(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 701 530**

(51) Int. CI.:

***C08L 23/08*** (2006.01)
***C08F 10/14*** (2006.01)
***C08F 210/16*** (2006.01)
***C08F 4/659*** (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.07.2015 E 15750176 (8)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.09.2018 EP 3174931**

(54) Título: **Resinas bimodales nuevas que tienen buena procesabilidad de película**

(30) Prioridad:

**29.07.2014 US 201414445793**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
**22.02.2019**

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

**ST JEAN, GUYLAINE;**
**YANG, QING y**
**LANIER, JERRY T**

(74) Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

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

Resinas bimodales nuevas que tienen buena procesabilidad de película

### Campo

La presente divulgación hace referencia a composiciones poliméricas novedosas y películas preparadas a partir de las mismas, más específicamente a composiciones de polietileno que tienen buena procesabilidad de película.

### Antecedentes

Las poliolefinas son materiales plásticos útiles para la preparación de una amplia diversidad de productos valiosos debido a su combinación de tenacidad, ductilidad, propiedades de barrera, resistencia a la temperatura, propiedades ópticas, disponibilidad y bajo coste. En particular, polietileno (PE) es uno de los polímeros con mayor volumen consumido 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. Uno de los productos más valiosos son las películas de plástico. Las películas de plástico tales como las películas de PE se usan, de la manera más frecuente, en aplicaciones de envasado, pero también encuentran utilidad en los campos agrícola, médico y de ingeniería.

Las películas de PE se pueden fabricar por medio de extrusión a partir de una diversidad de resinas, tales como por ejemplo resinas bimodales (por ejemplo, resinas de metaloceno duales), resinas unimodales (por ejemplo, resinas de cromo), etc. Generalmente, algunas resinas bimodales tienen pobre procesabilidad de película cuando se comparan con las resinas unimodales, por ejemplo, ciertas resinas bimodales resultan notablemente más difíciles de someter a extrusión que las resinas unimodales, ya que requieren una presión de extrusión significativamente más elevada. No obstante, las películas de PE fabricadas a partir de resinas unimodales, con frecuencia, carecen de propiedades de película (por ejemplo, resistencia, desgarro, etc.) frente a las resinas bimodales. Existe una demanda actual de composiciones poliméricas bimodales que tengan una procesabilidad de película mejorada.

El documento US 2014/128563 divulga polímeros de olefina de distribución de peso molecular amplia que tienen densidades dentro del intervalo de 0,895 a 0,930 g/cm$^3$, y con resistencia al desgarro y al impacto mejoradas. Los polímeros pueden tener una relación de Mw/Mn dentro del intervalo de 8 a 35, un índice en masa fundida con carga elevada dentro del intervalo de 4 a 50, menos de aproximadamente 0,008 LCB por cada 1000 átomos de carbono totales, y una distribución de comonómero inversa.

El documento WO 2004/101674 hace referencia a polietilenos multimodales de alta densidad, de peso molecular elevado, un proceso para su producción, y una película producida a partir de los mismos.

El documento WO 2007/043182 describe una composición de polietileno multimodal que tiene al menos dos componentes de polietileno, en el que cada componente tiene una distribución de peso molecular igual o menor de aproximadamente 5, un componente que tiene un peso molecular más elevado que el otro componente, y el componente de peso molecular más elevado tiene un valor de parámetro “a” igual o mayor que aproximadamente 0,35 cuando se ajusta a la ecuación de Carreau-Yasuda con n=0.

El documento WO 2015/138674 divulga polímeros basados en etileno que tienen un componente de peso molecular elevado y un componente de peso molecular bajo, caracterizados por una densidad mayor de 0,945 g/cm$^3$, un índice en masa fundida menor de 1,5 g/10 minutos y una relación de índice en masa fundida con carga elevada con respecto a índice en masa fundida que varía de 40 a 175. Los polímeros tienen la procesabilidad de las resinas basadas en cromo, pero con tenacidad mejorada y resistencia a la fisuración por tensión, y se pueden usar en moldeo por soplado y otras aplicaciones de uso final.

### Sumario

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un copolímero de polietileno bimodal como se define en la reivindicación 1 adjunta, una película como se define en la reivindicación 14 adjunta y un envase para alimentos como se define en la reivindicación 15 adjunta.

En la presente memoria se divulga un copolímero de polietileno bimodal que comprende un componente de peso molecular bajo (LMW) y un componente de peso molecular elevado (HMW), presentando el copolímero un peso molecular medio-z ($M_z$) de aproximadamente 1.000 kg/ml a aproximadamente 2.500 kg/mol, una fracción de peso del componente LMW (fr. LMW) de aproximadamente 0,60 a 0,85, una relación de peso molecular medio expresado en peso ($M_w$) del componente HMW ($M_w$ HMW) con respecto a $M_w$ del componente LMW ($M_w$ LMW) de aproximadamente 14 a aproximadamente 25, una viscosidad a cizalladura nula ($\eta_0$) de aproximadamente 5 x $10^5$ Pa-s a aproximadamente 1 x $10^7$ Pa-s y un $M_w$ HMW de aproximadamente 800 kg/mol a aproximadamente 1.500 kg/mol.

**Breve descripción de los dibujos**

Para una comprensión más completa de la presente divulgación y las ventajas de la misma, ahora se hace referencia a la siguiente descripción breve, que tiene conexión con los dibujos adjuntos y la descripción detallada, en la que los números de referencia iguales representan partes iguales.

La Figura 1 es una superposición de cromatógrafo de exclusión por tamaño de muestras del Ejemplo 2.

La Figura 2 es un diagrama de viscosidad dinámica en masa fundida medida a 190 ºC frente a la frecuencia para las muestras del Ejemplo 2.

**Descripción detallada**

En la presente memoria se divulgan copolímeros de polietileno (PE), películas de PE, y métodos de preparación de los mismos. Dichos métodos pueden comprender la preparación de un copolímero de PE y la conformación de un copolímero de PE para dar lugar a una película. En un aspecto, el copolímero de PE comprende un copolímero de PE multimodal y la película preparada a partir del mismo, en el que el copolímero de PE multimodal puede mostrar una mejor procesabilidad de película, y en el que la película muestra mejores propiedades mecánicas de película, similares a las fabricadas a partir de otros polímeros de PE multimodales.

Los copolímeros de PE de la presente divulgación se pueden conformar usando cualquier método apropiado de polimerización de olefinas que se pueda llevar a cabo usando diversos tipos de reactores de polimerización. Tal y como se usa en la presente memoria, el “reactor de polimerización” incluye cualquier reactor de polimerización capaz de polimerizar monómeros de olefina para producir homopolímeros o copolímeros. Dichos homopolímeros y copolímeros se denominan resinas o polímeros.

Los diversos tipos de reactores incluyen aquellos que pueden denominarse reactores discontinuos, de suspensión, en fase gas, en disolución, de alta presión, tubulares o de autoclave. Los reactores en fase gas comprenden reactores de lecho fluidizado o reactores horizontales por etapas. Los reactores en suspensión comprenden bucles verticales u horizontales. Los reactores de alta presión pueden comprender reactores de autoclave o tubulares. Los tipos de reactores pueden incluir procesos continuos o discontinuos. Los procesos continuos podrían usar descarga de producto intermitente o continua. Los procesos también pueden incluir reciclaje directo parcial o completo de un monómero que no ha reaccionado, co-monómero que no ha reaccionado y/o diluyente.

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 tipos diferentes. La producción de polímeros en reactores múltiples puede incluir varias etapas en al menos dos reactores de polimerización por separado interconectados por un dispositivo de transferencia, que posibilita la transferencia de los polímeros que resultan de un primer reactor de polimerización a un segundo reactor. Las condiciones de polimerización deseadas en uno de los reactores pueden ser diferentes de las condiciones de operación de los otros reactores. Alternativamente, la polimerización en reactores múltiples puede incluir la transferencia manual del polímero de un reactor a reactores posteriores para la polimerización continuada. Los sistemas de reactores múltiples pueden incluir cualquier combinación que incluya, pero sin limitación, reactores de bucle múltiples, reactores múltiples de gas, una combinación de reactores de bucle y de gas, reactores múltiples de alta presión, o una combinación de reactores de alta presión con reactores de bucle y/o de gas. Los reactores múltiples pueden operar en serie o en paralelo.

De acuerdo con un aspecto de la divulgación, el sistema de reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor en suspensión de bucle que comprende bucles verticales y/o horizontales. El monómero, el diluyente, el catalizador y opcionalmente cualquier co-monómero se pueden alimentar de forma continua al reactor de bucle cuando tiene lugar la polimerización. Generalmente, los procesos continuos pueden comprender la introducción continua de un monómero, un catalizador y un diluyente en un reactor de polimerización y la retirada continua a partir de este reactor de una suspensión que comprende partículas de polímero y el diluyente. El efluente del reactor se puede lavar abundantemente para retirar el polímero sólido de los líquidos que comprenden el diluyente, monómero y/o co-monómero. Se pueden usar diversas tecnologías para esta etapa de separación incluyendo, pero sin limitación, lavado abundante que puede incluir cualquier combinación de adición de calor y reducción de presión; separación por medio de la acción ciclónica en cualquier ciclón o hidrociclón; o separación por medio de centrifugación.

Un proceso de polimerización en suspensión apropiado (también conocido como proceso de formación de partículas) se divulga, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos Nos. 3.248.179, 4.501.885, 5.565.75, 5.575.979, 6.239.235, 6.262.191 y 6.833.415.

Los diluyentes apropiados usados en la polimerización en suspensión incluyen, pero sin limitación, el monómero que se polimeriza y los hidrocarburos que son líquidos en condiciones de reacción. Los ejemplos de diluyentes apropiados

incluyen, pero sin limitación, hidrocarburos tales como propano, ciclohexano, isobutano, n-butano, n-pentano, isopentano, neopentano y n-hexano. Pueden tener lugar ciertas reacciones de polimerización de bucle en condiciones en masa donde no se usa diluyente alguno. Un ejemplo es la polimerización de monómero de propileno como se divulga en la patente de Estados Unidos n.º 5.455.314.

De acuerdo con otro aspecto de la presente divulgación, 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 del lecho fluidizado y se puede reciclar de nuevo en el reactor. Simultáneamente, se puede extraer un producto polimérico del reactor y se puede añadir monómero nuevo o fresco para sustituir el monómero polimerizado. Dichos reactores en fase gas puede comprender un proceso de polimerización en fase gas de multi-etapa de olefinas, en el que las olefinas se polimerizan en fase gaseosa en al menos dos zonas de polimerización en fase gas independientes, al tiempo que se alimenta el polímero que contiene catalizador formado en una primera zona de polimerización a una segunda zona de polimerización. Un tipo de reactor en fase gas se divulga en las patentes de Estados Unidos Nos. 5.352.749, 4.588.790 y 5.436.304.

De acuerdo con otro aspecto de la divulgación, el reactor de polimerización de alta presión puede comprender un reactor tubular o un reactor de autoclave. Los reactores tubulares pueden tener diversas zonas en las cuales se añaden monómero nuevo, iniciadores o catalizadores. El monómero puede quedar retenido en una corriente gaseosa inerte y se introduce en una zona del reactor. Los iniciadores, catalizadores y/o componentes de catalizador pueden quedar retenidos en una corriente gaseosa y se pueden introducir en otra zona del reactor. Las corrientes de gas se pueden entre-mezclar para la polimerización. Se puede emplear calor y presión de manera apropiada para obtener condiciones óptimas de reacción de polimerización.

De acuerdo con otro aspecto de la divulgación, 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 inerte o un monómero en exceso. Si se desea, el monómero se puede llevar hasta la fase de vapor en contacto con el producto de reacción catalítico, en presencia o ausencia del 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 agitación para obtener un mejor control de la temperatura y para mantener las mezclas de polimerización uniformes en toda la zona de polimerización. Se utilizan los 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 los componentes del catalizador, y/o al menos un sistema de recuperación de polímero. Los sistemas de reactor apropiados para la presente divulgación pueden comprender además sistemas para 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 eficiencia de polimerización y para proporcionar propiedades de resina incluyen temperatura, presión y las concentraciones de diversos reaccionantes. La temperatura de polimerización puede afectar la productividad del catalizador, el peso molecular del polímero y la distribución de peso molecular. La temperatura de polimerización apropiada puede ser cualquier temperatura por debajo de la temperatura de des-polimerización de acuerdo con la ecuación de energía libre de Gibbs. Típicamente, esto incluye de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 280 °C, por ejemplo, y de aproximadamente 70 °C a aproximadamente 110 °C, dependiendo del tipo de reactor de polimerización.

Las presiones apropiadas también variarán de acuerdo con el tipo de reactor de polimerización. La presión para polimerizaciones en fase líquida en un reactor de bucle es típicamente menor de 6,89 MPa (1.000 psig). La presión para la polimerización en fase gas normalmente es de aproximadamente 1,38 MPa (200 psig) a aproximadamente 3,45 MPa (500 psig). La polimerización a presión elevada en reactores tubulares o de autoclave es generalmente de aproximadamente 138 MPa (20.000 psig) a aproximadamente 517 MPa (75.000 psig). 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 reportar ventajas.

La concentración de diversos reaccionantes se puede controlar para producir resinas con determinadas propiedades físicas y mecánicas. El producto de uso final propuesto que se forma por medio de la resina y el método de formación de ese producto determinan las propiedades deseadas de la resina. Las propiedades mecánicas incluyen ensayos de tracción, flexión, impacto, deformación plástica, relajación de tensión y dureza. Las propiedades físicas incluyen densidad, peso molecular, distribución de peso molecular, temperatura de fusión, temperatura de transición vítrea, temperatura de

cristalización en masa fundida, densidad, estereo-regularidad, proliferación de fisuras, ramificación de cadena larga y mediciones reológicas.

Las concentraciones de monómero, hidrógeno, modificadores y donantes de electrones se pueden utilizar en la producción de estas propiedades de resina. Se usa un co-monómero para controlar la densidad del producto. Se puede usar hidrógeno para controlar el peso molecular del producto. Se pueden usar modificadores para controlar las propiedades del producto y donantes de electrones que afectan a la estereo-regularidad. Además, la concentración de venenos se minimiza debido a que los venenos afectan a las reacciones y las propiedades del producto. En una realización, se añade hidrógeno al reactor durante la polimerización. Alternativamente, no se añade hidrógeno al reactor durante la polimerización.

En una realización, una resina de PE del tipo descrito en la presente memoria comprende una mezcla polimérica, por ejemplo, una mezcla de polímeros de dos o más componentes tales como un componente de peso molecular elevado (HMW) y un componente de peso molecular bajo (LMW). La mezcla de polímeros (por ejemplo, mezcla de copolímeros) puede ser de cualquier tipo compatible y capaz de producir una resina de PE del tipo descrito en la presente memoria. Por ejemplo, la resina de PE puede ser una mezcla física o mecánica de polímeros (por ejemplo, mezcla de polímeros), alternativamente la resina de PE puede ser una mezcla de polímeros de reactor. En una realización, un proceso para la preparación de una resina de PE del tipo divulgado en la presente memoria comprende la preparación de cada componente de la resina de PE independiente de los otros componentes. El proceso puede comprender un monómero de alfa-olefina en presencia de un sistema de catalizador bajo un primer conjunto de condiciones de reacción para formar un primer componente de la resina de PE. El proceso puede comprender de forma adicional la polimerización de una alfa-olefina en presencia de un sistema de catalizador bajo un primer conjunto de condiciones de reacción para formar un segundo componente de la resina de PE. La formación del segundo componente se puede llevar a cabo en presencia del primer componente (por ejemplo, una mezcla de reactor) o en ausencia del primer componente (y los dos componentes posteriormente se mezclan, por ejemplo, por medio de mezcla mecánica, co-extrusión, etc.). En algunas realizaciones, la formación tanto del primer componente como del segundo componente se lleva a cabo en el mismo reactor. En otras realizaciones, la formación del primer componente y la formación del segundo componente se puede llevar a cabo en reactores diferentes (por ejemplo, la formación del primer componente se puede llevar a cabo en un primer reactor, y la formación del segundo componente en un segundo reactor; la formación del primer componente puede llevarse a cabo en un primer reactor, el primer componente se puede transferir a un segundo reactor, y la formación del segundo componente se puede llevar a cabo en el segundo reactor en presencia del primer componente; etc.). Debe entenderse que los ajustes de las condiciones de reacción a los cuales se somete el sistema de catalizador durante la polimerización pueden alterar sustantitvamente el producto resultante. Un proceso para la preparación de una resina de PE puede comprender además el contacto del primer y segundo componentes utilizando cualquier metodología apropiada (por ejemplo, mezcla mecánica). En dicha realización, la resina de PE resultante comprender una mezcla física del primer y segundo componentes.

El polímero o resina se pueden conformar para dar lugar a diversos objetos, incluyendo, pero sin limitación, tuberías, botellas, juguetes, recipientes, utensilios, productos de película, tambores, tanques, membranas y revestimientos. Se pueden usar diversos procesos para formar estos objetos, incluyendo, pero sin limitación, soplado de película y película colada, moldeo por soplado, moldeo por extrusión, moldeo rotacional, moldeo por inyección, hilado de fibras, termo-conformación, moldeo por colada y similares. Tras la polimerización, se pueden añadir aditivos y modificadores al polímero para proporcionar un mejor procesado durante la fabricación y para obtener las propiedades deseadas en el producto final. Los aditivos incluyen modificadores de superficie tales como agentes de deslizamiento, agentes anti-formación de bloques, adherentes; antioxidantes tales como antioxidantes primarios y secundarios; pigmentos; coadyuvantes de procesado tales como ceras/aceites y fluoroelastómeros; y aditivos especiales tales como retardadores de llama, agentes antiestáticos, agentes de neutralización, absorbedores, mejoradores de olor y agentes de degradación.

El copolímero de PE puede incluir otros aditivos apropiados. Dichos aditivos se pueden usar de forma singular o en combinación y se pueden incluir en la composición polimérica antes, durante o después de la preparación del copolímero de PE como se describe en la presente memoria. Dichos aditivos se pueden añadir por medio de técnicas conocidas, por ejemplo, durante una etapa de extrusión o formación de compuestos, tal como durante la formación de pellas o el procesado posterior para dar lugar a un objeto de uso final. En la presente memoria, la divulgación hace referencia a un copolímero de PE aunque también se contempla una composición polimérica que comprende el copolímero de PE y uno o más aditivos.

Se puede emplear cualquier composición de catalizador capaz de producir el copolímero de PE del tipo divulgado en la presente memoria en la producción del copolímero. Por ejemplo, la composición de catalizador para la producción del copolímero de PE del tipo divulgado en la presente memoria puede incluir al menos dos metalocenos que están seleccionados de forma que los copolímeros producidos a partir de los mismos tengan pesos moleculares bastante diferentes. El primer metaloceno puede ser un metaloceno con puente estrecho que produce un polímero de peso molecular elevado. El segundo metaloceno generalmente no tiene puente y es más sensible a los reactivos de terminación de cadena, tales como hidrógeno, que en primer metaloceno. Los metalocenos se pueden combinar con un activador, un compuesto de alquil aluminio, un monómero de olefina y un comonómero de olefina para producir la poliolefina deseada. La

actividad y la productividad del catalizador pueden ser relativamente elevadas. Tal y como se usa en la presente memoria, la actividad hace referencia a los gramos de copolímero producidos por gramo de catalizador sólido introducido por hora, y la productividad se refiere a los gramos de copolímero producidos por gramo de catalizador sólido introducido. Dichos catalizadores se divulgan por ejemplo en las patentes de Estados Unidos Nos. 7.517.939, 7.312.283 y 7.226.886.

En una realización, la composición de catalizador comprende un primer compuesto de metaloceno, un segundo compuesto de metaloceno, un activador y un compuesto de organoaluminio opcional. El primer compuesto de metaloceno puede venir caracterizado por la fórmula general:

$$(X^1R^1)(X^2R^2_2)(X^3)(X^4)M^1;$$

en la que ($X^1$) es ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo, ($X^2$) es fluorenilo, y ($X^1$) y ($X^2$) están conectados por un grupo de puente disustituido que comprende un átomo ligado tanto a ($X^1$) como a ($X^2$), en el que el átomo es carbono o silicio. Un primer sustituyente del grupo de puente disustituido es un grupo aromático o alifático que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono. Un segundo sustituyente del grupo de puente disustituido puede ser un grupo aromático o alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, o el segundo sustituyente del grupo de puente disustituido es un grupo alifático insaturado que tiene de 3 a aproximadamente 10 átomos de carbono. $R^1$ es H, o un grupo alifático insaturado que tiene de 3 a aproximadamente 10 átomos de carbono. $R^2$ es H, un grupo alquilo que tiene de 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono, o un grupo arilo; ($X^3$) y ($X^4$) son independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifático y cíclico, o un derivado sustituido de los mismos, que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, o un haluro; y $M^1$ es Zr o Hf. El primer sustituyente del grupo de puente disustituido puede ser un grupo fenilo. El segundo sustituyente del grupo de enlace disustituido puede ser un grupo fenilo, un grupo alquilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo o un grupo hexenilo.

El segundo compuesto de metaloceno puede venir caracterizado por la fórmula general:

$$(X^5)(X^6)(X^7)(X^8)M^2;$$

en la que ($X^5$) y ($X^6$) son independientemente ciclopentadienilo, indenilo, ciclopentadienilo sustituido o un indenilo sustituido, cada sustituyente sobre ($X^5$) y ($X^6$) está independientemente seleccionado entre un grupo alquilo lineal o ramificado, un grupo alquenilo lineal o ramificado, en el que el grupo alquilo o alquenilo está sustituido o no sustituido, cualquier sustituyente sobre ($X^5$) y ($X^6$) que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; ($X^7$) y ($X^8$) son independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos cíclicos, o un derivado sustituido de los mismos, que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; o un haluro, y $M^2$ es Zr o Hf.

En una realización de la presente divulgación, la relación del primer compuesto de metaloceno con respecto al segundo compuesto de metaloceno puede ser de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 10:1. De acuerdo con otros aspectos de la presente divulgación, la relación del primer compuesto de metaloceno con respecto al segundo compuesto de metaloceno puede ser de aproximadamente 1:5 a aproximadamente 5:1. De acuerdo con otros aspectos de la presente divulgación, la relación del primer compuesto de metaloceno con respecto al segundo compuesto de metaloceno puede ser de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 2:1.

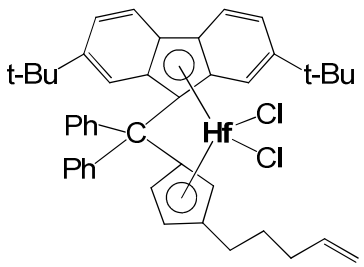
En una realización de la presente divulgación, el activador puede ser un soporte-activador de óxido sólido, un óxido sólido tratado químicamente, un mineral de arcilla, una arcilla con pilares, una arcilla exfoliada, una arcilla exfoliada gelificada en otra matriz de óxido, un mineral de silicato en 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, un aluminoxano, un aluminoxano sobre un soporte, un compuesto iónico ionizante, un compuesto de organoboro o cualquier combinación de los mismos. Las expresiones “óxido sólido tratado químicamente”, “soporte-activador de óxido sólido”, “soporte-activador ácido”, “activador-soporte”, “compuesto de óxido sólido tratado” y similares se usan en la presente memoria para indicar un óxido sólido e inorgánico de porosidad relativamente elevada, que exhibe un comportamiento de ácido de Lewis o Bronsted, y que se ha tratado con un componente de retirada de electrones, típicamente un anión, y que está calcinado. El componente de retirada de electrones es típicamente un compuesto de fuente de aniones de retirada de electrones. De este modo, el compuesto de óxido sólido tratado químicamente comprende el producto de contacto calcinado de al menos un compuesto de óxido sólido con al menos un compuesto de fuente de aniones de retirada de electrones. Típicamente, el óxido sólido tratado químicamente comprende al menos un compuesto de óxido sólido ácido y ionizante. El término “soporte” y la expresión “activador-soporte” no se usan para hacer referencia a que estos componentes son inertes, y dichos componentes no deberían interpretarse como componente inerte de la composición de catalizador.

El compuesto de organoaluminio usado en la presente divulgación puede tener la fórmula:

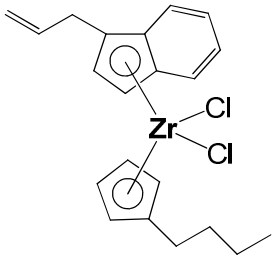
$$(R^3)_3Al;$$

en la que ($R^3$) es un grupo alifático que tiene de 2 a 6 átomos de carbono. En algunos casos, ($R^3$) es etilo, propilo, butilo, hexilo o isobutilo.

En una realización, los catalizadores se escogen entre compuestos como los representados por las estructuras químicas A y B con alúmina sulfatada como activador-soporte y con tri-isobutilaluminio (TIBA) como co-catalizador.




**A**




**B**

El copolímero de PE y/o los componentes individuales del copolímero de PE pueden comprender un copolímero de polietileno. En una realización, el copolímero de PE es un copolímero de etileno con uno o más comonómeros tales como alfa olefinas. En una realización, el comonómero puede comprender hidrocarburos insaturados que tienen de 3 a 20 átomos de carbono. Los ejemplos no limitantes de alfa olefinas apropiados para su uso como comonómeros en la presente divulgación incluyen propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 3-metil-1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno y similares o combinaciones de los mismos. En una realización, el comonómero comprende 1-hexeno.

En una realización, el copolímero de PE es una resina multimodal. En la presente memoria, la "modalidad" de una resina polimérica (por ejemplo, un copolímero de PE) hace referencia a la forma de su curva de distribución de peso molecular, es decir, el aspecto del gráfico de fracción de peso de polímero, frecuencia, o número en función de su peso molecular. La fracción de peso molecular hace referencia a la fracción en peso de moléculas de un tamaño concreto. Una resina polimérica puede tener dos o más componentes que se pueden distinguir uno de otro, por ejemplo en base a su composición individual y/o distribución de peso molecular. Se puede preparar una curva de distribución de peso molecular para cada componente individual de la resina polimérica.

Las curvas de distribución de peso molecular para los componentes individuales se pueden superponer sobre un diagrama común para formar una curva de distribución de peso para la resina polimérica en su conjunto. Tras dicha superposición, la curva resultante para la resina polimérica en su conjunto puede ser multimodal o mostrar *n* picos distintos que corresponden a *n* componentes poliméricos de distribuciones de peso molecular diferentes. Por ejemplo, se puede hacer referencia a un polímero que tiene una curva de distribución de peso molecular que muestra un pico individual como un polímero unimodal, a un polímero que tiene una curva que muestra dos picos distintos como un polímero bimodal, a un polímero que tiene una curva que muestra tres picos distintos como un polímero trimodal, etc. Los polímeros que tienen curvas de distribución de peso molecular que muestran más de un pico se puede denominar de forma colectiva polímeros multimodales (por ejemplo, copolímeros multimodales) o resinas. Además, los distintos picos pueden corresponder componentes que exhiben características distintas. Por ejemplo, una resina polimérica bimodal (por ejemplo, un copolímero bimodal) puede mostrar dos picos distintos que corresponden a dos componentes individuales de diferente peso molecular.

En una realización, el copolímero de PE es una resina de PE bimodal. En dichas realizaciones, el copolímero de PE comprende un componente de peso molecular elevado (HMW) y un componente de peso molecular bajo (LMW). En dichas realizaciones, la fracción en peso del componente de LMW (fr. LMW) del copolímero de PE puede tener valores de aproximadamente 0,6 a aproximadamente 0,85, alternativamente de aproximadamente 0,65 a aproximadamente 0,8, o alternativamente de aproximadamente 0,7 a aproximadamente 0,75; mientras que la fracción de peso del componente HMW (fr. HMW) del copolímero de PE puede tener valores de aproximadamente 0,15 a aproximadamente 0,4, alternativamente de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 0,35, o alternativamente de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 0,3. Como se apreciará por parte del experto en la técnica, y con ayuda de la presente divulgación (fr. LMW + fr. HMW) = 1.

En una realización, el copolímero de PE se puede caracterizar por una relación de fr. HMW / fr. LMW de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 0,5, alternativamente de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 0,5, o alternativamente de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 0,5.

Los copolímeros de PE divulgados en la presente memoria pueden tener una diversidad de propiedades y parámetros descritos a continuación bien de forma singular o en combinación. Se puede emplear cualquier metodología empleada para la determinación de estas propiedades y parámetros.

En una realización, el copolímero de PE en su conjunto se puede caracterizar por un peso molecular medio expresado en peso ($M_w$) de aproximadamente 200 kg/mol a aproximadamente 600 kg/mol, alternativamente de aproximadamente 250 kg/mol a aproximadamente 550 kg/mol, o alternativamente de aproximadamente 300 kg/mol a aproximadamente 500 kg/mol; un peso molecular medio expresado en número ($M_n$) de aproximadamente 15 kg/mol a aproximadamente 30 kg/mol, alternativamente de aproximadamente 17 kg/mol a aproximadamente 25 kg/mol, o alternativamente de aproximadamente 19 kg/mol a aproximadamente 23 kg/mol; un peso molecular medio-z ($M_z$) de aproximadamente 1.000 kg/mol a aproximadamente 2.500 kg/mol, alternativamente de aproximadamente 1.200 kg/mol a aproximadamente 2300 kg/mol, alternativamente de aproximadamente 1.300 kg/mol a aproximadamente 2.100 kg/mol, o alternativamente de 1.500 kg/mol a aproximadamente 2.000 kg/mol. El peso molecular medio expresado en peso describe el tamaño medio (por ejemplo, distribución de peso molecular) de una composición polimérica (por ejemplo, copolímero de PE) y se puede calcular 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 de peso molecular $M_i$. Todas las medias de peso molecular se expresan en gramos por mol (g/mol) o Dalton (Da), o en kg/mol o kDa. El peso molecular medio expresado en número es la media común de los pesos moleculares de los polímeros individuales y se puede calcular por medio de medición del peso molecular $M_i$ de $N_i$ moléculas poliméricas, sumando los pesos, y dividiendo entre el número total de moléculas poliméricas, 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 de peso molecular $M_i$. El peso molecular medio-z es la media de peso molecular de orden elevado 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 de peso molecular $M_i$.

El componente LMW del copolímero de PE se puede caracterizar por un $M_w$ ($M_w$ LMW) de aproximadamente 40 kg/mol a aproximadamente 80 kg/mol, alternativamente de aproximadamente 45 kg/mol a aproximadamente 75 kg/mol, o alternativamente de aproximadamente 50 kg/mol a aproximadamente 70 kg/mol; al tiempo que el componente HMW del copolímero de PE se puede caracterizar por un $M_w$ ($M_w$ HMW) de aproximadamente 800 kg/mol a aproximadamente 1.500 kg/mol, alternativamente de aproximadamente 1.000 kg/mol a aproximadamente 1.450 kg/mol, o alternativamente de aproximadamente 1.100 kg/mol a aproximadamente 1.400 kg/mol.

En una realización, el copolímero de PE se puede caracterizar por una relación de $M_w$ HMW / $M_w$. LMW de aproximadamente 14 a aproximadamente 25, alternativamente de aproximadamente 16 a aproximadamente 23, o alternativamente de aproximadamente 18 a aproximadamente 20.

En una realización, los copolímeros de PE de la presente divulgación en su conjunto se pueden caracterizar por una distribución de peso molecular (MWD) de aproximadamente 10 aproximadamente 25, alternativamente de aproximadamente 12 a aproximadamente 22, o alternativamente de aproximadamente 15 a aproximadamente 20. MWD es la relación de $M_w$ con respecto a $M_n$ ($M_w/M_n$), que también se denomina índice de polidispersidad (PDI) y más simplemente polidispersidad.

En una realización, los copolímeros de PE de la presente divulgación en su conjunto se pueden caracterizar de forma adicional por una relación de $M_z$ con respecto a $M_w$ ($M_z/M_w$) de aproximadamente 4 aproximadamente 8, alternativamente de aproximadamente 4,5 a aproximadamente 7,5, o alternativamente de aproximadamente 5 a aproximadamente 7. La relación $M_z/M_w$ es otro indicativo de la amplitud de MWD del polímero (por ejemplo, copolímero de PE).

En una realización, el componente LMW del copolímero de PE se caracteriza por un MWD de aproximadamente 2 a aproximadamente 5, alternativamente de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 4,5, o alternativamente de aproximadamente 3 a aproximadamente 4.

En una realización, el componente HMW del copolímero de PE se caracteriza por un MWD de aproximadamente 2 a aproximadamente 5, alternativamente de aproximadamente 2 a aproximadamente 4, o alternativamente de aproximadamente 2 a aproximadamente 3.

En una realización, los copolímeros de PE de la presente divulgación en su conjunto se pueden caracterizar por índice en masa fundida con carga elevada (HLMI) bajo una fuerza de 21,6 kg ($I_{21.6}$) de aproximadamente 8 g/10 minutos a aproximadamente 30 g/10 minutos, alternativamente de aproximadamente 10 g/10 minutos a aproximadamente 25 g/10 minutos, o alternativamente de aproximadamente 15 g/10 minutos a aproximadamente 20 g/10 minutos. HLMI representa la velocidad de flujo de una resina en masa fundida a través de un orifico de 0,0825 pulgadas (0,2095 cm) de diámetro cuando se somete a una fuerza de 21,6 kg en diez minutos a 190 ºC, tal y como viene determinado de acuerdo con ASTM D1238.

En una realización, los copolímeros de PE de la presente divulgación en su conjunto se pueden caracterizar por una densidad de aproximadamente 0,930 g/ aproximadamente 0,950 g/, alternativamente de aproximadamente 0,935 g/ aproximadamente 0,950 g/, o alternativamente de aproximadamente 0,940 g/ aproximadamente 0,945 g/. La densidad hace referencia a la masa por unidad de volumen del polímero (por ejemplo, copolímero de PE) y puede determinarse de acuerdo con ASTM D1505.

En una realización, los copolímeros de PE de la presente divulgación en su conjunto pueden caracterizarse de forma adicional por un $\eta_{100}$ de aproximadamente 1.000 Pa-s a aproximadamente 2.500 Pa-s, alternativamente de aproximadamente 1.100 Pa-s a aproximadamente 2.200 Pa-s, alternativamente de aproximadamente 1.150 Pa-s a aproximadamente 1.900 Pa-s, , en la que $\eta_{100}$ es la viscosidad del copolímero expresada en Pa-s y medida en Pa-s a 190 ºC y una tasa de cizalladura de 100 rad/s.

La viscosidad se puede obtener asumiendo la regla de Cox-Merz y se puede calcular ajustando las curvas de flujo generadas en los experimentos de deformación plástica con frecuencia oscilatoria dinámica viscoelástica-lineal con un modelo de Carreau-Yasuda (CY) modificado, que viene representado por medio de la ecuación 4:

$$|\eta^*(\omega)| = \eta_o\left[1+\left(\tau_\eta\omega\right)^a\right]^{\frac{n-1}{a}} \qquad (4)$$

en el que

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

$\eta_o$ = viscosidad a cizalladura nula (Pa-s) [define la meseta Newtoniana];

$\omega$ = frecuencia angular de deformación de cizalladura oscilatoria (es decir, tasa de cizalladura (1/s));

$a$ = parámetro de amplitud reológica;

$\tau_\eta$ = tiempo de relajación viscosa (s) [describe la ubicación en el tiempo de la región de transición];

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

Para facilitar el ajuste del modelo, la constante de ley potencial *n* se mantiene en un valor constante (es decir, 0,1818). Se pueden medir las viscosidades de cizalladura dinámica experimentalmente, y se pueden ajustar los datos a la ecuación CY 4 para determinar $\eta_0$ los valores y otros parámetros reológicos. Los detalles sobre significancia e interpretación del modelo CY y los parámetros derivados se pueden encontrar 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. Hasseger, *Dynamics of Polymeric Liquids, Volume 1, Fluid Mechanics*, 2ª Edición, John Wiley & Sons (1987).

La viscosidad a cizalladura nula ($\eta_0$) hace referencia a la viscosidad del copolímero a tasa de cizalladura nula y es indicativa de la estructura molecular de los materiales. Además, para las masas fundidas poliméricas, la viscosidad a cizalladura nula es con frecuencia un indicador útil de los atributos de procesado tales como resistencia en masa fundida en las tecnologías

de espuma y moldeo por soplado y estabilidad de burbuja en el soplado de película. Por ejemplo, cuanto mayor es la viscosidad a cizalladura nula, mejor es la resistencia en masa fundida o la estabilidad de burbuja. En una realización, los copolímeros de PE de la presente divulgación en su conjunto se pueden caracterizar por una viscosidad a cizalladura nula ($\eta_0$), definida por la ecuación 4, de aproximadamente 5 x $10^5$ Pa-s a aproximadamente 1 x $10^7$ Pa-s, alternativamente de aproximadamente 7,5 x $10^5$ Pa-s a aproximadamente 7,5 x $10^6$ Pa-s, alternativamente de aproximadamente 1 x $10^6$ Pa-s a aproximadamente 5 x $10^6$ Pa-s, alternativamente más de aproximadamente 5 x $10^5$ Pa-s, alternativamente más de aproximadamente 7,5 x $10^5$ Pa-s, o alternativamente más de aproximadamente 1 x $10^6$ Pa-s.

En una realización, los copolímeros de PE de la presente divulgación en su conjunto tienen una procesabilidad caracterizada por un índice de presión mayor de aproximadamente (1,1 x $\eta_{100}$ + 50) y un índice de estabilidad de burbuja menor de aproximadamente (0,96 x ($\eta_0$/10000) – 15). Para los fines de la divulgación de la presente memoria, el término "procesabilidad" hace referencia a la capacidad (por ejemplo facilidad) de extruir el copolímero con un extrusor convencional de polímeros para transformarlo en un producto final, tal como por ejemplo una película. Además, para los fines de la divulgación de la presente memoria, "índice de presión" e "índice de estabilidad frente a burbujas" son expresiones que hacen referencia al número calculado en base a las características y composición molecular que permiten al usuario estimar la presión potencial de extrusión necesaria para transportar el polímero (por ejemplo, un copolímero de PE) a través de un extrusor y predecir la estabilidad de la burbuja durante la operación de película soplada.

En una realización, el índice de presión se puede definir por medio de la Ecuación (5):

índice de presión =5737 - 563*($M_w$ HMW/ $M_w$ LMW) - 209*(fr. HMW / fr. LMW) + 7*$M_z$ - 1234* $M_z/M_w$ + 404*($M_w$ HMW / $M_w$ LMW * fr. HMW / fr. LMW) - 0,22*($M_w$ HMW / $M_w$ LMW * $M_z$) + 139*($M_w$ HMW / $M_w$ LMW * $M_z/M_w$) + 2*(fr. HMW / fr. LMW * $M_z$) - 1591*(fr. HMW / fr. LMW * $M_z/M_w$) - 0,64*($M_z$ * $M_z/M_w$)

[Ecuación 5]

En una realización, el índice de estabilidad frente a burbujas se puede definir por medio de la Ecuación (6):

índice de estabilidad frente a burbujas =1,31 x $10^4$ - 2,76 x $10^3$*($M_w$ HMW / $M_w$ LMW) - 1,46 x $10^5$*(fr. HMW / fr. LMW) + 4,16 x $10^2$*$M_z$ - 2,43 x $10^4$* $M_z/M_w$

[Ecuación 6]

En una realización, se puede fabricar un copolímero de PE de la presente divulgación para dar lugar a una película. La película de la presente divulgación se puede producir usando cualquier metodología apropiada. En una realización, las composiciones poliméricas se conforman para dar lugar a películas a través de un proceso de película soplada. En un proceso de película soplada, se extruye la masa fundida plástica a través de una boquilla con rendija anular, normalmente en sentido vertical, para formar un tubo de pared fina. Se introduce aire por medio de un orificio en el centro de la boquilla para soplar el tubo como un globo. Montado sobre la parte superior de la boquilla, un anillo de aire de alta velocidad sopla sobre la película caliente para enfriarla. A continuación, el tubo de la película continua en sentido ascendente, enfriándose de forma continua, hasta que pasa a través de rodillos de presión donde el tubo se aplana para crear lo que se conoce como tubo de película aplanado. Este tubo colapsado o aplanado se retorna de nuevo hacia la parte inferior de la torre de extrusión por medio de más rodillos. En las líneas de producción superiores, también se intercambia el aire del interior de la burbuja. Esto se conoce como Enfriamiento Interno de Burbuja (IBC).

La película aplanada a continuación bien se mantiene como tal o bien los bordes de la parte aplanada se cortan para producir dos láminas de película planas y se enrollan sobre carretes. Típicamente, la relación de expansión entre la boquilla y el tubo soplado de película sería de 1,5 a 4 veces el diámetro de la boquilla. Las películas se someten a extrusión usando condiciones de "película de HDPE" o "extrusión de tallo largo" con una relación de altura de cuello (altura de línea de congelación) con respecto a diámetro de la boquilla de aproximadamente 6:1 a 10:1. La disminución entre el espesor de pared en masa fundida y el espesor de película enfriada tiene lugar en las direcciones tanto radial como longitudinal y se controla fácilmente modificando el volumen de aire del interior de la burbuja y mediante modificación de la velocidad de transporte. Las películas formadas a partir de copolímeros de PE de la presente divulgación pueden ser de cualquier espesor deseado por el usuario. Alternativamente, los polímeros de la presente divulgación se pueden conformar para dar lugar a películas que tienen un espesor de aproximadamente 0,5 milésimas de pulgada (12,5 µm) a aproximadamente 2,5 milésimas de pulgada (63,5 µm), alternativamente de aproximadamente 0,8 milésimas de pulgada (20,3 µm) a aproximadamente 2 milésimas de pulgada (50,8 µm) o alternativamente de aproximadamente 1 milésima de pulgada (25,4 µm) a aproximadamente 1,65 milésimas de pulgada (41,9 µm).

En una realización, las películas formadas a partir de copolímeros de PE de la presente divulgación pueden tener una resistencia a la caída de dardo, también denominada resistencia al impacto con dardo, que varía de aproximadamente 100 g a aproximadamente 450 g, alternativamente de aproximadamente 125 g a aproximadamente 425 g, o alternativamente de aproximadamente 150 g a aproximadamente 400 g, tal y como se mide de acuerdo con ASTM D1709

Método A usando una muestra de ensayo que tiene 1 milésima de pulgada (25,4 µm) de espesor. La resistencia a la caída de dardo hace referencia al peso necesario para provocar que un 50 % de las películas sometidas a ensayo fallen en cuanto al impacto de caída del dardo en las condiciones de ensayo especificadas. Específicamente, un método emplea el uso de un dardo que tiene 38 mm (1,5 pulgadas) de diámetro de cabecera que se deja caer desde una altura de 0,66 m (26 pulgadas).

En una realización, las películas formadas a partir de copolímeros de PE de la presente divulgación pueden tener una resistencia al desgarro de Elmendorf en la dirección de la máquina (MD) que varía de aproximadamente 25 g a aproximadamente 75 g, alternativamente de aproximadamente 27 g a aproximadamente 65 g, o alternativamente de aproximadamente 30 g a aproximadamente 50 g, tal y como se mide de acuerdo con ASTM D1922 usando una muestra de ensayo que tiene 1,0 milésima de pulgada (25,4 µm) de espesor. En una realización, las películas formadas a partir de copolímeros de PE de la presente divulgación tienen una resistencia al desgarro de Elmendorf en la dirección transversal (TD) de aproximadamente 300 g a aproximadamente 500 g, alternativamente de aproximadamente 325 g a aproximadamente 475 g, o alternativamente de aproximadamente 350 g a aproximadamente 450 g, tal y como se mide de acuerdo con ASTM D1922 usando una muestra de ensayo que tiene 1,0 milésima de pulgada (25,4 µm) de espesor. La resistencia al desgarro de Elmendorf hace referencia a la fuerza medida necesaria para propagar el desgarro a través de una longitud especificada de película de plástico o laminado no rígido en un dispositivo de ensayo de desgarro de tipo Elmendorf. Específicamente, las muestras de ensayo que tienen una rendija pre-cortada se ponen en contacto con un péndulo con punta de cuchilla. La fuerza medida necesaria para propagar el desgarro se calcula a partir de la energía del péndulo perdida mientras se produce el desgarro de la muestra de ensayo. El desgarro se puede propagar bien en MD o bien en TD.

En una realización, las películas formadas a partir de copolímeros de PE de la presente divulgación se pueden usar en la formación de cualquier diversidad de artículos de uso final. Los artículos de uso final pueden incluir sin limitación bolsas de publicidad, bolsas para camisetas, revestimientos de latas contra impurezas, bolsas de papel para la compra, bolsas para objetos, recipientes para alimentos, envases para alimentos que incorporan cereales, galletas, queso, carne, etc., envoltorios retráctiles y otros objetos. Un ejemplo no limitante de los artículos de uso final incluye recipientes (por ejemplo, un recipiente para el envasado de alimentos), artículos termoconformados, láminas, copas, bandejas, palés, muñecos o un componente de otro producto. En una realización, los copolímeros de PE de la presente divulgación se pueden conformar para dar lugar a películas que pueden ser útiles en el envasado de alimentos.

En una realización, un copolímero de PE de la presente divulgación comprende un copolímero bimodal que comprende un componente de LMW y un componente de HMW, en el que el copolímero bimodal tiene un $M_z$ de aproximadamente 1.000 kg/mol a aproximadamente 2.500 kg/mol, una fr. LMW de aproximadamente 0,60 a 0,85, una relación de $M_w$ HMW / $M_w$ LMW de aproximadamente 14 a aproximadamente 25, un $\eta_0$ de aproximadamente 5 x $10^5$ Pa-s a aproximadamente 1 x $10^7$ Pa-s y un $M_w$ HMW de aproximadamente 800 kg/mol a aproximadamente 1.500 kg/mol. En dicha realización, el copolímero de PE comprende un copolímero de etileno con 1-hexeno. En dicha realización, el copolímero de PE puede conformarse para dar lugar a una película con una resistencia a la caída de dardo de aproximadamente 100 g a aproximadamente 450 g, una resistencia al desgarro de Elmendorf de aproximadamente 25 g a aproximadamente 75 g y una resistencia al desgarro de Elmendorf de aproximadamente 300 g a aproximadamente 500 g.

En una realización, el copolímero de PE de la presente divulgación puede mostrar ventajosamente una procesabilidad mejorada cuando se compara con otras resinas duales de metaloceno. Generalmente, las resinas duales de metaloceno resultan notablemente más difíciles de extruir debido a una distribución de peso molecular más estrecha de sus componentes, mientras que las resinas de cromo se reconocen por sus excelentes características de procesado tales como estabilidad de burbuja, pero con frecuencia carecen de propiedades de película frente a las resinas bimodales tales como resinas duales de metaloceno. Generalmente, la extrusión de película de las resinas duales convencionales de metaloceno es más desafiante debido a la elevada presión de extrusión. Los parámetros de extrusión del copolímero de PE de la presente divulgación (por ejemplo, presión de boquilla, estabilidad de burbuja, reducción de espesor, velocidades de salida, etc.) son ventajosamente más similares a las resinas basadas en cromo que las resinas bimodales típicas basadas en metaloceno, y las propiedades de resistencia de película del copolímero de PE de la presente divulgación son ventajosamente similares a las características de las resinas típicas bimodales basadas en metaloceno.

En una realización, el copolímero de PE de la presente divulgación puede mostrar ventajosamente una procesabilidad mejorada similar a las resinas basadas en cromo, al tiempo que conserva ventajosamente las propiedades de resistencia de película de las resinas bimodales basadas en metaloceno. Las ventajas adicionales del copolímero de PE de la presente divulgación pueden resultar evidentes para el experto en la técnica al apreciar la presente divulgación.

**Ejemplos**

Habiéndose descrito de forma general la invención, se proporcionan los siguientes ejemplos como realizaciones particulares de la invención y para demostrar la práctica y las ventajas de la misma. Se comprende que los ejemplos se aportan a modo de ilustración y no se pretende que limiten la memoria descriptiva de las reivindicaciones en modo alguno.

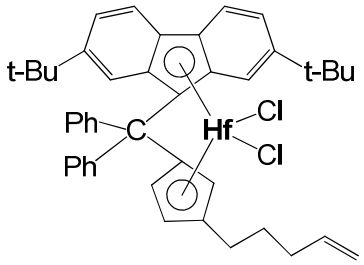
Ejemplo 1

Se prepararon todas las resinas experimentales de metaloceno bimodales (muestras n.º 1 a 26) en un reactor de bucle continuo. Se prepararon tres resinas experimentales del tipo divulgado en la presente memoria, designadas como muestra n.º 1, muestra n.º 2 y muestra n.º 3, usando las condiciones remarcadas en la Tabla 1.

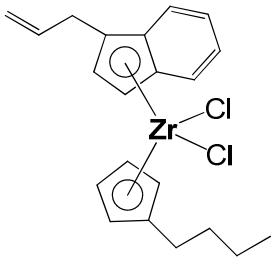
Tabla 1

| Muestra n.º | 1 | 2 | 3 |
|---|---|---|---|
| Activador-Soporte | Alúmina sulfatada | Alúmina sulfatada | Alúmina sulfatada |
| Tamaño del dispositivo de alimentación (cc) | 0,9 | 0,9 | 0,9 |
| Activador-Soporte con respecto al reactor (vueltas/hora) | 34 | 33 | 91 |
| Metaloceno **A** con respecto al reactor basado en i-C4 (ppm) | 1 | 1 | 0,86 |
| Metaloceno **B** con respecto al reactor basado en i-C4 (ppm) | 1,25 | 1,26 | 0,91 |
| Tiempo de residencia en autoclave (min) | 30 | 30 | 31 |
| TIBA con respecto al Reactor basado en i-C4 (ppm) | 76 | 77 | 91 |
| Temp Rx (ºF) (ºC) | 192 (89) | 201 (94) | 198 (92) |
| Etileno (% en moles) | 13,7 | 12,7 | 12,35 |
| 1-hexano (% en moles) | 0,82 | 0,69 | 0,64 |
| Velocidad de alimentación de $H_2$ (g/hora (libras/hora)) | 2,4 (0,0052) | 2,4 (0,0052) | 5,5 (0,0121) |
| Velocidad de alimentación de etileno (kg/hora (libras/hora)) | 23 (50) | 24 (52) | 19 (42) |
| Velocidad de alimentación de 1-hexeno (kg/hora (libras/hora)) | 0,82 (1,8) | 0,77 (1,7) | 0,34 (0,75) |
| Velocidad de flujo total de i-C4 (kg/hora (libras/hora)) | 24 (52) | 24 (52) | 28,3 (62,4) |
| Concentración de sólidos (% en peso) | 43,8 | 44,7 | 36,9 |
| Producción de polímero (kg/hora (libras/hora)) | 21,2 (46,7) | 22,0 (48,4) | 17,8 (39,3) |
| Densidad (g/cc) | 0,9459 | 0,9427 | 0,9505 |
| HLMI (g/10 min) | 22,6 | 10,9 | 6,9 |

Las estructuras de los catalizadores de la Tabla 1 son las siguientes:

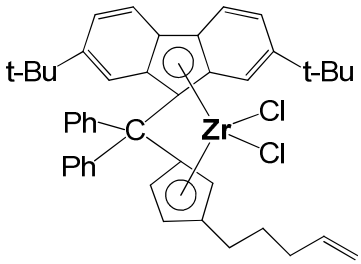



Metaloceno A

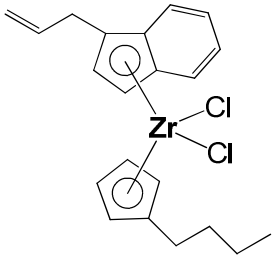



Metaloceno B

Los catalizadores de las muestras n.º 4 a 26 se muestran a continuación:




Metaloceno C




Metaloceno B

La muestra n.º 27 es una resina comercial basada en la tecnología de catalizador de cromo. Las resinas novedosas (muestras nº 1 y 2) se compararon con 25 resinas, muestras designadas n.º 3 a 27. Las 25 resinas fueron 24 resinas de metaloceno bimodales de diferentes composiciones moleculares y una resina basada en Cr.

La Tabla 2 presenta propiedades de resina, tales como HLMI, densidad, $M_n$, $M_w$, $M_z$, relación $M_w/M_n$ y relación $M_z/M_w$, tanto para las resinas experimentales como para las resinas comparativas.

Tabla 2

| N.º de Muestra | HLMI | Densidad | $M_n$ | $M_w$ | $M_z$ | $M_w/M_n$ | $M_z/M_w$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | g/10min | g/cc | kg/mol | kg/mol | kg/mol | | |
| **1** | 22,6 | 0,9459 | 20,1 | 310,3 | 2141,4 | 15,4 | 6,9 |
| **2** | 10,9 | 0,9427 | 20,6 | 374,0 | 2048,2 | 18,2 | 5,5 |
| **3** | 6,9 | 0,9505 | 8,8 | 318,8 | 1376,4 | 36,3 | 4,3 |
| **4** | 5,8 | 0,9395 | 18,3 | 218,6 | 713,7 | 12,0 | 3,3 |
| **5** | 6,2 | 0,9390 | 27,3 | 239,0 | 854,4 | 8,8 | 3,6 |
| **6** | 6,2 | 0,9380 | 28,4 | 241,3 | 810,7 | 8,5 | 3,4 |
| **7** | 6,4 | 0,9370 | 27,0 | 229,4 | 880,8 | 8,5 | 3,8 |
| **8** | 6,8 | 0,9390 | 25,0 | 221,6 | 810,3 | 8,9 | 3,7 |
| **9** | 5,8 | 0,9345 | 19,6 | 219,1 | 661,3 | 11,2 | 3,0 |
| **10** | 7,4 | 0,9338 | 28,7 | 209,6 | 621,9 | 7,3 | 3,0 |
| **11** | 6,0 | 0,9343 | 24,7 | 217,4 | 641,6 | 8,8 | 3,0 |
| **12** | 7,2 | 0,9341 | 18,1 | 205,9 | 624,4 | 11,4 | 3,0 |
| **13** | 6,6 | 0,9338 | 30,7 | 205,5 | 604,5 | 6,7 | 2,9 |
| **14** | 7,6 | 0,9348 | 20,9 | 198,4 | 603,1 | 9,5 | 3,0 |
| **15** | 9,6 | 0,9347 | 17,1 | 198,4 | 655,3 | 11,6 | 3,3 |

| N.º de Muestra | HLMI | Densidad | $M_n$ | $M_w$ | $M_z$ | $M_w/M_n$ | $M_z/M_w$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | g/10min | g/cc | kg/mol | kg/mol | kg/mol | | |
| **16** | 9,6 | 0,9341 | 16,5 | 191,7 | 621,2 | 11,7 | 3,2 |
| **17** | 10,7 | 0,9350 | 15,6 | 180,3 | 579,9 | 11,6 | 3,2 |
| **18** | 8,5 | 0,9353 | 20,5 | 200,1 | 619,8 | 9,7 | 3,1 |
| **19** | 5,9 | 0,9306 | 17,7 | 198,9 | 585,8 | 11,2 | 2,9 |
| **20** | 17,8 | 0,9273 | 11,1 | 185,5 | 670,5 | 16,7 | 3,6 |
| **21** | 13,8 | 0,9435 | 10,6 | 191,5 | 668,1 | 18,1 | 3,5 |
| **22** | 15,0 | 0,9386 | 10,6 | 192,2 | 724,6 | 18,2 | 3,8 |
| **23** | 6,0 | 0,9343 | 8,9 | 201,1 | 656,5 | 22,7 | 3,3 |
| **24** | 9,5 | 0,9352 | 12,5 | 200,6 | 693,3 | 16,1 | 3,5 |
| **25** | 10,1 | 0,9364 | 11,9 | 200,3 | 687,1 | 16,8 | 3,4 |
| **26** | 7,5 | 0,9351 | 11,8 | 209,0 | 749,9 | 17,8 | 1,8 |
| **27** | 23,1 | 0,9385 | 12,1 | 186,5 | 1220,3 | 15,4 | 6,5 |

Se realizaron las medidas de reología como se muestra a continuación; se mantuvieron generalmente las tensiones a un valor individual durante toda la deformación plástica por frecuencia, pero se usaron valores de tensión grandes para las muestras de baja viscosidad con el fin de mantener un par apto para medición. Se usaron valores de tensión pequeños para las muestras de alta viscosidad con el fin de evitar la sobrecarga del transductor de par y para permanecer dentro de los límites viscoelásticos lineales de la muestra. El instrumento redujo automáticamente la tensión a frecuencias elevadas en caso de ser necesario desde el punto de vista de la sobrecarga del transductor de par. Se ajustaron los datos a la ecuación de Carreau-Yasuda (4) para determinar la viscosidad a cizalladura nula ($\eta_0$). Para facilitar el ajuste del modelo, la constante de ley potencial *n* se mantuvo en un valor constante de 0,1818. Los resultados de las mediciones de reología (por ejemplo, $\eta_0$, $\eta_{100}$) se presentan para las muestras n.º 1 y 2 en la Tabla 3. Los datos de comparación para las muestras n.º 3 a 27 también se muestran en la Tabla 3, y dichos datos de comparación se obtuvieron con un reómetro Rheometrics ARES usando una geometría de placa paralela en un modo de oscilador dinámica a 190 ºC. Los resultados de la reología de cizalladura ($\eta^*$ vs. $\omega$) se ajustaron al modelo de Carreau-Yasuda.

Tabla 3

| N.º de Muestra | $\eta_0$ | $\eta_{100}$ | Resistencia de Caída de Dardo | Resistencia del Elmendorf MD | Resistencia del Elmendorf TD |
|---|---|---|---|---|---|
| | Pa-s | Pa-s | g | g | g |
| **1** | 6,61E+06 | 1233 | 154 | 31 | 371 |
| **2** | 1,03E+06 | 1834 | 338 | 34 | 412 |
| **3** | 3,42E+05 | 2745 | 469 | 24 | 545 |
| **4** | 1,74E+05 | 2750 | 344 | 12 | 549 |
| **5** | 1,83E+05 | 2780 | 506 | 74 | 354 |
| **6** | 1,69E+05 | 2560 | 604 | 84 | 294 |
| **7** | 1,84E+05 | 2400 | 599 | 60 | 440 |
| **8** | 1,51E+05 | 2530 | 545 | 68 | 362 |
| **9** | 1,33E+05 | 2810 | 715 | 24 | 527 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| **10** | 1,23E+05 | 2560 | 789 | 29 | 474 |
| **11** | 1,39E+05 | 2780 | 720 | 33 | 522 |
| **12** | 1,23E+05 | 2570 | 648 | 32 | 497 |
| **13** | 1,17E+05 | 2680 | 740 | 33 | 545 |
| **14** | 1,09E+05 | 2510 | 700 | 23 | 547 |
| **15** | 9,02E+04 | 2250 | 467 | 18 | 533 |
| **16** | 9,69E+04 | 2310 | 513 | 18 | 506 |
| **17** | 9,07E+04 | 2220 | 466 | 19 | 523 |
| **18** | 9,19E+04 | 2300 | 242 | 10 | 557 |
| **19** | 1,07E+05 | 2800 | 230 | 29 | 476 |
| **20** | 6,09E+04 | 1950 | 259 | 88 | 672 |
| **21** | 6,62E+04 | 2160 | 272 | 81 | 689 |
| **22** | 6,68E+04 | 2160 | 183 | 86 | 589 |
| **23** | 7,13E+04 | 2750 | 209 | 63 | 695 |
| **24** | 7,45E+04 | 2450 | 238 | 88 | 553 |
| **25** | 7,35E+04 | 2280 | 258 | 82 | 532 |
| **26** | 8,72E+04 | 2680 | 219 | 79 | 763 |
| **27** | 2,64E+05 | 1542 | 71 | 62 | 543 |

Las resinas experimentales de la Tabla 2 (por ejemplo, las muestras n.º 1 y 2) se conformaron para dar lugar a películas sopladas usando un Película Soplada Convencional-Davis, modo HDPE, con una boquilla de 2 pulgadas (5,1 cm), una separación de boquilla de 0,035 pulgadas (0,09 cm), a una tasa de producción de 29 libras/h (13,1 kg/h), una relación de soplado de 4:1 (BUR), una altura de línea de congelación de 14 pulgadas (35,6 cm) (cuello) (relación de altura de línea de congelación con respecto a diámetro de boquilla de 7:1), un perfil de temperatura de extrusión de 190 ºC a 210 ºC a través del extrusor y la boquilla y un calibre de 1,0 milésima de pulgada (25,4 micrómetros). También se puede hacer referencia al espesor de película como calibre de película. Se evaluaron las propiedades de película y también se presentan en la Tabla 3. También se muestran los datos de comparación para las propiedades de película para las muestras n.º 3 a 27 en la Tabla 3, y dichos datos de comparación se midieron por medio de ASTM D1709 (dardo) y ASTM D1922 (desgarro de Elmendorf). Los datos de la Tabla 3 indican que las resinas novedosas (muestras n.º 1 y 2) presentan una procesabilidad mejorada similar a la de las resinas basadas en cromo (muestra nº 27) al tiempo que conservan las propiedades de resistencia de película de las resinas bimodales basadas en metaloceno, como se sugiere a partir del valor de dardo (muestras nº 3 a 26).

La deconvolución de la cromatografía de permeabilidad de gel (GPC) de las muestras n.º 1 a 26 proporcionó la fracción del componente de LMW presente en cada muestra (fr. LMW) además de otros parámetros diversos: $M_w$ LMW, HMW, $M_w$ HMW / $M_w$ LMW y fr. HMW / fr. LMW. Los datos de deconvolución se presentan en la Tabla 4 para las muestras nº 1 a 26.

Tabla 4

| N.º de Muestra | fr. LMW | $M_w$ LMW kg/mol | $M_w$ HMW kg/mol | $M_w$ HMW/ $M_w$ LMW | fr. HMW/ fr. LMW |
|---|---|---|---|---|---|
| **1** | 0,74 | 63 | 1223 | 19,32 | 0,35 |
| **2** | 0,74 | 63 | 1292 | 20,48 | 0,35 |
| **3** | 0,63 | 34 | 797 | 23,16 | 0,59 |
| **4** | 0,71 | 69 | 595 | 8,60 | 0,41 |
| **5** | 0,68 | 62 | 583 | 9,47 | 0,47 |
| **6** | 0,67 | 65 | 579 | 8,87 | 0,49 |
| **7** | 0,69 | 62 | 570 | 9,20 | 0,45 |
| **8** | 0,68 | 60 | 546 | 9,17 | 0,47 |
| **9** | 0,67 | 67 | 544 | 8,13 | 0,49 |
| **10** | 0,70 | 70 | 543 | 7,75 | 0,43 |
| **11** | 0,68 | 69 | 543 | 7,82 | 0,47 |
| **12** | 0,69 | 67 | 532 | 7,98 | 0,45 |
| **13** | 0,70 | 70 | 524 | 7,50 | 0,43 |
| **14** | 0,69 | 62 | 517 | 8,33 | 0,45 |
| **15** | 0,69 | 58 | 514 | 8,83 | 0,45 |
| **16** | 0,70 | 59 | 506 | 8,63 | 0,43 |
| **17** | 0,73 | 61 | 506 | 8,26 | 0,37 |
| **18** | 0,67 | 54 | 502 | 9,27 | 0,49 |
| **19** | 0,67 | 63 | 483 | 7,63 | 0,49 |
| **20** | 0,65 | 33 | 453 | 13,73 | 0,54 |
| **21** | 0,61 | 31 | 434 | 14,09 | 0,64 |
| **22** | 0,61 | 30 | 422 | 14,07 | 0,64 |
| **23** | 0,55 | 25 | 408 | 16,33 | 0,82 |
| **24** | 0,57 | 28 | 404 | 14,62 | 0,75 |
| **25** | 0,56 | 26 | 398 | 15,16 | 0,79 |
| **26** | 0,54 | 26 | 397 | 15,17 | 0,85 |

Los datos de la Tabla 4 indican que las resinas novedosas (muestras n.º 1 y 2) presentan un patrón de la relación del componente HMW con respecto al componente LMW y peso molecular elevado del componente HMW, que se traduce en una combinación eficaz de estabilidad de burbuja y baja presión de extrusión, cuando se compara con las muestras n.º 3 a 26.

Ejemplo 2

Se comparó la resina experimental designada como muestra nº 2 del Ejemplo 1 con las muestras n.º 17 y 18 del Ejemplo 1, así como también con la resina basada en cromo designada como muestra n.º 27. La muestra n.º 27 fue una resina disponible a nivel comercial.

Se llevó a cabo cromatografía de permeabilidad de gel (GPC) de la muestra n.º 2 y se comparó con las muestras nos. 17, 18 y 27, como se muestra en la Figura 1. La muestra n.º 2 muestra un perfil de MWD único cuando se compara con las otras resinas. El componente HMW del copolímero tiene un peso molecular elevado y la separación entre los componentes LMW y HMW es más amplia que en otras resinas bimodales.

Se conformó la muestra n.º 27 para dar lugar a películas sopladas como se describe en el Ejemplo 1 para las muestras n.º 1 a 26. Se compararon las propiedades de película, así como también las propiedades del copolímero para la muestra n.º 2 con las muestras nos. 17, 18 y 27, y los datos se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5

| **N.º de Muestra** | **Muestra n. º 2** | **Muestra n. º 27** | **Muestra n. º 18** | **Muestra n. º 17** |
|---|---|---|---|---|
| **Catalizador** | **Metaloceno Dual** | **Cromo** | **Metaloceno Dual** | **Metaloceno Dual** |
| | | | | |
| **HLMI [g/10min]** | 10,9 | 23,1 | 8,5 | 10,7 |
| **Densidad [g/cc]** | 0,9427 | 0,9385 | 0,9353 | 0,9350 |
| **GPC** | | | | |
| **$M_n$** | 20,6 | 12,1 | 20,5 | 15,6 |
| **$M_w$** | 374,0 | 186,5 | 200,1 | 180,3 |
| **$M_z$** | 2048,2 | 1220,3 | 619,8 | 579,9 |
| **$M_w/M_n$** | 18,2 | 15,4 | 9,7 | 11,6 |
| **$M_z/M_w$** | 5,5 | 6,5 | 3,1 | 3,2 |
| **Reología Dinámica (190 ºC)** | | | | |
| **$\eta_0$ [Pa-s]** | 1,03E+06 | 2,64E+05 | 9,19E+04 | 9,07E+04 |
| **$\eta_{100}$ [Pa-s]** | 1,83E+03 | 1,54E+03 | 2,30E+03 | 2,22E+03 |
| **Procesabilidad*** | | | | |
| **Presión (MPa (psi))** | 20,7 (3000) | 18,4 (2667) | 25,5 (3700) | 25,5 (3700) |
| **Propiedades de película (1-milésima de pulgada)** | | | | |
| **Resistencia de Caída de Dardo [g]** | 338 | 71 | 242 | 466 |
| **Resistencia del Elmendorf MD [g]** | 34 | 62 | 10 | 19 |
| **Resistencia del Elmendorf TD [g]** | 412 | 543 | 557 | 523 |

Los datos de la Tabla 5 indican que la resina novedosa (muestra n.º 2) presenta una procesabilidad mejorada similar a la resina basada en cromo (muestra n.º 27) como se resalta por medio de $\eta_{100}$ (viscosidad a 100 $s^{-1}$) y la presión de extrusión, al tiempo que se conservan las propiedades de resistencia de película de las resinas bimodales basadas en metaloceno (muestran nos 17 y 18) como se resalta por medio del valor de caída de dardo.

Se llevaron a cabo las mediciones de reología en la muestra n.º 27 como se describe en el Ejemplo 1. Se registró la viscosidad dinámica en masa fundida a 190 ºC para todas las muestras. Se midió la viscosidad dinámica en masa fundida para la muestra n.º 2, y se compararon los datos con las muestras n.º 17, 18 y 27, como se muestra en la Figura 2. La muestra n.º 2 tiene un perfil de viscosidad dinámica en masa fundida distinto en comparación con otras muestras bimodales mientras que la viscosidad a cizalladura nula ($\eta_0$) es elevada (mejor estabilidad de burbuja) y la procesabilidad ($\eta_{100}$) es baja (menor presión de extrusión).

**Divulgación adicional**

Se proporcionan las siguientes realizaciones numeradas como ejemplos no limitantes.

Una primera realización, que es un copolímero de polietileno bimodal que comprende un componente de peso molecular bajo (LMW) y un componente de peso molecular elevado (HMW), presentando el copolímero un peso molecular medio-z ($M_z$) de aproximadamente 1.000 kg/ml a aproximadamente 2.500 kg/mol, una fracción de peso del componente LMW (fr. LMW) de aproximadamente 0,60 a 0,85, una relación de peso molecular medio expresado en peso ($M_w$) del componente HMW ($M_w$ HMW) con respecto a $M_w$ del componente LMW ($M_w$ LMW) de aproximadamente 14 a aproximadamente 25, una viscosidad a cizalladura nula ($\eta_0$) de aproximadamente 5 x $10^5$ Pa-s a aproximadamente 1 x $10^7$ Pa-s y un $M_w$ HMW de aproximadamente 800 kg/mol a aproximadamente 1.500 kg/mol.

Una segunda realización, que es el copolímero de la primera realización que tiene una procesabilidad caracterizada por un índice de presión mayor de aproximadamente (1,1 x $\eta_{100}$ + 50) y un índice de estabilidad de burbuja menor de aproximadamente (0,96 x ($\eta_0$/10000) – 15), en el que $\eta_{100}$ es la viscosidad del copolímero expresada en Pa-s y medida a 190 ºC y una tasa de cizalladura de 100 rad/s.

Una tercera realización, que es el copolímero de la segunda realización en la que el índice de presión se define por medio de la siguiente ecuación: índice de presión=5737 - 563*($M_w$ HMW / $M_w$ LMW ) - 209*(fr. HMW / fr. LMW ) + 7*$M_z$ - 1234* $M_z/M_w$ + 404*($M_w$ HMW / $M_w$ LMW * fr. HMW / fr. LMW ) - 0,22*( $M_w$ HMW / $M_w$ LMW * $M_z$) + 139*($M_w$ HMW / $M_w$ LMW * $M_z/M_w$) + 2*(fr. HMW / fr. LMW * $M_z$) - 1591*(fr. HMW / fr. LMW * $M_z/M_w$) - 0,64*($M_z$ * $M_z/M_w$), en la que fr. HMW es una fracción en peso del componente HMW.

Una cuarta realización, que es el copolímero de cualquiera de la segunda a la tercera realizaciones en el que el índice de estabilidad de burbuja se define por medio de la siguiente ecuación: índice de estabilidad de burbuja = 1,31 x $10^4$ - 2,76 x $10^3$*($M_w$ HMW / $M_w$ LMW) - 1,46 x $10^5$*(fr. HMW / fr. LMW) + 4,16 x $10^2$*$M_z$ - 2,43 x $10^4$* $M_z/M_w$.

Una quinta realización, que es el copolímero de cualquiera de la primera a cuarta realizaciones que comprende un comonómero de alfa olefina.

Una sexta realización, que es el copolímero de la quina realización en el que el comonómero de alfa olefina comprende 1-hexeno.

Una séptima realización, que es el copolímero de cualquiera de la primera a sexta realizaciones, que tiene un $M_w$ de aproximadamente 200 kg/mol a 600 kg/mol.

Una octava realización, que es el copolímero de cualquiera de la primera a séptima realizaciones, que tiene una relación de $M_z/M_w$ de aproximadamente 4 a aproximadamente 8.

Una novena realización, que es el copolímero de cualquiera de la primera a octava realizaciones, que tiene una relación de $M_w/M_n$ de aproximadamente 10 a aproximadamente 25.

Una décima realización, que es el copolímero de cualquiera de la primera a novena realizaciones, en la que el componente LMW tiene un peso molecular medio expresado en peso de aproximadamente 40 kg/mol a aproximadamente 80 kg/mol.

Una undécima realización, que es el copolímero de cualquiera de la primera a décima realizaciones, en la que el componente HMW tiene un peso molecular medio expresado en peso de aproximadamente 1.000 kg/mol a aproximadamente 1.450 kg/mol.

Una duodécima realización, que es el copolímero de cualquiera de la primera a undécima realización, que cuando se somete a ensayo con ASTM D1238 tiene un índice en masa fundida con carga elevada ($I_{21,6}$) de aproximadamente 8 g/10 minutos a aproximadamente 30 g/10 minutos.

Una decimotercera realización, que es el copolímero de cualquiera de la primera a duodécima realización, que cuando se somete a ensayo de acuerdo con ASTM D1505 tiene una densidad de aproximadamente 0,930 g/cc a aproximadamente 0,950 g/cc.

Una decimocuarta realización, que es el copolímero de cualquiera de la primera a decimotercera realización, que tiene un $\eta_{100}$ de aproximadamente 1.000 Pa-s a aproximadamente 2.500 Pa-s.

Una decimoquinta realización, que es el copolímero de cualquiera de la primera a decimocuarta realización, que tiene un peso molecular medio expresado en número ($M_n$) de aproximadamente 15 kg/mol a aproximadamente 30 kg/mol.

Una decimosexta realización, que es el copolímero de cualquiera de la primera a decimoquinta realización, que tiene una relación de fr. HMW/ fr. LMW de aproximadamente 0,20 a aproximadamente 0,50.

Una decimoséptima realización, que es el copolímero de cualquiera de la primera a decimosexta realización, que cuando se somete a ensayo de acuerdo con ASTM D1709 tiene una resistencia de caída de dardo de aproximadamente 100 g a aproximadamente 450 g.

Una decimoctava realización, que es el copolímero de cualquiera de la primera a decimoséptima realización, que cuando se somete a ensayo de acuerdo con ASTM D1922 tiene una resistencia al desgarro de Elmendorf en la dirección de la máquina que varía de aproximadamente 25 g a aproximadamente 75 g.

Una decimonovena realización, que es el copolímero de cualquiera de la primera a decimoctava realización, que cuando se somete a ensayo de acuerdo con ASTM D1922 tiene una resistencia al desgarro de Elmendorf en la dirección transversal que varía de aproximadamente 300 g a aproximadamente 500 g.

Una vigésima realización, que es una película formada a partir del copolímero de cualquiera de las realizaciones primera a decimonovena.

Una vigésimo primera realización, que es un recipiente para alimentos que comprende la película de la realización vigésima.

**REIVINDICACIONES**

1.- Un copolímero de polietileno bimodal que comprende un componente de peso molecular bajo (LMW) y un componente de peso molecular elevado (HMW), presentando el copolímero un peso molecular medio-z ($M_z$) de 1.000 kg/ml a 2.500 kg/mol, una fracción de peso del componente LMW (fr. LMW) de aproximadamente 0,60 a 0,85, una relación de peso molecular medio expresado en peso ($M_w$) del componente HMW ($M_w$ HMW) con respecto a $M_w$ del componente LMW ($M_w$ LMW) de 14 a 25, una viscosidad a cizalladura nula ($\eta_0$) de 5 x $10^5$ Pa-s a 1 x $10^7$ Pa-s y un $M_w$ HMW de 800 kg/mol a 1.500 kg/mol, con la condición de que el copolímero no sea el copolímero del Ejemplo 5 del documento WO 2015/138674.

2.- El copolímero de la reivindicación 1 que tiene una procesabilidad **caracterizada por** un índice de presión mayor de (1,1 x $\eta_{100}$ + 50) y un índice de estabilidad de burbuja menor de (0,96 x ($\eta_0$/10000) – 15), en el que $\eta_{100}$ es la viscosidad del copolímero expresada en Pa-s y medida a 190 ºC y una tasa de cizalladura de 100 rad/s.

3.- El copolímero de la reivindicación 2 o 3, en el que el índice de presión se define por medio de la siguiente ecuación: índice de presión=5737 - 563*($M_w$ HMW / $M_w$ LMW) - 209*(fr. HMW / fr. LMW) + 7*$M_z$ - 1234* $M_z/M_w$ + 404*($M_w$ HMW / $M_w$ LMW * fr. HMW / fr. LMW) - 0,22*($M_w$ HMW / $M_w$ LMW * $M_z$) + 139*($M_w$ HMW / $M_w$ LMW * $M_z/M_w$) + 2*(fr. HMW / fr. LMW * $M_z$) - 1591*(fr. HMW / fr. LMW * $M_z/M_w$) - 0,64*($M_z$ * $M_z/M_w$), en la que fr. HMW es una fracción en peso del componente HMW.

4.- El copolímero de la reivindicación 2 en el que el índice de estabilidad de burbuja se define por medio de la siguiente ecuación: índice de estabilidad de burbuja = 1,31 x $10^4$ - 2,76 x $10^3$*($M_w$ HMW / $M_w$ LMW) - 1,46 x $10^5$*(fr. HMW / fr. LMW) + 4,16 x $10^2$*$M_z$ - 2,43 x $10^4$* $M_z/M_w$.

5.- El copolímero de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende un comonómero de alfa olefina tal como 1-hexeno.

6.- El copolímero de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que tiene un $M_w$ de 200 kg/mol a 600 kg/mol; y/o una relación de $M_z/M_w$ de 4 a 8; y/o una relación de $M_w/M_n$ de 10 a 25.

7.- El copolímero de una cualquiera de las realizaciones 1 a 6, en el que el componente LMW tiene un peso molecular medio expresado en peso de 40 kg/mol a 80 kg/mol.

8.- El copolímero de una cualquiera de las realizaciones 1 a 7, en el que el componente HMW tiene un peso molecular medio expresado en peso de 1.000 kg/mol a 1.450 kg/mol.

9.- El copolímero de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 que: cuando se somete a ensayo de acuerdo con ASTM D1238 tiene un índice en masa fundida con carga elevada ($I_{21.6}$) de 8 g/10 min a 30 g/10 min; y/o cuando se somete a ensayo de acuerdo con ASTM D1505 tiene una densidad de 0,930 g/cc a 0,950 g/cc; y/o tiene un $\eta_{100}$ de 1.000 Pa-s a 2.500 Pa-s; y/o tiene un peso molecular medio expresado en número ($M_n$) de 15 kg/mol a 30 kg/mol.

10.- El copolímero de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que tiene una relación de fr. HMW / fr. LMW de 0,20 a 0,50.

11.- El copolímero de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que cuando se somete a ensayo de acuerdo con ASTM D1709 tiene una resistencia de caída de dardo de 100 g a 450 g.

12.- El copolímero de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 que cuando se somete a ensayo de acuerdo con ASTM D1922 tiene: una resistencia al desgarro de Elmendorf en la dirección de la máquina que varía de 25 g a 75 g; y/o una resistencia al desgarro de Elmendorf en la dirección transversal que varía de 300 g a 500 g.

13.- El copolímero de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, que tiene una fracción en peso de componente LMW (fr. LMW) de 0,6 a 0,75.

14.- Una película formada por el copolímero de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.

15.- Un envase que comprende la película de la reivindicación 14.

*FIG. 1*

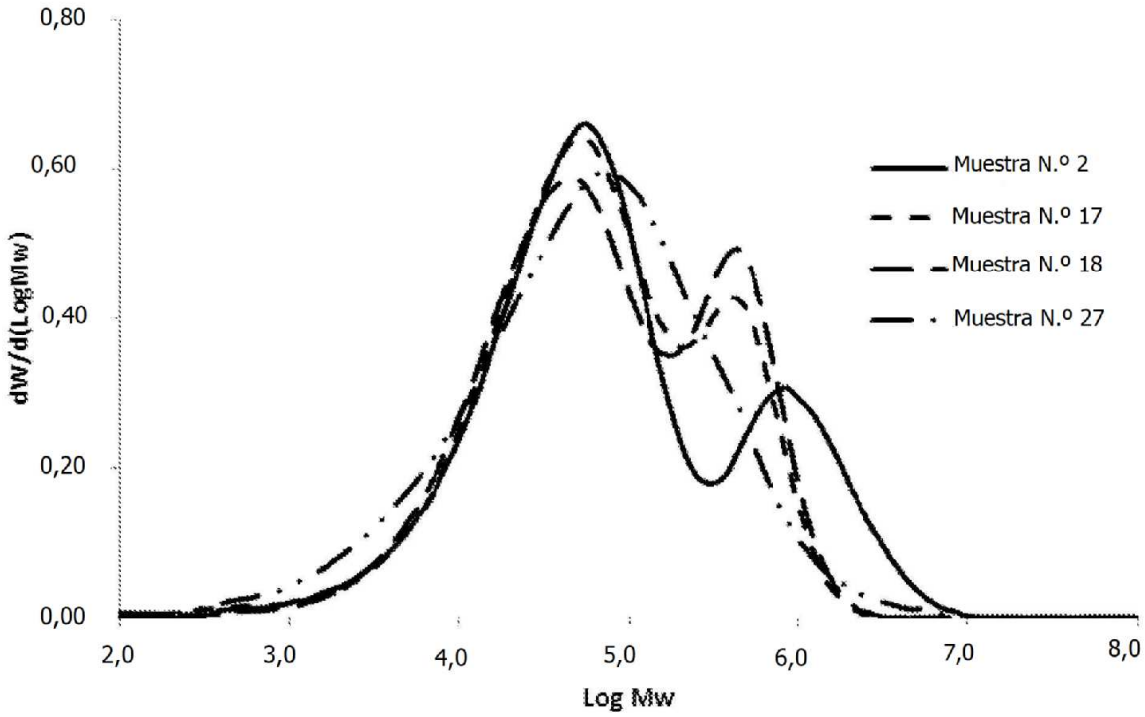
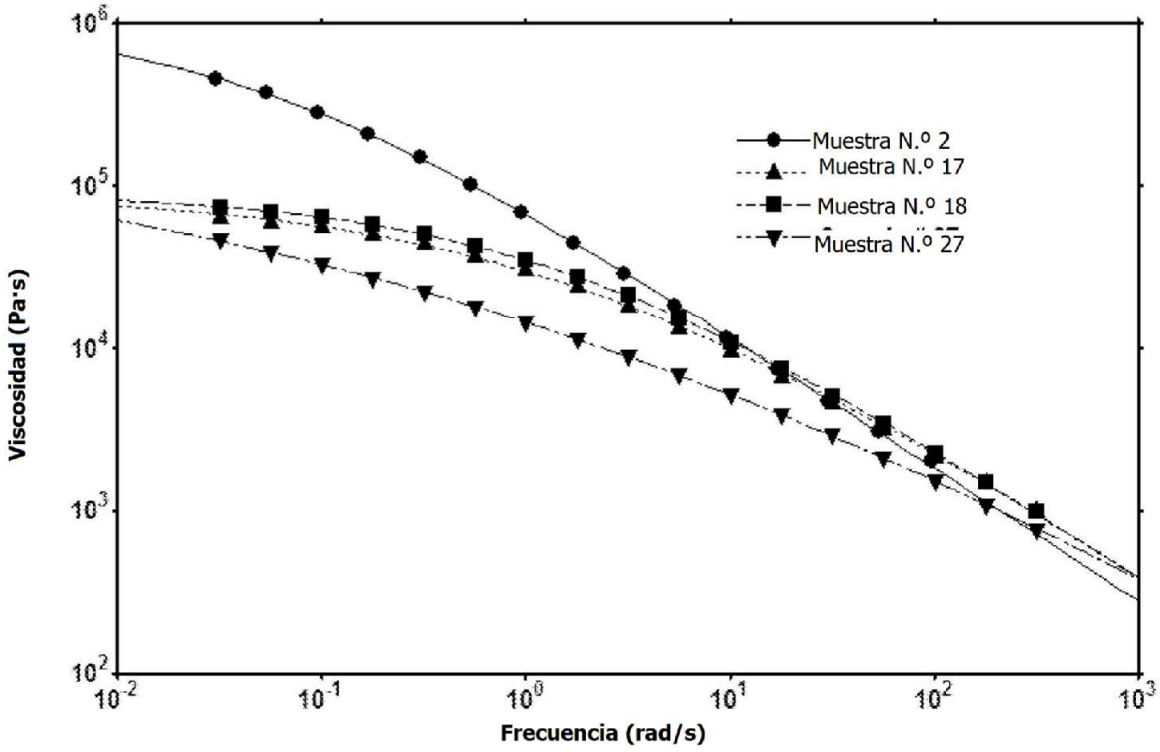

0,80
0,60
0,40
0,20
0,00
dW/d(LogMw)
2,0
3,0
4,0
5,0
6,0
7,0
8,0
Log Mw
Muestra N.º 2
Muestra N.º 17
Muestra N.º 18
Muestra N.º 27

*FIG. 2*


Viscosidad (Pa·s)
Frecuencia (rad/s)
Muestra N.º 2
Muestra N.º 17
Muestra N.º 18
Muestra N.º 27