueden comprender bucles verticales y/o horizontales. Los reactores de presión elevada comprenden reactores de autoclave y/o tubulares. Los tipos de reactores pueden incluir procesos por lotes y/o continuos. Los procesos continuos pueden usar transferencia o descarga de producto intermitente y/o continua. Los procesos también pueden incluir reciclaje directo parcial o completo de un monómero que no ha reaccionado, comonómero que no ha reaccionado, catalizador y/o co-catalizadores, diluyentes, y/o otros materiales del proceso de polimerización.

Los sistemas de reactor de polimerización de la presente divulgación pueden comprender un tipo de reactor en un sistema o reactores múltiples del mismo tipo o de tipo diferente, operado en cualquier configuración apropiada. La producción de polímeros en reactores múltiples puede incluir diversas etapas en al menos dos reactores de polimerización por separado interconectados por medio de un sistema de transferencia, lo que hace posible la transferencia de los polímeros que son el resultado del primer reactor de polimerización en el segundo reactor. Alternativamente, la polimerización en reactores múltiples puede incluir la transferencia, ya sea manual o automática, de un polímero de un reactor a un reactor o reactores posteriores para polimerización adicional. Alternativamente, la polimerización de multi-etapa puede tener lugar en un reactor individual, en el que las condiciones se modifican de manera que tenga lugar una reacción de polimerización diferente.

Las condiciones de polimerización deseadas en uno de los reactores pueden ser las mismas o diferentes de las condiciones de operación de cualesquiera otros reactores implicados en el proceso global de producción del polímero de la presente divulgación. Los sistemas de reactores múltiples puede incluir cualesquiera combinaciones que incluyen, pero sin limitarse a, reactores de bucle múltiples, reactores múltiples en fase gas, una combinación de reactores de bucle y reactores en fase gas, reactores múltiples de alta presión o una combinación de reactores de alta presión con reactores de bucle y/o reactores en fase gas. Los reactores múltiples se pueden operar en serie o en paralelo. En una realización, se puede emplear cualquier configuración y/o cualquier combinación de reactores para producir el polímero de la presente divulgación.

El sistema de reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de suspensión de bucle. Dichos reactores son comunes, y pueden comprender bucles verticales u horizontales. Se pueden alimentar de forma continua monómero, diluyente, sistema de catalizador y opcionalmente cualquier comonómero en un reactor de suspensión de bucle, en el que tiene lugar la polimerización. Generalmente, los procesos continuos pueden comprender la introducción continua de un monómero, catalizador y/o diluyente en un reactor de polimerización y la retirada continua a partir del presente reactor de una suspensión que comprende partículas poliméricas y el diluyente. El efluente del reactor se puede lavar de forma instantánea para retirar los líquidos que comprenden el diluyente a partir del polímero sólido, monómero y/o comonómero. Se pueden usar diversas tecnologías para la presente etapa de separación incluyendo, pero sin limitarse a, lavado instantáneo que puede incluir cualquier combinación de adición de calor y reducción de presión; separación por medio de acción ciclónica en cualquier ciclón o hidrociclón; separación por medio de centrifugación; u otro método apropiado de separación.

Los procesos de polimerización normales (también conocidos como procesos de formación de partículas) se divulgan en las patentes de Estados Unidos Nos. 3.248.179, 4.501.885, 5.565.175, 5.575.979, 6.239.235, 6.262.191 y 6.833.415, por ejemplo; cada una de las cuales se incorpora en su totalidad en la presente memoria por referencia.

Algunos diluyentes apropiados usados en la polimerización en suspensión incluyen, pero sin limitarse a, el monómero que se polimeriza y los hidrocarburos que son líquidos en condiciones de reacción. Los ejemplos de diluyentes apropiados incluyen, pero sin limitarse a, hidrocarburos tales como propano, ciclohexano, isobutano, n-butano, n-pentano, isopentano, neopentano y n-hexano. Algunas reacciones de polimerización de bucle pueden tener lugar en condiciones de bloque cuando no se usa diluyente.

De acuerdo con otra realización, el reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor en fase gas. Dichos sistemas pueden emplear una corriente de reciclaje continua que contiene uno o más monómeros ciclados de forma continua a través de un lecho fluidizado en presencia del catalizador en condiciones de polimerización. Se puede extraer una corriente de reciclaje a partir del lecho fluidizado y se puede reciclar en el reactor. De forma simultánea, el producto polimérico se puede extraer del reactor y se puede añadir monómero nuevo para sustituir el monómero polimerizado. Dichos reactores en fase gaseosa pueden comprender un proceso para polimerización en fase gas de multi-etapa de olefinas, en la cual las olefinas se polimerizan en fase gaseosa en al menos dos zonas de polimerización en fase gas independientes, al tiempo que se alimenta un polímero que contiene catalizador formado en una primera zona de polimerización en una segunda zona de polimerización. Un tipo de reactor en fase gas se divulga en las patentes de Estados Unidos Nos. 4.588.790, 5.352.749 y 5.436.304, cada una de las cuales se incorpora por referencia en su totalidad en la presente memoria.

De acuerdo con otra realización, el reactor de polimerización de tal presión puede comprender un reactor tubular o un reactor de autoclave. Los reactores tubulares pueden tener varias zonas en las cuales se añaden el monómero, iniciadores o catalizadores. El monómero puede quedar retenido en una corriente gaseosa inerte y se puede introducir en una zona del reactor. Los iniciadores, catalizadores y/o componentes de catalizador pueden quedar retenidos en la corriente gaseosa y se pueden introducir en otra zona del reactor. Las corrientes de gas se pueden entremezclar para la polimerización. Se puede emplear calor y presión de forma apropiada para obtener las condiciones óptimas de reacción de polimerización.

De acuerdo con otra realización, el reactor de polimerización puede comprender un reactor de polimerización en disolución en el que el monómero se pone en contacto con la composición de catalizador por medio de agitación apropiada u otros medios. Se puede emplear un vehículo que comprende un diluyente orgánico o monómero en exceso. Si se desea, el monómero se puede poner en contacto, en la fase de vapor, con el producto de reacción catalítico, en presencia o ausencia de material líquido. La zona de polimerización se mantiene a temperaturas y presiones que tienen como resultado la formación de una disolución del polímero en un medio de reacción. Se puede emplear la agitación para obtener mejor control de la temperatura y para mantener mezclas de polimerización uniformes a lo largo de toda la zona de polimerización. Se utilizan medios apropiados para disipar el calor exotérmico de polimerización.

Los reactores de polimerización apropiados para la presente divulgación pueden además comprender cualquier combinación de al menos un sistema de alimentación de materias primas, al menos un sistema de alimentación para el catalizador o componentes de catalizador, y/o al menos un sistema de recuperación de polímero. Los sistemas de reactor apropiados para la presente invención pueden comprender sistemas para la purificación de materias primas, preparación y almacenamiento de catalizador, extrusión, enfriamiento del reactor, recuperación de polímero, separación, reciclaje, almacenamiento, descarga, análisis de laboratorio y control de proceso.

Las condiciones que se controlan para la eficacia de polimerización y para proporcionar las propiedades poliméricas incluyen, pero sin limitarse a, temperatura, presión, tipo y cantidad de catalizador o co-catalizador, y las concentraciones de diversos reaccionantes. La temperatura de polimerización puede afectar a la productividad de catalizador, peso molecular del polímero y distribución de peso molecular. Las temperaturas de polimerización apropiadas pueden ser cualquier temperatura por debajo de la temperatura de des-polimerización, de acuerdo con la Ecuación de Energía Libre de Gibbs. Normalmente, esto incluye de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 280 °C, por ejemplo, y/o de aproximadamente 70 °C a aproximadamente 110 °C, dependiendo del tipo de reactor de polimerización y/o proceso de polimerización.

Las presiones apropiadas también varían de acuerdo con el reactor y el proceso de polimerización. La presión para la polimerización en fase líquida en el reactor de bucle es normalmente menor de 1000 psig (6,9 MPa). La presión para la polimerización en fase gas normalmente de aproximadamente 200-500 psig (1,4-3,4 MPa). Generalmente, la polimerización de alta presión en reactores tubulares o de autoclave se opera a aproximadamente 20.000 a 75.000 psig (137,9-517 MPa). Los reactores de polimerización también se pueden operar en una región supercrítica que tiene lugar generalmente a temperaturas y presiones más elevadas. La operación por encima del punto crítico de un diagrama de presión/temperatura (fase supercrítica) puede aportar ventajas.

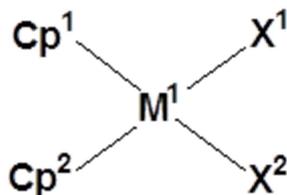
La concentración de diversos reaccionantes se puede controlar para producir polímeros con determinadas propiedades físicas y mecánicas. El producto de uso final propuesto que se forma por medio del polímero y el método de formación de este producto pueden variar, para determinar las propiedades finales de producto deseadas. Las propiedades mecánicas incluyen, pero sin limitarse a, resistencia a la tracción, módulo flexural, resistencia frente a impactos, deformación plástica, relajación de tensión y ensayos de dureza. Las propiedades físicas incluyen, pero sin limitarse a, densidad, peso molecular, distribución de peso molecular, temperatura de fusión, temperatura de transición vítrea, temperatura de fusión de cristalización, densidad, estereo-regularidad, proliferación de fisuras, ramificación de cadena corta, ramificación de cadena larga y mediciones reológicas.

Las concentraciones de monómero, co-monómero, hidrógeno, co-catalizador, modificadores y donantes de electrones son generalmente importantes en la producción de propiedades poliméricas específicas. Se puede usar el comonómero para controlar la densidad de producto. Se puede usar hidrógeno para controlar el peso molecular del producto. Se pueden usar los co-catalizadores para alquilar, neutralizar venenos y/o controlar el peso molecular. Se puede minimizar la concentración de venenos, ya que los venenos pueden afectar a las reacciones y/o de lo contrario afectar a las propiedades del producto polimérico. Los modificadores se pueden usar para controlar las propiedades de producto y los donantes electrónicos pueden afectar a la estereo-regularidad.

Un método para preparar un polímero puede comprender poner en contacto una olefina y/o monómero de alfa-olefina con un sistema de catalizador en condiciones apropiadas para la formación de un polímero del tipo descrito en la presente memoria. Un sistema de catalizador para la producción de un polímero del tipo divulgado en la presente memoria puede comprender al menos dos compuestos de metaloceno; un soporte de activador y un compuesto de organoaluminio. En la presente memoria, el término "metaloceno" describe un compuesto que comprende al menos un resto de tipo η^3 a η^5 -cicloalcanodienilo, en el que los restos η^3 a η^5 -cicloalcanodienilo incluyen ligandos ciclopentadienilo, ligandos indenilo, ligandos fluorenilo y similares, incluyendo derivados sustituidos o parcialmente saturados o análogos de cualquiera de ellos. Los posibles sustituyentes de estos ligandos incluyen

hidrógeno, por tanto la descripción de "derivados sustituidos de los mismos" de la presente divulgación comprende ligandos parcialmente saturados tales como tetrahidroindenilo, tetrahidrofluorenilo, octahidrofluorenilo, indenilo parcialmente sustituido, fluorenilo parcialmente saturado, indenilo parcialmente saturado sustituido, fluorenilo saturado parcialmente sustituido y similares.

- 5 El catalizador puede comprender un primer compuesto de metaloceno designado a continuación MTE-A. En una realización, MTE-A puede venir representado por medio de la fórmula general:

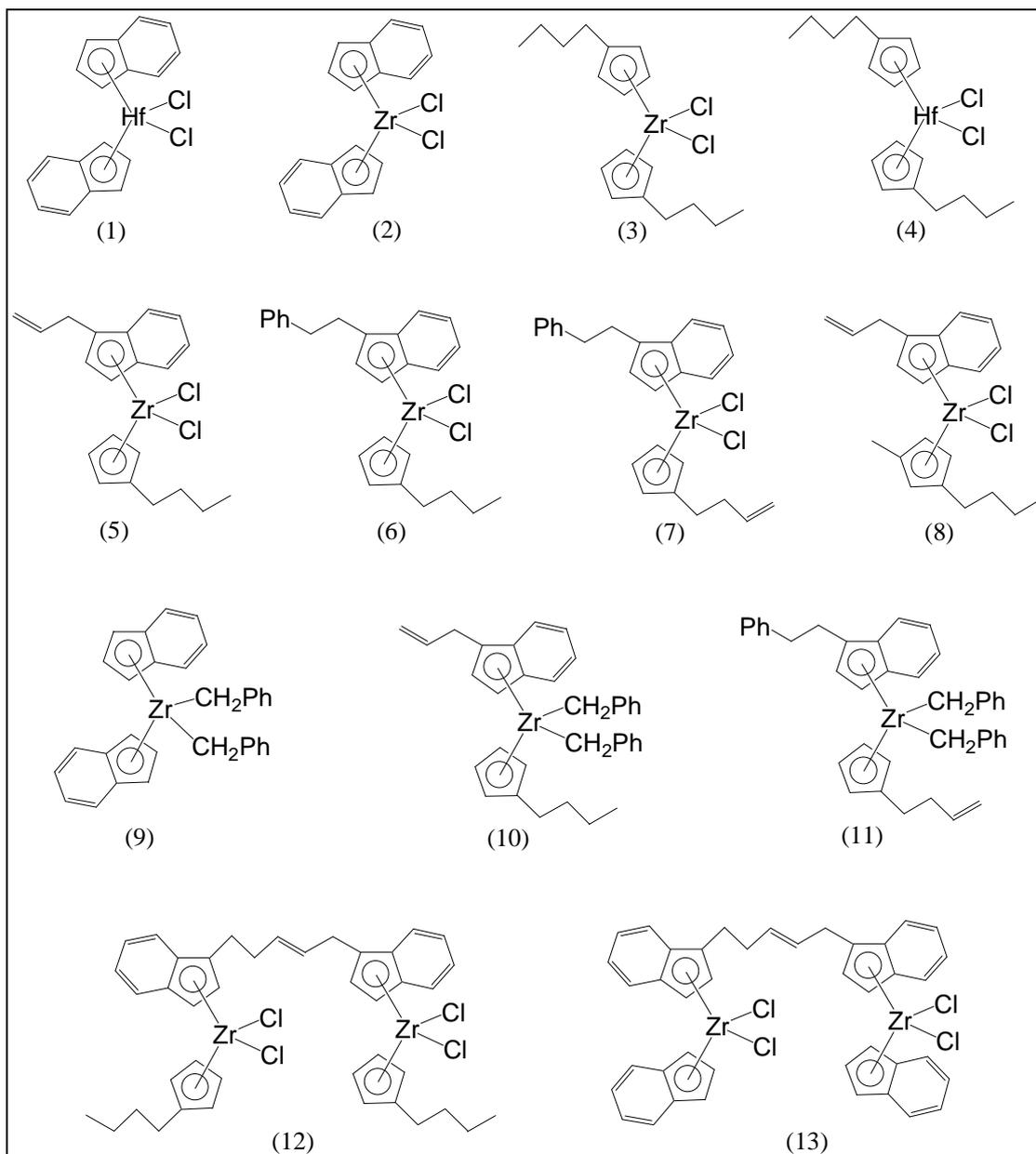


MTE-A

en la que M^1 es Ti, Zr o Hf;

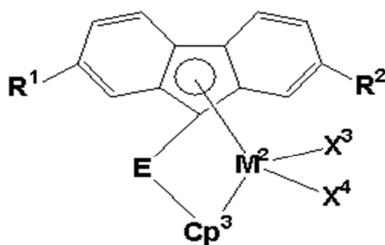
- 10 X^1 y X^2 son cada uno de forma independiente F, Cl, Br, I, metilo, bencilo, fenilo, H, BH_4 , un grupo hidrocarbiloóxido que tiene hasta 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarbiloamino que tiene hasta 20 átomos de carbono, un grupo trihidrocarbilsililo que tiene hasta 20 átomos de carbono, OBR'_2 en la que R' puede ser un grupo alquilo que tiene hasta 12 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene hasta 12 átomos de carbono, y SO_3R'' , en la que R'' puede ser un grupo alquilo que tiene hasta 12 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene hasta 12 átomos de carbono; y
- 15 Cp^1 y Cp^2 son cada uno de forma independiente un grupo ciclopentadienilo sustituido o no sustituido, o un grupo indenilo sustituido o no sustituido, en el que cualquier sustituyente de Cp^1 y Cp^2 es H, un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono o un grupo hidrocarbilsililo que tiene hasta 18 átomos de carbono.

- MTE-A puede ser un compuesto dinuclear en el que cada resto metálico tiene las mismas características estructurales descritas anteriormente en la presente memoria. MTE-A puede ser un metaloceno que no es de puente. Los ejemplos no limitantes de los compuestos apropiados para su uso en la presente divulgación como
- 20 MTE-A vienen representados por medio de las estructuras (1)-(13):



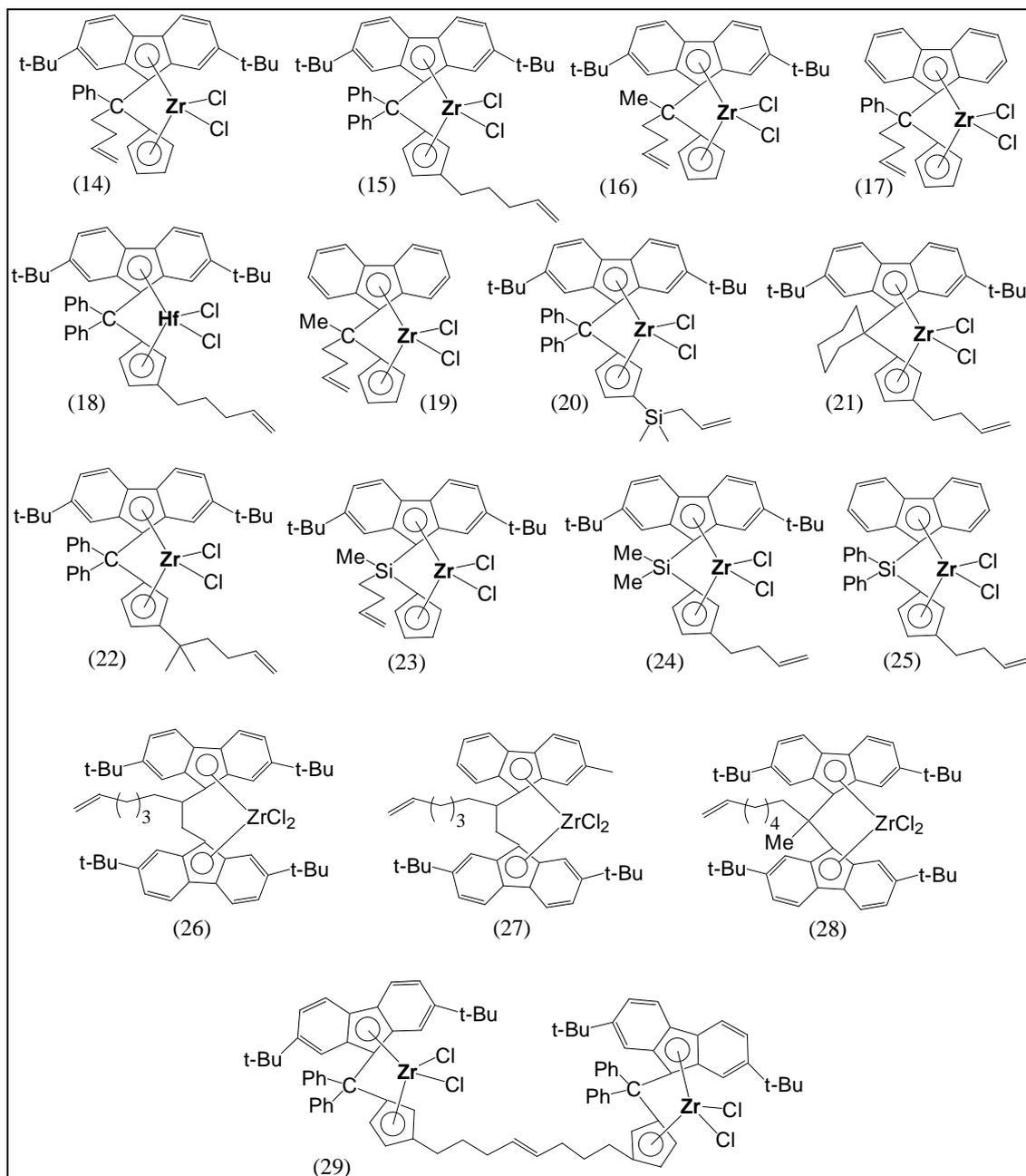
Otros ejemplos no limitantes de compuestos de metaloceno que se pueden emplear de forma apropiada como MTE-A en la preparación de un polímero del tipo divulgado en la presente memoria incluyen dicloruro de bis(ciclopentadienilo)hafnio; bis(n-butilciclopentadienil)bis(di-t-butilamido)hafnio; dicloruro de bis(n-propilciclopentadienil)circonio; dicloruro de bis(pentametilciclopentadienil)circonio; dicloruro de bis(1-propilindenil)circonio o cualquier combinación de los mismos. MTE-A puede comprender dicloruro de bis(indenil)circonio, alternativamente MTE-A comprende el compuesto representado por medio de la estructura (2). A continuación, la divulgación se refiere al uso predominante del compuesto representado por medio la estructura (5) como MTE-A, aunque también se contemplan otros metalocenos descritos en la presente memoria para su uso en las consideraciones de la presente divulgación.

El sistema de catalizador puede comprender un segundo compuesto de metaloceno designado a continuación como MTE-B. En una realización, MTE-B es un metaloceno con puente. MTE-B puede venir representado por medio de la fórmula general:



MTE-B

en la que M^2 es Ti, Zr o Hf; X^3 y X^4 son, de forma independiente, F, Cl, Br, I, metilo, fenilo, bencilo, H, BH_4 , un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarbilsililo que tiene hasta 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarbilsililo que tiene hasta 20 átomos de carbono, OBR'_2 en la que R' puede ser un grupo alquilo que tiene hasta 12 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene hasta 12 átomos de carbono, o SO_3R'' en la que R'' puede ser un grupo alquilo que tiene hasta 12 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene hasta 12 átomos de carbono; R^1 y R^2 son de forma independiente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono; Cp^3 es un grupo ciclopentadienilo sustituido o no sustituido, un grupo indenilo sustituido o no sustituido, un grupo fluorenilo sustituido o no sustituido, en el que cualquier sustituyente sobre Cp^3 es H, un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono o un grupo hidrocarbilsililo que tiene hasta 18 átomos de carbono; y E representa un grupo de enlace que puede comprender (i) un resto cíclico o heterocíclico que tiene hasta 18 átomos de carbono, (ii) un grupo representado por medio de la fórmula general $E^A R^{3A} R^{4A}$, en la que E^A es C o Si, y R^{3A} y R^{4A} son, de forma independiente, H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono, (iii) un grupo representado por medio de la fórmula general $-CR^{3B}R^{4B}-CR^{3C}R^{4C}-$, en la que R^{3B} , R^{4B} , R^{3C} y R^{4C} son, de manera independiente, H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 10 átomos de carbono, (iv) un grupo representado por medio de la fórmula general $-SiR^{3D}DR^{4D}-SiR^{3E}R^{4E}-$, en la que R^{3D} , R^{4D} , R^{3E} y R^{4E} son, de manera independiente, H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 10 átomos de carbono, y en la que al menos uno de R^{3A} , R^{3B} , R^{4A} , R^{4B} , R^{3C} , R^{4C} , R^{3D} , R^{4D} , R^{3E} , R^{4E} o el sustituyente de Cp^3 es (1) un grupo alqueno terminal que tiene hasta 12 átomos de carbono o (2) un compuesto dinuclear en el que cada resto metálico tiene la misma característica estructural que MTE-B. Los ejemplos no limitantes de los compuestos apropiados para su uso en la presente divulgación como MTB-E vienen representados por medio de (14)-(29).



MTB-E puede ser un compuesto representado por medio de la estructura (16). MTE-B puede caracterizarse de forma adicional como catalizador que funciona para producir un polímero de PE que tiene un peso molecular medio expresado en número elevado cuando se compara con un polímero de PE producido por medio de MTE-A en condiciones similares. MTE-A puede caracterizarse de forma adicional como catalizador que muestra una respuesta de hidrógeno positiva cuando se compara con MTE-B en condiciones similares.

El sistema de catalizador puede comprender MTE-A que comprende el compuesto representado por medio de la estructura (5) y MTE-B que comprende el compuesto representado por medio de la estructura (16).

El soporte-activador puede comprender un óxido sólido tratado por vía química. Alternativamente, el soporte-activador puede comprender un mineral de arcilla, una arcilla en pilar, una arcilla exfoliada, una arcilla exfoliada sometida a formación de gel en otra matriz de óxido, un mineral de silicato en forma de capas, un mineral de silicato que no forma capas, un mineral de aluminosilicato en forma de capas, un mineral de aluminosilicato que no forma capas y cualquier combinación de los mismos.

Generalmente, los óxidos sólidos tratados químicamente exhiben una acidez mejorada en comparación con el correspondiente compuesto de óxido sólido no tratado. El óxido sólido no tratado por vía química también funciona como activador de catalizador en comparación con el óxido sólido no tratado correspondiente. Mientras que el óxido

- sólido tratado por vía química activa el(los) metaloceno(s) en ausencia de co-catalizadores, no es necesario eliminar los co-catalizadores de la composición de catalizador. La función de activación del soporte de activador resulta evidente en la actividad mejorada de la composición de catalizador en su totalidad, en comparación con una composición de catalizador que contiene óxido sólido no tratado. No obstante, se piensa que el óxido sólido tratado por vía química puede funcionar como un activador, incluso en ausencia de un compuesto de organoaluminio, aluminóxanos, compuestos de organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes y similares.
- El óxido sólido tratado por vía química puede comprender un óxido sólido tratado con un anión de retirada de electrones. Sin pretender quedar ligado a teoría alguna por medio de la siguiente afirmación, se piensa que el tratamiento del óxido sólido con el componente de retirada de electrones aumenta o mejora la acidez del óxido. De este modo, cualquier soporte-activador exhibe acidez de Lewis o Bronsted que es normalmente mayor que la intensidad del ácido de Lewis o Bronsted del óxido sólido no tratado, o el activador-soporte tiene un número mayor de puntos 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 comparación de las actividades de polimerización de los óxidos tratados y no tratados en condiciones catalizadas por ácido.
- Los óxidos sólidos tratados químicamente de la presente divulgación se forman generalmente a partir de un óxido sólido inorgánico que exhibe un comportamiento de ácido de Lewis o ácido de Bronsted y tiene porosidad relativamente elevada. El óxido sólido se trata químicamente con un componente de retirada de electrones, normalmente un anión de retirada de electrones, para formar un activador-soporte.
- El óxido sólido usado para preparar el óxido sólido tratado químicamente puede tener un volumen de poros mayor que aproximadamente 0,1 cc/g. Alternativamente, el óxido sólido puede tener un volumen de poros mayor que aproximadamente 0,5 cc/g. Alternativamente, el óxido sólido puede tener un volumen de poros mayor que aproximadamente 1,0 cc/g.
- El óxido sólido puede tener un área superficial de aproximadamente 100 m²/g a aproximadamente 1000 m²/g. El óxido sólido puede tener un área superficial de aproximadamente 200 m²/g a aproximadamente 800 m²/g. El óxido sólido puede tener un área superficial de aproximadamente 250 m²/g a aproximadamente 600 m²/g.
- El óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido sólido inorgánico que comprende oxígeno y uno o más elementos seleccionados entre el 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 entre elementos de lantánidos o actínidos (Véase: Hawley's Condensed Dictionary, 11^a ed., John Wiley & Sons, 1995; Cotton, F.A., Wilkinson, G., Murillo, C.A. y Bochmann, M., Advanced Inorganic Chemistry, 6^a ed., Wiley-Interscience, 1999). Por ejemplo, el óxido inorgánico puede comprender oxígeno y un elemento, o elementos, escogidos 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.
- Los ejemplos apropiados de materiales de óxido metálico o compuestos que se pueden usar para formar un óxido sólido tratado químicamente incluyen, pero sin limitarse 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 los óxidos mixtos y las 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 la presente divulgación engloba materiales de óxido tales como alúmina, compuestos de "óxido mixto" tales como sílice-alúmina, y combinaciones y mezclas de los mismos. Los compuestos de óxido mixto tales como sílice-alúmina pueden ser fases químicas individuales o múltiples con más de un metal combinado con oxígeno para formar un compuesto de óxido sólido. Los ejemplos de óxidos mixtos que se pueden usar en el activador-soporte de la presente divulgación incluyen, pero sin limitarse 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 la presente divulgación también engloba materiales de óxido tales como alúmina revestida con sílice, como se describe en la patente de Estados Unidos N. 7.884.163, cuya divulgación se incorpora en la presente memoria por referencia en su totalidad.
- El componente de retirada de electrones usado para tratar el óxido sólido puede ser cualquier componente que aumente la acidez de Lewis o Bronsted del óxido sólido tras el tratamiento (en comparación con el óxido sólido que no se trata con al menos un anión de retirada de electrones). De acuerdo con otro aspecto de la presente divulgación, el componente de retirada de electrones es un anión de retirada de electrones procedente de una sal, un ácido, u otro compuesto, tal como un compuesto orgánico volátil, que sirve como fuente o precursor para ese anión. Los ejemplos de aniones de retirada de electrones incluyen, pero sin limitarse a, sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorocirconato, fluorotitanato, fosfo-tungstato, y similares, incluyendo mezclas y combinaciones de los mismos. Además, se pueden emplear otros compuestos iónicos y no iónicos que sirven como fuentes para estos aniones de retirada de electrones en la presente divulgación. Se contempla que el anión de retirada de electrones puede ser, o puede comprender, fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, triflato, bisulfato, o sulfato y similares, o cualquier combinación de los

mismos, en algunos aspectos de la presente divulgación. En otros aspectos, el anión de retirada de electrones puede comprender sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, flurofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorocirconato, fluorotitanato, y similares o cualquier combinación de los mismos.

- 5 De este modo el activador-soporte (por ejemplo, óxido sólido tratado químicamente) usado en las composiciones de catalizador puede ser, o puede comprender, alúmina sometida a tratamiento de fluoruro, alúmina sometida a tratamiento de cloruro, alúmina sometida a tratamiento de bromuro, alúmina sulfatada, sílice-alúmina sometida a tratamiento de fluoruro, sílice-alúmina sometida a tratamiento de cloruro, sílice-alúmina sometida a tratamiento de bromuro, sílice-alúmina sulfatada, sílice-circonia sometida a tratamiento de fluoruro, sílice-circonia sometida a tratamiento de cloruro, sílice-circonia sometida a tratamiento de bromuro, sílice-circonia sulfatada, sílice-titania sometida a tratamiento de fluoruro, alúmina revestida con sílice sometida a tratamiento de fluoruro, alúmina revestida con sílice sulfatada, alúmina revestida con 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-alúmina sometida a tratamiento de fluoruro, sílice-alúmina sulfatada, alúmina revestida con sílice sometida a tratamiento de fluoruro, alúmina revestida con sílice sulfatada, alúmina revestida con sílice fosfatada, y similares o combinaciones de los mismos. En otro aspecto, el activador-soporte comprende alúmina sometida a tratamiento de fluoruro; alternativamente, comprende alúmina sometida a tratamiento de cloruro; alternativamente, comprende alúmina sulfatada; alternativamente, comprende sílice-alúmina sometida a tratamiento de fluoruro; alternativamente, comprende alúmina-sílice sulfatada; alternativamente, comprende sílice-circonia sometida a tratamiento de fluoruro; alternativamente, comprende sílice-circonia sometida a tratamiento de cloruro; o alternativamente, comprende alúmina revestida con sílice sometida a tratamiento de fluoruro.

10 Cuando el componente de retirada de electrones comprende una sal de un anión de retirada de electrones, el contraión o catión de esa sal se puede escoger entre cualquier catión que permita que la sal revierta o se descomponga de nuevo en el ácido durante la calcinación. Los factores que dictan la idoneidad de la sal particular para servir como fuente para el anión de retirada de electrones incluyen, pero sin limitarse a, la solubilidad de la sal en el disolvente deseado, la ausencia de reactividad adversa del catión, los efectos de emparejamiento de iones entre el catión y el anión, las propiedades higroscópicas conferidas a la sal por el catión, y similares, y la estabilidad térmica del anión. Los ejemplos de cationes apropiados en la sal del anión de retirada de electrones incluyen, pero sin limitarse a, amonio, trialquil amonio, tetralalquil amonio, tetraalquil fosfonio, H^+ , $[H(OEt)_2]^+$ y similares.

15 Las combinaciones adicionales de uno o más aniones de retirada de electrones diferentes, en proporciones variables, se pueden usar para adaptar la acidez específica del activador-soporte al nivel deseado. Las combinaciones de los componentes de retirada de electrones se pueden poner en contacto con el material de óxido de forma simultánea o individual, y en cualquier orden que permita la acidez deseada de óxido sólido químicamente tratado. Por ejemplo, un aspecto de la presente divulgación consiste en emplear dos o más compuestos de fuente de aniones de retirada de electrones en dos o más etapas de contacto por separado.

20 De este modo, un ejemplo de dicho proceso por medio del cual se prepara el óxido sólido químicamente tratado es el siguiente: se pone en contacto un óxido sólido seleccionado, o una combinación de óxidos sólidos, con un primer compuesto de fuente de aniones de retirada de electrones para formar una primera mezcla: esta primera mezcla se calcina y posteriormente se pone en contacto con un segundo compuesto de fuente de aniones de retirada de electrones para formar una segunda mezcla; la segunda mezcla se pone en contacto posteriormente para formar un óxido sólido tratado. En dicho proceso, el primer y segundo compuesto fuente de aniones de retirada de electrones pueden ser compuestos iguales o diferentes.

25 El óxido sólido tratado químicamente comprende un material de óxido inorgánico sólido, un material de óxido mixto, o una combinación de materiales de óxido inorgánico, que se trata químicamente con un componente de retirada de electrones, y opcionalmente se trata con una fuente de metal, incluyendo sales metálicas, iones metálicos, u otros compuestos que contienen metal. Los ejemplos no limitantes del metal o ión metálico incluyen cinc, níquel, vanadio, titanio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno, circonio y similares, o combinaciones de los mismos. Los ejemplos de óxidos sólidos tratados químicamente que contienen un metal o ión de metal incluyen, pero sin limitarse a, alúmina impregnada con cinc sometida a tratamiento de cloruro, alúmina impregnada con titanio sometida a tratamiento de fluoruro, alúmina impregnada con cinc sometida a tratamiento de fluoruro, alúmina-sílice impregnada con cinc sometida a tratamiento de cloruro, sílice-alúmina impregnada con cinc sometida a tratamiento de fluoruro, alúmina impregnada con cinc sometida a tratamiento de sulfato, aluminato de cinc sometida a tratamiento de cloruro, aluminato de cinc sometido a tratamiento de fluoruro, aluminato de cinc sulfatado, alúmina revestida con sílice tratada con ácido hexafluorotitánico, alúmina revestida con sílice tratada con cinc y posteriormente sometida a tratamiento de fluoruro, y similares, o cualquier combinación de los mismos.

30 Se puede usar cualquier método de impregnación del material de óxido sólido con un metal. El método por medio del cual se pone en contacto el óxido con la fuente de metal, normalmente una sal o un compuesto que contiene metal, puede incluir, pero sin limitarse a, formación de gel, co-formación de gel, impregnación de un compuesto sobre otro, y similares. Si se desea, el compuesto que contiene metal se añade o se impregna para dar lugar a un óxido sólido en forma de disolución, y posteriormente se convierte en el metal sobre soporte tras calcinación. Por consiguiente, el óxido inorgánico sólido puede además comprender un metal escogido entre cinc, titanio, níquel, vanadio, plata,

cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno y similares o combinaciones de estos metales. Por ejemplo, con frecuencia se usa cinc para impregnar el óxido sólido ya que puede proporcionar una actividad de catalizador mejorada a bajo coste.

5 El óxido sólido se puede tratar con sales metálicas o compuestos que contienen metal antes, después o al mismo tiempo que se trata el óxido sólido con el anión de retirada de electrones. Tras cualquier método de contacto, la mezcla sometida a contacto del compuesto sólido, el anión de retirada de electrones, y el ión metálico normalmente se calcinan. Alternativamente, el material de óxido sólido, la fuente de anión de retirada de electrones y la sal metálica o el compuesto que contiene metal se ponen en contacto y se calcinan de forma simultánea.

10 Se usan diversos procesos para formar el óxido sólido tratado químicamente útil en la presente divulgación. El óxido sólido tratado químicamente puede comprender el producto de contacto de uno o más óxidos sólidos con una o más fuentes de anión de retirada de electrones. No se requiere que el óxido sólido se calcine antes de la puesta en contacto con la fuente de anión de retirada de electrones. Normalmente, el producto de contacto se calcina bien durante o bien después del contacto entre el óxido sólido y la fuente de anión de retirada de electrones. El óxido sólido se puede calcinar o no. Se han presentado diversos procesos para preparar los soportes-activadores de óxido sólido que se pueden emplear en la presente divulgación. Por ejemplo, dichos métodos se describen en las patentes de Estados Unidos Nos. 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; cuyas divulgaciones se incorporan por referencia en su totalidad en la presente memoria.

20 El material de óxido metálico sólido se puede tratar químicamente por medio de contacto con un componente de retirada de electrones, normalmente una fuente de anión de retirada de electrones. Además, el material de óxido sólido normalmente se trata químicamente con un ión metálico, y posteriormente se calcina para formar un óxido sólido tratado químicamente impregnado con metal o que contiene metal. El material de óxido sólido y la fuente de anión de retirada de electrones se pueden poner en contacto y calcinar de forma simultánea.

25 El método por medio del cual se pone en contacto el óxido con el componente de retirada de electrones, normalmente una sal o un ácido de un anión de retirada de electrones, puede incluir, pero sin limitarse a, formación de gel, co-formación de gel, impregnación de un compuesto sobre otro, y similares. De este modo, siguiendo cualquier método de contacto, la mezcla sometida a contacto del óxido sólido, el anión de retirada de electrones y el ión metálico opcional se somete a calcinación.

30 El soporte-activador de óxido sólido (es decir, el óxido sólido tratado químicamente) se puede producir de este modo por medio de un proceso que comprende:

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

35 El soporte-activador de óxido sólido (óxidos sólido químicamente tratado) se puede producir por medio de un proceso que comprende:

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

45 El óxido sólido tratado químicamente se puede producir o formar por medio de contacto del óxido sólido con el compuesto de fuente de anión de retirada de electrones, en el que el compuesto de óxido sólido se calcina antes, durante o después del contacto de la fuente de anión de retirada de electrones, y en el que existe una ausencia sustancial de aluminóxanos, compuestos de organoboro u organoborato y compuesto iónicos ionizantes.

50 La calcinación del óxido sólido tratado generalmente se lleva a cabo en una atmósfera ambiente, normalmente 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 aproximadamente 300 °C a aproximadamente 800 °C, o alternativamente, a una temperatura de 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. De este modo, por ejemplo, la calcinación se puede llevar a cabo durante aproximadamente 1 hora a aproximadamente 10 horas a una temperatura de aproximadamente 350 °C a aproximadamente 550 °C. Se puede emplear cualquier atmosfera ambiente apropiada 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.

5 El material de óxido sólido se puede tratar con una fuente de ión de haluro, ión de sulfato, o una combinación de aniones, opcionalmente tratados con un ión metálico, y posteriormente calcinados para proporcionar el óxido sólido químicamente tratado en forma de un sólido con naturaleza de partículas. Por ejemplo, el material de óxido sólido se puede tratar con una fuente de sulfato (denominado "agente de sulfatación"), una fuente de ión de cloruro (denominado "agente de tratamiento con cloruro"), una fuente de ión fluoruro (denominado un "agente de tratamiento con fluoruro") o una combinación de los mismos, y se calcina para proporcionar el activador de óxido sólido. Los soportes-activadores ácidos útiles incluyen, pero sin limitarse a, alúmina sometida a tratamiento de bromuro, alúmina sometida a tratamiento de cloruro, alúmina sometida a tratamiento de fluoruro, alumina sulfatada, sílice-alúmina sometida a tratamiento de bromuro, sílice-alúmina sometida a tratamiento de cloruro, sílice-alúmina sometida a tratamiento de fluoruro, sílice-alúmina sulfatada, sílice-circonia sometida a tratamiento de bromuro, sílice-circonia sometida a tratamiento de cloruro, sílice-circonia sometida a tratamiento de fluoruro, sílice-circonia sulfatada, sílice-titanita sometida a tratamiento de fluoruro, alúmina tratada con ácido hexafluorotitanico, alúmina revestida con sílice tratada con ácido hexafluorotitanico, sílice-alúmina tratada con ácido hexafluorocircónico, sílice-alúmina tratada con ácido trifluoroacético, boria-alúmina sometida a tratamiento de fluoruro, sílice tratada con ácido tetrafluorobórico, alúmina tratada con ácido tetrafluorobórico, alúmina tratada con ácido hexafluorofosfórico, una arcilla de pilar, tal como montmorillonita de pilar, opcionalmente tratada con fluoruro, cloruro o sulfato; alúmina fosfatada u otros aluminofosfatos opcionalmente tratados con sulfato, fluoruro o cloruro; o cualquier combinación de los anteriores. Además, cualquiera de estos activador-soportes opcionalmente se puede tratar con un ión metálico.

10 El óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido sólido sometido a tratamiento de fluoruro en forma de un sólido con naturaleza de partículas. El óxido sólido sometido a tratamiento de fluoruro se puede formar por medio de contacto de un óxido sólido con un agente de tratamiento con fluoruro. El ión de fluoruro puede añadirse al óxido mediante formación de una suspensión del óxido en un disolvente apropiado tal como un alcohol o agua incluyendo, pero sin limitarse a, el alcohol de uno a tres carbonos debido a su volatilidad y baja tensión superficial. Los ejemplos de agentes de tratamiento con fluoruro apropiados incluyen, pero sin limitarse a, ácido fluorhídrico (HF), fluoruro de amonio (NH_4F), bifluoruro de amonio (NH_4HF_2), tetrafluoroborato de amonio (NH_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_4 , análogos de los mismos y combinaciones de los mismos. También se puede emplear ácido trifilico y triflato de amonio. Por ejemplo, se puede usar bifluoruro de amonio (NH_4HF_2) como agente de tratamiento con fluoruro, debido a su facilidad de uso y disponibilidad.

15 Si se desea, el óxido sólido se trata con un agente de tratamiento de fluoruro durante la etapa de calcinación. Se puede usar cualquier agente de tratamiento de fluoruro capaz de entrar en contacto de forma minuciosa con el óxido sólido durante la etapa de calcinación. Por ejemplo, además de los agentes de tratamiento de fluoruro descritos anteriormente, se pueden usar agentes de tratamiento de fluoruro orgánicos y volátiles. Los ejemplos de agentes de tratamiento de fluoruro orgánicos y volátiles útiles en el presente aspecto de la divulgación incluyen, pero sin limitarse a, freones, perfluorohexano, perfluorobenceno, fluorometano, trifluoroetanol y similares, y combinaciones de los mismos. Generalmente, las temperaturas de calcinación deben ser suficientemente elevadas para descomponer el compuesto y liberar fluoruro. Se puede usar también ácido fluorhídrico gaseoso (HF) o el propio flúor (F_2) con el óxido sólido si se lleva a cabo el tratamiento de fluoruro durante la calcinación. También se pueden emplear tetrafluoruro de silicio (SiF_4) y compuestos que contienen tetrafluoroborato (BF_4^-). Un método apropiado para la puesta en contacto del óxido sólido con el agente de tratamiento de fluoruro consiste en vaporizar el agente de tratamiento de fluoruro para dar lugar a una corriente de gases usada para someter a tratamiento de fluoruro el óxido sólido durante la calcinación.

20 Similarmente, el óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido sólido sometido a tratamiento de cloruro en forma de un sólido con naturaleza de partículas. El óxido sólido sometido a tratamiento de cloruro se forma por medio de contacto de un óxido sólido con un agente de tratamiento de cloruro. El ión de cloruro se puede añadir al óxido mediante la formación de una suspensión del óxido en un disolvente apropiado. El óxido sólido se puede tratar con un agente de tratamiento de cloruro durante la etapa de calcinación. Se puede usar cualquier agente de tratamiento de cloruro capaz de servir como fuente de cloruro y de poner en contacto de forma minuciosa el óxido durante la etapa de calcinación, tal como SiCl_4 , SiMe_2Cl_2 , TiCl_4 , BCl_3 , y similares, incluyendo mezclas de los mismos. Se pueden usar agentes de tratamiento de cloruro orgánicos y volátiles. Los ejemplos de agentes de tratamiento de cloruro orgánicos y volátiles apropiados incluyen, pero sin limitarse a, determinados freones, perclorobenceno, clorometano, diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, tricloroetanol y similares o cualquier combinación de los mismos. Se puede usar también ácido clorhídrico gaseoso o el propio cloro con el óxido sólido durante la calcinación. Un método apropiado de contacto del óxido con el agente de tratamiento de cloruro consiste en vaporizar un agente de tratamiento de cloruro en el interior de una corriente de gas para fluidizar el óxido sólido durante la calcinación.

25 La cantidad de ión de fluoruro o cloruro presente antes de la calcinación del óxido sólido generalmente es de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 % en peso, cuando el porcentaje en peso se basa en el peso del óxido sólido, por ejemplo, sílice-alúmina, antes de la calcinación. La cantidad de ión de fluoruro o cloruro presente antes

de la calcinación del óxido sólido puede ser de aproximadamente 1 a aproximadamente 25 % en peso, y de aproximadamente 2 a aproximadamente 20 % en peso. La cantidad de ión de fluoruro o cloruro presente antes de la calcinación del óxido sólido puede ser de aproximadamente 4 a aproximadamente 10 % en peso. Una vez impregnado con haluro, el óxido sometido a tratamiento con haluro se puede secar por medio de cualquier método apropiado que incluye, pero sin limitarse a, filtración por succión, seguido de evaporación, secado a vacío, secado por pulverización, y similares, aunque también es posible iniciar la etapa de calcinación de forma inmediata sin secar el óxido sólido impregnado.

La sílice-alúmina usada para preparar la sílice-alúmina tratada normalmente tiene un volumen de poros mayor que aproximadamente 0,5 cc/g. El volumen de poros puede ser mayor que aproximadamente 0,8 cc/g, y mayor que aproximadamente 1,0 cc/g. Además, la sílice-alúmina generalmente tiene un área superficial mayor que aproximadamente 100 m²/g. El área superficial puede ser mayor de aproximadamente 250 m²/g. El área superficial puede ser mayor que aproximadamente 350 m²/g.

La sílice-alúmina utilizada en la presente divulgación normalmente tiene un contenido de alúmina de aproximadamente 5 a aproximadamente 95 % en peso. El contenido de alúmina de la sílice-alúmina puede ser de aproximadamente 5 a aproximadamente 50 %, o de aproximadamente 8 % a aproximadamente 30 %, de alúmina en peso. Se pueden emplear compuestos de sílice-alúmina de elevado contenido de alúmina, en los que el contenido de alúmina de estos compuestos de sílice-alúmina normalmente varía de aproximadamente 60 % a aproximadamente 90 %, o de aproximadamente 65 % a aproximadamente 80 % de alúmina en peso. El componente de óxido sólido puede comprender alúmina sin sílice, y el componente de óxido sólido puede comprender 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 con naturaleza de partículas. Opcionalmente, el óxido sulfatado se trata de forma adicional con un ión metálico de forma que el óxido sulfatado calcinado comprende un metal. El óxido sólido sulfatado puede comprender sulfato y alúmina. En algunos casos, se forma alúmina sulfatada por medio de un proceso en el que se trata alúmina con una fuente de sulfato, por ejemplo, ácido sulfúrico, o una sal de sulfato tal como sulfato de amonio. Este proceso generalmente se lleva a cabo formando una suspensión de la alúmina en un disolvente apropiado, tal como alcohol o agua, en el que se ha añadido la concentración deseada del agente de sulfatación. Los disolventes orgánicos apropiados incluyen, pero sin limitarse, el alcohol de uno a tres carbonos debido a su volatilidad y baja tensión superficial.

La cantidad de ión de sulfato presente antes de la calcinación puede ser de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 100 partes en peso del ión de sulfato a aproximadamente 100 partes en peso del óxido sólido. La cantidad de ión de sulfato presente antes de la calcinación puede ser de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 partes en peso de ión de sulfato hasta aproximadamente 100 partes en peso de óxido sólido, y de aproximadamente 5 a aproximadamente 30 partes en peso de ión de sulfato hasta aproximadamente 100 partes en peso de óxido sólido. Estas proporciones en peso se basan en el peso del óxido sólido antes de la calcinación. Una vez impregnado con el sulfato, el óxido sulfatado se puede secar por medio de cualquier método apropiado que incluye, pero sin limitarse a, filtración por succión seguido de evaporación, secado a vacío, secado por pulverización, y similares, aunque es posible iniciar la etapa de calcinación de forma inmediata.

El soporte-activador usado en la preparación de las composiciones de catalizador de la presente divulgación puede comprender un soporte-activador apto para intercambio iónico, incluyendo, pero sin limitarse a, compuestos de silicato y aluminosilicato o minerales, ya sea con estructuras en forma de capas o sin forma de capas, y combinaciones de los mismos. Se puede usar los aluminosilicatos en forma de capas aptos para intercambio iónico, tales como las arcillas en pilar como activador-soportes. Cuando el activador-soporte ácido comprende un activador-soporte apto para intercambio iónico, opcionalmente se puede tratar con al menos un anión de retirada de electrones tal como los divulgados en la presente memoria, aunque normalmente el activador-soporte apto para intercambio iónico no se trata con un anión de retirada de electrones.

El activador-soporte de la presente divulgación puede comprender minerales de arcilla que tienen cationes aptos para intercambio y capas susceptibles de expansión. Los activadores-soportes minerales de arcilla normales incluyen, pero sin limitarse a, aluminosilicatos en forma de capas aptos para intercambio iónico tales como arcillas en pilar. Aunque se usa el término "soporte", no significa que deba interpretarse como un componente inerte de la composición de catalizador, sino que debe considerarse como parte activa de la composición de catalizador, debido a su asociación estrecha con el componente de metaloceno.

Los materiales de arcilla de la presente divulgación pueden englobar materiales bien en su estado natural o que se han tratado con diversos iones por medio de humectación, intercambio iónico, o formación de pilares. Normalmente, el activador-soporte de material de arcilla de la presente divulgación comprende arcillas que se han sometido a intercambio iónico con cationes grandes, incluyendo cationes complejos de metal altamente cargado, polinucleares. No obstante, los activadores-soportes de material de arcilla de la presente divulgación también engloban arcillas que no se han sometido a intercambio iónico con sales simples, incluyendo, pero sin limitarse a, sales de Al(III), Fe(II), Fe(III) y Zn(II) con ligandos tales como haluro, acetato, sulfato, nitrato o nitrito.

El activador-soporte puede comprender una arcilla en forma de pilar. La expresión "arcilla en forma de pilar" se usa para hacer referencia a materiales de arcilla que se han sometido a intercambio iónico con cationes de complejo metálico altamente cargados, normalmente polinucleares y grandes. Los ejemplos de dichos iones incluyen, pero sin limitarse a, iones de Keggin que pueden tener cargas tales como 7+, diversos polioxometalatos, y otros iones grandes. De este modo, la expresión formación de pilares se refiere a una reacción de intercambio simple en la que los cationes aptos para intercambio del material de arcilla se sustituyen por iones altamente cargados y grandes, tales como iones de Keggin. Estos cationes poliméricos se inmovilizan posteriormente con capas intermedias de arcilla y cuando se calcina se convierten en "pilares" de óxido metálico, actuando de soporte de manera eficaz para las capas de arcilla como estructura de tipo columnar. De este modo, una vez que se seca la arcilla y se calcina para producir los pilares de soporte entre las capas de arcilla, la estructura reticular expandida se mantiene y la porosidad se mejora. Los poros resultantes pueden variar en cuanto a forma y tamaño como función del material de formación de pilares y el material de arcilla parental que se use. Los ejemplos de arcilla con pilares y de formación de pilares se encuentran en T.J. Pinnavia, *Science* 20 (4595), 365-371 (1983); J. M. Thomas, *Intercalation Chemistry* (S. Whittington and A. Jacobson, eds). Cap. 3, pp 55-99, Academic Press, Inc. (1972); patente de Estados Unidos Nos. 4.452.910; 5.376.611 y 4.060.480; cuyas divulgaciones se incorporan en su totalidad por referencia en la presente memoria.

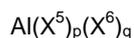
El proceso de formación de pilares utiliza minerales de arcilla que tienen cationes aptos para intercambio y capas susceptibles de expansión. Se puede usar cualquier arcilla con pilares que pueda mejorar la polimerización de olefinas en la composición de catalizador de la presente invención. Por tanto, los minerales de arcilla apropiados para formación de pilares incluyen, pero sin limitarse a, alofanos; esmectitas; tanto dioctaédricas (Al) como tri-octaédricas (Mg) y derivados de las mismas tales como montmorillonitas (bentonitas), nontronitas, hectoritas o laponitas; halositas; vermiculitas; micas; fluoromicas; cloritas; arcillas de capas mixtas; arcillas fibrosas que incluyen pero sin limitación 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 en forma de pilar comprende bentonita o montmorillonita. El componente principal de bentonita es montmorillonita.

La arcilla con forma de pilar se puede pretratar si se desea. Por ejemplo, la bentonita con forma de pilar se pretrata por medio de secado a aproximadamente 300 °C bajo atmósfera inerte, normalmente nitrógeno seco, durante aproximadamente 3 horas, añadiéndose al reactor de polimerización. Aunque se describe un pretratamiento a modo de ejemplo en la presente memoria, debería comprenderse que el pretratamiento se puede llevar a cabo a muchas otras temperaturas y tiempos, incluyendo cualquier combinación de etapas de temperatura y tiempo, quedando todas ellas englobadas por la presente divulgación.

El activador-soporte usado para preparar las composiciones de catalizador de la presente divulgación se puede combinar con otros materiales de soporte inorgánicos, incluyendo, pero sin limitarse a, zeolitas, óxidos inorgánicos, óxidos inorgánicos fosfatados, y similares. En un aspecto, los materiales de soporte normales que se usan incluyen, pero sin limitarse a, sílice, sílice-alúmina, alúmina, titanía, circonia, magnesita, boria, toria, aluminofosfato, fosfato de aluminio, sílice-titanía, sílice coprecipitada/titanía, mezclas de las mismas o cualquiera combinación de las mismas.

El proceso de preparación de estos activadores-soportes puede incluir precipitación, co-precipitación, impregnación, formación de gel, formación de gel-poros, calcinación (hasta 900 °C), secado por pulverización, secados por vaporización instantánea, secado rotatorio y calcinación, molienda, tamizado y operaciones similares.

Un compuesto de organoaluminio apropiado para su uso en la presente divulgación puede comprender un compuesto de alquilaluminio. Por ejemplo, el compuesto de organoaluminio puede comprender un compuesto de trialquilaluminio, que tiene la fórmula general AlR_3 . Los ejemplos no limitantes de compuestos de trialquilaluminio apropiados para su uso en la presente divulgación incluyen triisobutilaluminio (TiBA o TiBAI); tri-n-butilaluminio (TNBA); tri-octil-butilaluminio (TOBA); trietilaluminio (TEA); y/o otros complejos de alquil-aluminio apropiados y combinaciones de los mismos. Adicionalmente, se pueden usar los compuestos de alquilaluminio parcialmente hidrolizados y/o aluminoxanos. El compuesto de organoaluminio puede comprender un compuesto representado por la fórmula general:



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

Un proceso para la preparación de un polímero del tipo divulgado en la presente memoria puede comprender la polimerización de un monómero de olefina en presencia de un sistema de catalizador que comprende al menos dos complejos de metaloceno. En dichas realizaciones, el primer y segundo complejos de metaloceno son del tipo descrito en la presente memoria (es decir, MTE-A y MTE-B) y tiene como resultado la formación de dos componentes del polímero cuando se emplean ambos catalizadores en un reactor individual.

Se polimeriza un monómero (etileno) usando las metodologías divulgadas en la presente memoria para producir un polímero del tipo divulgado en la presente memoria. El polímero puede comprender un homopolímero. En una realización, el polímero es un homopolímero. Debe entenderse que puede estar presente una cantidad de

comonómero irrelevante en los polímeros divulgados en la presente memoria y que el polímero aún se puede considerar un homopolímero. En la presente memoria, una cantidad irrelevante de comonómero se refiere a una cantidad que no afecta sustantivamente a las propiedades del polímero divulgado en la presente memoria. 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, basado en el peso total del polímero.

El polímero puede incluir otros aditivos. Los ejemplos de aditivos incluyen, pero sin limitación, agentes antiestáticos, colorantes, estabilizadores, nucleadores, modificadores de superficie, pigmentos, agentes de deslizamiento, antibloques, agentes adherentes, coadyuvantes de procesamiento de polímeros y combinaciones de los mismos. Dichos aditivos se pueden usar de forma singular o en combinación y se pueden incluir en el polímero antes, durante o después de la preparación del polímero como se describe en la presente memoria. Dichos aditivos se pueden añadir por medio de cualquier técnica apropiada, por ejemplo durante una etapa de extrusión o formación de compuestos tales como formación de pellas o procesamiento posterior para dar lugar al artículo de uso final.

Un polímero del tipo descrito en la presente memoria se caracteriza por una densidad igual o mayor que 0,960 g/cc, alternativamente mayor que aproximadamente 0,9615 g/cc o alternativamente mayor que aproximadamente 0,9625 g/cc como se determina de acuerdo con ASTM D 1505.

Un polímero del tipo descrito en la presente memoria es una resina bimodal. En la presente memoria, la "modalidad" de la resina polimérica se refiere a la forma de su curva de distribución de peso molecular, es decir, el aspecto de la gráfica de la fracción en peso de polímero como función de su peso molecular, como se muestra por medio de, por ejemplo, cromatografía de permeabilidad de gel (GPC). La fracción en peso de polímero se refiere a la fracción en peso de moléculas de un tamaño concreto. Un polímero que tiene una curva de distribución de peso molecular que muestra un pico individual puede referirse como un polímero unimodal, un polímero que tiene una curva que muestra dos picos diferentes puede referirse como un polímero bimodal o de tipo bimodal, un polímero que tiene una curva que muestra tres picos distintos puede referirse como un polímero trimodal, etc. Los polímeros que tienen curvas de distribución de peso molecular que muestran más de un pico se pueden referir colectivamente como polímeros o resinas multimodales. Debe apreciarse que, en algunos casos, el polímero multimodal parece tener un pico individual por medio, por ejemplo, de análisis de GPC, cuando de hecho el propio polímero es multimodal. En tales casos, el solapamiento de picos puede oscurecer la presencia de otros picos y puede implicar unimodalidad, cuando de hecho la unimodalidad es una representación más precisa de la naturaleza del polímero o polímeros.

El polímero se caracteriza como resina bimodal. Dicha resina bimodal puede mostrar dos picos distintos atribuibles a un componente de peso molecular elevado (HMW) y un componente de peso molecular bajo (LMW). En una realización, el componente de LMW está presente en la composición polimérica en una cantidad de aproximadamente 60 % a aproximadamente 90 %, alternativamente de aproximadamente 65 % a aproximadamente 90 %, o alternativamente de aproximadamente 70 % a aproximadamente 88 %. En una realización, el componente de HMW está presente en el polímero en una cantidad de aproximadamente 10 % a aproximadamente 40 %, alternativamente de aproximadamente 10 % a aproximadamente 35 % o alternativamente de aproximadamente 12 % a aproximadamente 30 %.

En una realización, un polímero del tipo descrito en la presente memoria tiene un peso molecular medio expresado en peso (M_w) de aproximadamente 100 kg/mol a aproximadamente 180 kg/mol; alternativamente de aproximadamente 110 kg/mol a aproximadamente 170 kg/mol; o alternativamente de aproximadamente 120 kg/mol a aproximadamente 160 kg/mol. El peso molecular medio expresado en peso describe la distribución de peso molecular de un polímero y se calcula de acuerdo con la ecuación 1:

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

en la que N_i es el número de moléculas con peso molecular M_i .

Un polímero del tipo descrito en la presente memoria se puede caracterizar por una distribución de peso molecular (MWD) de aproximadamente 6 a aproximadamente 20, alternativamente de aproximadamente 7 a aproximadamente 18, o alternativamente de aproximadamente 7,5 a aproximadamente 16. El MWD es la relación de M_w con respecto al peso molecular medio expresado en número (M_n), que también se denomina índice de polidispersidad (PDI) o más simplemente polidispersidad. El peso molecular medio expresado en número es la medida común de los pesos moleculares de los polímeros individuales y se puede calcular de acuerdo con la ecuación (2):

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

en la que N_i es el número de moléculas con un peso molecular M_i .

Un polímero del tipo descrito en la presente memoria se caracteriza de forma adicional por una relación de peso molecular medio z (M_z) con respecto a M_w (M_z/M_w) de aproximadamente 3 a aproximadamente 7, alternativamente de aproximadamente 3,5 a aproximadamente 6,5, o alternativamente de aproximadamente 4,5 a aproximadamente 6. El peso molecular medio- z es la media de peso molecular de orden superior que se calcula de acuerdo con la ecuación (3):

$$M_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2} \quad (3)$$

en la que N_i es el número de moléculas con un peso molecular M_i . La relación de M_z/M_w es otro indicativo de la amplitud del MWD del polímero. En una realización, un polímero del tipo descrito en la presente memoria tiene un M_z de aproximadamente 300 kg/mol a aproximadamente 1000 kg/mol; alternativamente de aproximadamente 500 kg/mol a aproximadamente 900 kg/mol; o alternativamente de aproximadamente 600 kg/mol a aproximadamente 850 kg/mol.

Un polímero del tipo descrito en la presente memoria tiene un índice en masa fundida, MI, dentro del intervalo de aproximadamente 0,5 gramos por cada 10 minutos (g/10 min) a aproximadamente 4,0 g/10 minutos, alternativamente de aproximadamente 0,5 g/10 minutos a aproximadamente 3,0 g/10 minutos, o alternativamente de aproximadamente 0,75 g/10 minutos a aproximadamente 2,5/10 minutos. El índice en masa fundida (MI) se refiere a la cantidad de polímero que se puede hacer pasar a través de un orificio indizador en masa fundida de 0,0825 pulgadas (0,21 cm) de diámetro cuando se somete a una fuerza de 2160 gramos en diez minutos a 190 °C, tal y como viene determinado de acuerdo con ASTM D1238.

En una realización, un polímero del tipo descrito en la presente memoria tiene una viscosidad a cizalladura cero (E_0) dentro del intervalo de aproximadamente 8000 Pa·s a aproximadamente 50000 Pa·s, alternativamente de aproximadamente 10000 Pa·s a aproximadamente 45000 Pa·s, o alternativamente de aproximadamente 15000 Pa·s a aproximadamente 40000 Pa·s, tal y como viene determinado de acuerdo con el modelo de Carreau-Yasuda (CY), que viene representado por medio de la ecuación (4):

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

en la que

E = viscosidad (Pa·s)

$\dot{\gamma}$ = tasa de cizalladura (1/s)

a = parámetro de amplitud reológica

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

E_0 = viscosidad a cizalladura cero (Pa·s) [define la meseta Newtoniana]

n = constante de la ley de energía [define la pendiente final de la región de tasa de cizalladura elevada].

Para facilitar el ajuste del modelo, la constante de la ley de energía n se mantiene en un valor constante. Los detalles de la significancia e interpretación del modelo CY y los parámetros derivados se pueden encontrar en: C. A. Hieber y H. H. Chiang, *Rheol. Acta*, 28, 231 (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 I, Fluid Mechanics, 2ª edición, John Wiley & Sons (1987), cada uno de los cuales se incorpora por referencia en su totalidad en la presente memoria.

La viscosidad a cizalladura cero se refiere a la viscosidad de la composición polimérica a una tasa de cizalladura cero y es indicativa de la estructura molecular de los materiales. Además, para las masas fundidas poliméricas, la viscosidad a cizalladura cero con frecuencia es un indicador útil de los atributos de procesado tales como resistencia en masa fundida en el moldeo por soplado y tecnologías de espuma y estabilidad de burbuja en el soplado de películas. Por ejemplo, cuanto más elevada es la viscosidad a cizalladura cero, mejor es la resistencia en masa fundida o la estabilidad de burbujas.

En una realización, un polímero del tipo descrito en la presente memoria tiene un valor de CY- a definido por medio de la Ecuación (4) mayor que aproximadamente 0,2, alternativamente mayor que aproximadamente 0,26, o alternativamente mayor que aproximadamente 0,30.

En una realización, un polímero del tipo descrito en la presente memoria tiene un tiempo de relajación reológico (τ), definido por medio de la Ecuación (4), dentro del intervalo de aproximadamente 0,01 s a aproximadamente 0,35 s, alternativamente, de aproximadamente 0,03 a aproximadamente 0,35 s, o alternativamente, de aproximadamente 0,05 s a aproximadamente 0,35 s. La tasa de relajación se refiere a los tiempos de relajación viscosos del polímero y es indicativa de una distribución de tiempos de relajación asociados a la distribución amplia de pesos moleculares.

Los polímeros del tipo divulgado en la presente memoria se pueden conformar para dar lugar a artículos de fabricación o artículos de uso final usando técnicas conocidas en la técnica tales como extrusión, moldeo por soplado, moldeo por inyección, hilado de fibras, termo-conformación y colada.

En una realización, los polímeros divulgados en la presente memoria se conforman para dar lugar a una película usando cualquier tecnología apropiada para la preparación de una película. Por ejemplo, la película puede producirse por medio de un proceso de película de colada de coextrusión en el que los polímeros en masa fundida del tipo divulgado en la presente memoria se someten a co-extrusión a través de una rendija o boquilla para formar una lámina fina sometida a extrusión. La película o lámina se somete a extrusión sobre un rodillo enfriado con agua. El rodillo enfriado funciona para inactivar de forma inmediata la lámina o película a partir de su estado fundido hasta un estado sólido.

En una realización, la lámina o película se hace pasar posteriormente a través de rodillos diseñados para estirar la lámina en las diferentes direcciones axiales para producir películas orientadas biaxialmente, que se pueden adaptar y enrollar para el transporte o almacenamiento.

En una realización, se forman polímeros del tipo divulgado en la presente memoria para dar lugar a una película por medio de un proceso de película soplada. En un proceso de película soplada, la masa fundida plástica se somete a extrusión a través de una boquilla granular, normalmente vertical, para formar un tubo con pared. El tamaño del tubo es una función de la relación de soplado que se controla por medio de la cantidad de aire introducido en la boquilla. Posteriormente, se mueve la boquilla hacia arriba hasta que pasa a través de rodillos de presión donde se aplanan el tubo. El tubo aplanado se recoge posteriormente en forma enrollada. En algunos casos, los bordes del tubo se deslizan formando dos láminas planas que se recogen posteriormente en forma enrollada. El enfriamiento del tubo de película soplada se logra a través del uso de un anillo de aire que se asienta sobre la parte superior de la boquilla e insufla aire frío contra la superficie exterior del tubo. En las líneas de alto rendimiento, se puede hacer circular aire enfriado nuevo de forma continua en el interior de la burbuja, permitiendo mayores tasas de rendimiento. Esta forma de enfriamiento de la burbuja se conoce como Enfriamiento de Burbuja Interno (IBC). Normalmente, la relación de soplado entre la boquilla y la burbuja soplada sería de 1,5 a 4 veces el diámetro de la boquilla. El estirado entre el espesor de la pared en masa fundida y el espesor de la película fría tiene lugar en las direcciones radial y longitudinal y se controla fácilmente por medio de cambio del volumen de aire en el interior de la burbuja y modificación de la velocidad de despegue de la línea.

La película formada a partir de las resinas poliméricas de la presente divulgación puede ser de cualquier espesor deseado por el usuario. Por ejemplo, la película puede tener un espesor que varíe de aproximadamente 0,75 milésimas de pulgada (19 micrómetros) a aproximadamente 3 milésimas de pulgada (76,2 micrómetros); alternativamente de aproximadamente 1 milésima de pulgada (25,4 micrómetros) a aproximadamente 2,5 milésimas de pulgada (63,5 micrómetros); o alternativamente de aproximadamente 1,5 milésimas de pulgada (38,1 micrómetros) a aproximadamente 2,0 milésimas de pulgada (50,8 micrómetros).

En una realización, las películas formadas a partir de los polímeros de la presente divulgación pueden mostrar propiedades de película mejoradas. Por ejemplo, dichas películas pueden mostrar tasas de transmisión de vapor de humedad reducidas (MVTR).

En una realización, los polímeros del tipo divulgado en la presente memoria que tienen una densidad de 0,960 g/cc a aproximadamente 0,967 g/cc se conforman para dar lugar a películas de 1 milésima de pulgada (25,4 μm) por medio de un proceso de película soplada. Los polímeros convencionales que tienen densidades dentro del intervalo de 0,960 g/cc a aproximadamente 0,967 g/cc pueden mostrar una tasa de transmisión de vapor de humedad de X cuando $X = k_1[-61,95377 + 39,52785(M_z/M_w) - 8,16974(M_z/M_w)^2 + 0,55114(M_z/M_w)^3] + k_2(-114,01555(\tau) + 37,68575(M_z/M_w)(\tau) - 2,89177(M_w/M_z)^2(\tau)) + k_3(120,37572(\tau)^2 - 25,91177(M_z/M_w)(\tau)^2) + k_4\{18,03254(\tau)^3\}$ cuando M_w es de aproximadamente 100 kg/mol a aproximadamente 180 kg/mol; M_z es de aproximadamente 300 kg/mol a aproximadamente 1000 kg/mol; τ es de aproximadamente 0,01S a aproximadamente 0,35S. Las constantes, k_1 , k_2 , k_3 y k_4 se definen como a continuación; k_1 es 1 g/100 pulgada²-día (1 pulgada = 2,54 cm); k_2 es 1 g/100 pulgada²-día·s (1 pulgada = 2,54 cm); k_3 es 1 g/100 pulgada²-día·s² (1 pulgada = 2,54 cm); y k_4 es 1 g/100 pulgada²-día·s³. Los polímeros del tipo divulgado en la presente memoria que tienen una densidad de 0,960 g/cc a aproximadamente 0,967 g/cc cuando se conforman para dar lugar a películas de 1 milésima de pulgada (25,4 μm) de espesor por medio de un proceso de película soplada, muestran valores de MVTR que varían de aproximadamente 0 a aproximadamente 20 % mayores que X. En una realización las películas formadas a partir de polímeros del tipo divulgado en la presente memoria pueden mostrar un MVTR igual o menor que aproximadamente 0,55 gramos-milésima de pulgada (1 milésima de pulgada = 25,4 μm) por cada 100 pulgadas cuadradas por día (g-milésima de pulgada/100 pulgada²/día), alternativamente igual o menor que aproximadamente 0,50 g-milésima de pulgada (1 milésima de pulgada = 25,4 μm)/100 pulgada²/día, o alternativamente igual o menor que

aproximadamente 0,46 g-milésima de pulgada (1 milésima de pulgada = 25,4 μm)/100 pulgada²/día medido de acuerdo con ASTM F 1249. El MTR mide el paso de H₂O gaseosa a través de una barrera. El MVTR también se puede referir como la tasa de transmisión de vapor de agua (MVTR). Normalmente, el MVTR se mide en una cámara especial, dividida verticalmente por un sustrato/material de barrera. En una cámara hay una atmósfera seca y la otra cámara hay una atmósfera húmeda. Se lleva a cabo un ensayo de 24 horas para ver cuanta humedad pasa a través del sustrato/barrera desde la cámara "húmeda" a la cámara "seca" en condiciones en las que se puede especificar una cualquiera de las cinco combinaciones de temperatura y humedad en la cámara "húmeda".

Las películas producidas a partir de los polímeros de la presente divulgación se pueden usar en la formación de cualquier diversidad de artículos de uso final. Por ejemplo, el polímero se puede someter a extrusión para dar lugar a una lámina, que posteriormente se somete a termo-conformación para dar lugar a un artículo de uso final tal como un recipiente, una copa, una bandeja, un palé, un juguete o un componente de otro producto. Otros ejemplos no limitantes de artículos de uso final que se pueden producir a partir de las películas de la presente divulgación incluyen bolsas publicitarias, bolsas para camisetas, revestimientos para cubos de basura, bolsas de papel para la compra, bolsas de plástico, envases para alimentos para contenidos tales como cereales, galletas, queso, carne, etc, papel transparente para envolver y otros productos. En una realización, los polímeros divulgados en la presente memoria (polietileno) se pueden conformar para dar lugar a películas que pueden ser útiles en el envasado de alimentos.

Ejemplo 1

Se prepararon los polímeros del tipo descrito en la presente memoria usando un sistema de catalizador que comprendía al menos dos complejos de metaloceno (por ejemplo, MTE-A y MTE-B), un óxido sólido (por ejemplo, alúmina sulfatada) y un compuesto de organoaluminio (por ejemplo, tri-isobutilaluminio (Tiba)). Específicamente, se prepararon 4 muestras, designadas como Muestras 1-4, de homopolímeros de polietileno tal y como se divulga en la presente memoria. Se evaluaron diversas propiedades de 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 comercialmente disponible en Chevron Phillips Chemical Company LLC. Las Figuras 1 y 2 presentan los perfiles de distribución de peso molecular y un diagrama de la viscosidad en masa fundida dinámica como función de la frecuencia para las muestras, respectivamente.

Tabla 1

Muestra N°	9659	1	2	3	4	
MTE-A		(5)	(5)	(5)	(5)	
MTE-B		(16)	(16)	(16)	(16)	
Propiedades						
Índice en masa fundida (g/10 min.)	1,1	1,4	1,8	1,5	1,6	
Densidad, g/cc	0,965	0,965	0,965	0,965	0,964	
GPC (kg/mol)						
M _n	14	15	16	11	16	
M _w	144	137	129	134	137	
M _z	1259	695	637	812	679	
M _w /M _n	8,8	8,9	7,9	12,2	8,5	
M _z /M _w	8,8	5,1	4,9	6,1	5,0	
Reología						
Eta ₀ (Pa-s)	9,5E+04	2,2E+04	1,8E+04	1,5E+04	2,6E+04	
Tau ₀ (s)	0,1470	0,1046	0,0679	0,2148	0,1494	
a ₀	0,1649	0,2663	0,2496	0,3734	0,2600	
MVTR g/(100 pulgada ² -día) (1 pulgada = 2,54 cm), 90 % HR						
Modo de Película Soplada LLDPE, 1 milésima de pulgada	0,56	0,46	0,46	0,46	0,45	

Las realizaciones y ejemplos descritos en la presente memoria son únicamente ejemplares, y no se pretende que sean limitantes. Muchas variaciones y modificaciones de la invención divulgada en la presente memoria son posibles y se encuentran dentro del alcance de la invención. Cuando se comentan de forma expresa intervalos numéricos o limitaciones, debería comprenderse que dichos intervalos o limitaciones incluyen intervalos iterativos o limitaciones de magnitud similar que se encuentran dentro de los intervalos comentados de forma expresa o limitaciones (por ejemplo, de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 incluye 2, 3, 4, etc.; más de 0,10 incluye 0,11, 0,12, 0,13, etc.). Se pretende que el uso del término "opcionalmente" con respecto a cualquier elemento de una reivindicación signifique que el elemento en cuestión se requiere, o alternativamente, no se requiere. Se pretende que ambas alternativas se encuentren dentro del alcance de la reivindicación. El uso de términos más amplios tales como

comprende, incluyen, tiene, etc., debería comprenderse para proporcionar apoyo a términos más restrictivos tales como consiste en, consisten esencialmente en, formado sustancialmente por, etc.

5 Por consiguiente, el alcance de protección no se encuentra limitado por la descripción explicada anteriormente sino que únicamente viene limitado por las reivindicaciones como se muestra a continuación. Cada una de las reivindicaciones se incorpora en la memoria descriptiva como una realización de la presente invención. De este modo, las reivindicaciones son una descripción adicional y se presenta además de la descripción detallada de la presente invención. Las divulgaciones de todas las patentes, solicitudes de patente, y publicaciones citadas en la presente memoria se incorporan a modo de referencia, en el sentido de que proporcionan ejemplos, procedimientos y otros detalles complementarios a los explicados en la presente memoria.

10

REIVINDICACIONES

- 1.- Un polímero bimodal que comprende polietileno, que tiene un índice en masa fundida de aproximadamente 0,5 g/10 minutos a aproximadamente 4,0 g/10 minutos y una densidad igual o mayor que 0,96 g/cc que cuando se conforma para dar lugar a una película de 1 milésima de pulgada (25,4 μm) muestra una tasa de transmisión de vapor de humedad que varía de más de 0 a igual a aproximadamente 20 % mayor que X cuando $X = k_1[-61,95377 + 39,52785(M_z/M_w) - 8,16974(M_z/M_w)^2 + 0,55114(M_z/M_w)^3] + k_2^2(-114,01555(\tau) + 37,68575(M_z/M_w)(\tau) - 2,89177(M_w/M_z)^2(\tau)) + k_3(120,37572(\tau)^2 - 25,91177(M_z/M_w)(\tau)^2) + k_4\{18,03254(\tau)^3\}$ cuando M_w es de aproximadamente 100 kg/mol a aproximadamente 180 kg/mol; M_z es de aproximadamente 300 kg/mol a aproximadamente 1000 kg/mol; τ es de aproximadamente 0,01s a aproximadamente 0,35s; k_1 es 1 g/100 pulgada²·día (1 pulgada = 2,54 cm); k_2 es 1 g/100 pulgada²·día·s (1 pulgada = 2,54 cm); k_3 es 1 g/100 pulgada²·día·s² (1 pulgada = 2,54 cm); y k_4 es 1 g/100 pulgada²·día·s³, y en el que el polímero tiene una relación de peso molecular medio-z con respecto a peso molecular medio expresado en peso de aproximadamente 3 a aproximadamente 7.
- 2.- El polímero de la reivindicación 1 que tiene un componente de peso molecular elevado (HMW) y un componente de peso molecular bajo (LMW).
- 3.- El polímero de la reivindicación 2 en el que el componente HMW está presente en una cantidad de aproximadamente 60 % a aproximadamente 90 %, basado en el peso total del polímero y el componente LMW está presente en una cantidad de aproximadamente 10 % a aproximadamente 40 %, basado en el peso total del polímero.
- 4.- El polímero de la reivindicación 1, que tiene un índice de polidispersidad de aproximadamente 6 a aproximadamente 20, o que tiene un tiempo de relajación reológico de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,35s.
- 5.- El polímero de la reivindicación 1, en el que el polímero comprende un homopolímero de etileno.
- 6.- El polímero de la reivindicación 1, que tiene un peso molecular medio expresado en peso de aproximadamente 100 kg/mol a aproximadamente 180 kg/mol.
- 7.- El polímero de la reivindicación 1 que tiene un peso molecular medio-z de aproximadamente 300 kg/mol a aproximadamente 1000 kg/mol.
- 8.- El polímero de la reivindicación 1 que tiene una viscosidad a cizalladura nula de aproximadamente 8000 Pa·s a aproximadamente 50000 Pa·s, o que tiene un valor CY-a mayor de aproximadamente 0,2.
- 9.- El polímero de la reivindicación 1 que, cuando se conforma para dar lugar a una película de 1 milésima de pulgada (25,4 μm) de espesor muestra una tasa de transmisión de vapor de humedad igual o menor que aproximadamente 0,55 g·milésima de pulgada (1 milésima de pulgada = 25,4 μm)/100 pulgada² (1 pulgada = 2,54 cm) en 24 horas, tal y como se determina por medio de ASTM F 1249.
- 10.- El polímero de la reivindicación 1 que, cuando se conforma para dar lugar a una película de 1 milésima de pulgada (25,4 μm) de espesor muestra una tasa de transmisión de vapor de humedad igual o menor que aproximadamente 0,50 g·milésima de pulgada (1 milésima de pulgada = 25,4 μm)/100 pulgada² (1 pulgada = 2,54 cm) en 24 horas, tal y como se determina por medio de ASTM F 1249.
- 11.- El polímero de la reivindicación 1, que tiene una relación de peso molecular medio-z con respecto a peso molecular medio expresado en peso de aproximadamente 3,5 a aproximadamente 6.
- 12.- El polímero de la reivindicación 1 que se preparó por medio de contacto de un monómero con un sistema de catalizador en un reactor individual en condiciones apropiadas para la formación del polímero.
- 13.- El polímero de la reivindicación 12, en el que el sistema de catalizador comprendió al menos dos complejos de metaloceno.
- 14.- El polímero de la reivindicación 12 en el que el reactor empleó un proceso de suspensión de bucle.
- 15.- Un recipiente para envasado de alimentos que comprende la película de la reivindicación 1.

Figura 1

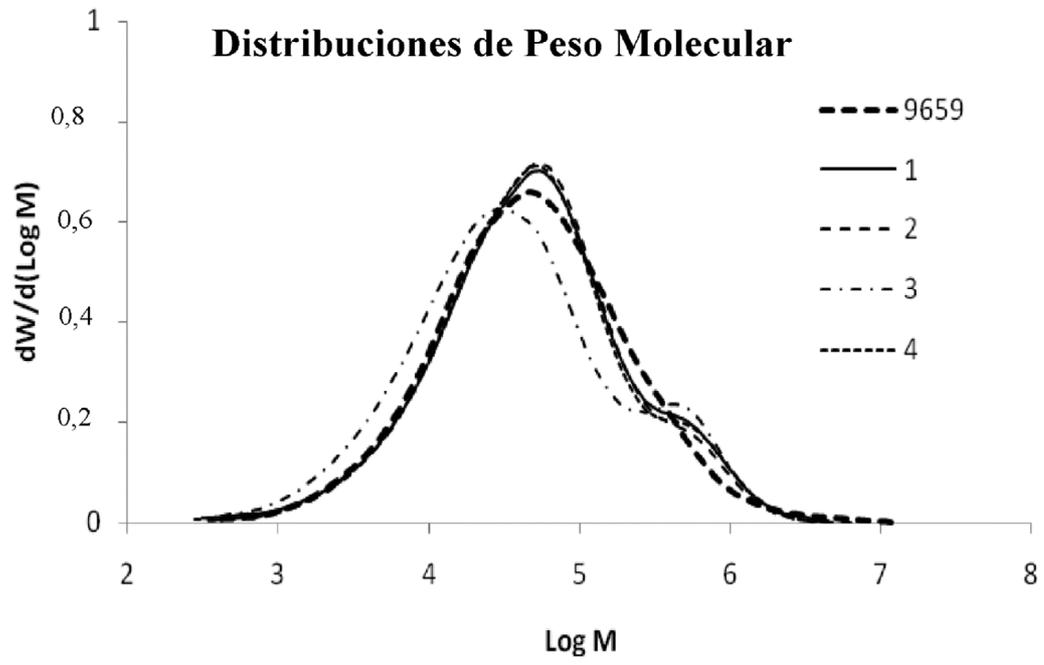


Figura 2

