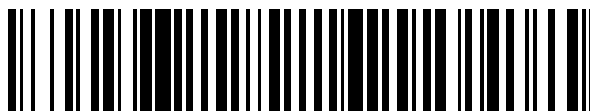


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 716 026**

51 Int. Cl.:

C08L 23/04 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.08.2011** **PCT/US2011/049661**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.03.2012** **WO12030779**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.08.2011** **E 11755485 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.01.2019** **EP 2611861**

54 Título: **Resinas de polímeros con propiedades de barrera mejoradas y métodos para su fabricación**

30 Prioridad:

03.09.2010 US 875373

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

07.06.2019

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;
TSO, CHUNG CHING y
MCDANIEL, MAX, P.**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 716 026 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

Resinas de polímeros con propiedades de barrera mejoradas y métodos para su fabricación

Antecedentes de la invención

- 5 La presente invención se refiere, en general, a resinas de polímeros con propiedades físicas mejoradas y a métodos de fabricación y a su utilización. Particularmente, la presente invención se refiere a resinas de polietileno con propiedades de barrera mejoradas.

Campo de la invención

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

- 15 Las películas de PE se fabrican en una variedad de grados que se diferencian normalmente por la densidad del polímero, de tal manera que las películas de PE se pueden designar, por ejemplo, polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de densidad media (MDPE) y polietileno de alta densidad (HDPE), en donde cada gama de densidad tiene una combinación única de propiedades que lo hacen adecuado para una aplicación particular.

- 20 A pesar de los muchos atributos positivos del PE, el producto en película permanece permeable a la humedad (por ejemplo, agua). De esta manera, sería deseable desarrollar un producto en película de PE que exhiba propiedades de barrera mejoradas.

Breve sumario de la invención

- 25 En la presente memoria se describe una resina de polímero de acuerdo con las reivindicaciones 1 que 4 tiene un componente de peso molecular inferior (LMW) y un componente de peso molecular superior (HMW), y teniendo la resina una densidad de 0,955 g/cm³ a 0,967 g/cm³, un índice de fusión de 0,5 dg/min a 4,0 dg/min, y una viscosidad a cizallamiento cero de 3,0 x 10³ Pa.s a 4,0 x 10⁴ Pa.s, y un parámetro CY-a de 0,4 a 0,7.

- 30 El documento US2008/004411 describe una película de polietileno que comprende una composición de polímero que tiene las características de una caída de energía total de dardo, medida de acuerdo con ASTM D4272 mayor que 0,6101 Newton.m (0,45 ft.lbf), una resistencia al impacto de caída de dardo medida de acuerdo con ASTM D1709 Método A mayor de 135 g, una tasa de transmisión de vapor húmedo, medida de acuerdo con ASTM F1249 a 37,7°C (100°F) y a 90% de humedad relativa inferior a 3,35 x 10⁻⁷ kg/m/24 h (0,85 g-mil/100 pulgadas cuadradas /24 h), en donde dichos ensayos ASTM se realizan en una muestra de ensayo que tiene un espesor de 20,32 µm (0,8 milésimas de pulgada).

- 35 El documento US2007/043182 describe una composición de polietileno multimodal que tiene al menos dos componentes de polietileno, en donde cada componente tiene una distribución de pesos moleculares igual o inferior a 5, un componente tiene un peso molecular más alto que el otro componente, y el componente de peso molecular más alto tiene un valor del parámetro "a" igual o mayor que 0,35 cuando se ajusta a la ecuación de Carreau-Yasuda con n=0.

- 40 El documento US2010/221475 se refiere a una resina polimérica que tiene una densidad mayor que 0,960 g/cm³, un índice de fusión de 1,3 g/10 min a 2,8 g/10 min, una viscosidad a cizallamiento cero de 1104 Pa*s a 1105 Pa*s, un parámetro de cizallamiento recuperable de 220 a 370, y un parámetro CY-a de 0,155 a 0,200.

- 45 El documento US2006/155082 describe sistemas catalíticos para producir polímeros de olefinas, métodos para fabricar tales sistemas catalíticos, y procesos para producir polímeros de olefinas utilizando tales sistemas catalíticos. El sistema catalítico comprende un primer componente y un segundo componente, donde el primer componente comprende cromo sobre un soporte, donde el soporte comprende alúmina fosfatada, y el segundo componente comprende: (1) un compuesto de haluro metálico, un compuesto de metal de transición y un agente de precipitación, o (2) un compuesto de dicitopetadienil-cromo sustituido o no sustituido depositado sobre un soporte de óxido calcinado, donde el soporte incluye sílice, alúmina, aluminofosfato o cualquiera de sus óxidos mixtos.

Descripción detallada de la invención

- 50 En la presente memoria se describen composiciones de polímeros y métodos de fabricación y utilización de éstos, de acuerdo con las reivindicaciones 1-10. En una realización, el polímero comprende polietileno, alternativamente polietileno de alta densidad. Composiciones de polímeros del tipo descrito en la presente memoria se pueden conformar en películas que muestran propiedades de barrera mejoradas y se denominan en adelante composiciones

poliméricas que tienen propiedades mejoradas de barrera (PC-EB). Tales composiciones y métodos de fabricación y utilización de éstas se describen en esta memoria con más detalle.

En una realización, un método de preparación de una PC-EB comprende poner en contacto un monómero de alfa-olefina con un sistema catalítico en condiciones adecuadas para la formación de un polímero del tipo descrito en la presente memoria. Se puede emplear cualquier sistema catalítico compatible con, y capaz de producir, polímeros que tienen las características descritas en la presente memoria. En una realización, el sistema catalítico comprende un complejo de metales de transición, un activador-soporte y un co-catalizador, cada uno de los cuales se describe con más detalle a continuación en la presente memoria. Los términos "composición catalítica", "mezcla catalítica", "sistema catalítico" no dependen del producto real que resulta del contacto o reacción de los componentes de las mezclas, de la naturaleza del sitio catalítico activo, ni del destino del co-catalizador, el compuesto de metaloceno, cualquier monómero de olefina utilizado para preparar una mezcla pre-contactada, o el activador-soporte, después de combinar estos componentes. Por lo tanto, los términos "composición catalítica", "mezcla de catalizadores", "sistema catalítico" pueden incluir tanto composiciones heterogéneas como composiciones homogéneas.

En una realización, el sistema catalítico para la preparación de una PC-EB comprende un complejo de metales de transición, alternativamente un complejo organometálico, alternativamente un complejo de metaloceno. En la presente memoria, el término "metaloceno" describe un compuesto que comprende al menos un resto del tipo η^3 a η^5 -cicloalcadienilo, en el que los restos η^3 a η^5 -cicloalcadienilo incluyen ligandos de ciclopentadienilo, ligandos de indenilo, ligandos de fluorenilo, incluyendo derivados o análogos parcialmente saturados o sustituidos de cualquiera de éstos. Sustituyentes posibles de estos ligandos incluyen hidrógeno, por lo que la descripción "sus derivados sustituidos" en esta exposición comprende ligandos parcialmente saturados, tales como tetrahidroindenilo, tetrahidrofluorenilo, octahidrofluorenilo, indenilo parcialmente saturado, fluorenilo parcialmente saturado, indenilo parcialmente saturado sustituido, fluorenilo parcialmente saturado sustituido.

Ejemplos no limitativos de compuestos de metaloceno, que se pueden emplear de manera adecuada en un sistema catalítico para la preparación de una PC-EB incluyen dicloruro de bis(ciclopentadienil)hafnio; 1,2-etandiilbis(η^5 -1-indenil)di-n-butoxihafnio; 1,2-etandiilbis(η^5 -1-indenil)dimetilzirconio; dicloruro de 3,3-pentandiilbis(η^5 -4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)hafnio; dicloruro de metilfenilsililbis(η^5 -4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)zirconio; bis(n-butilciclopentadienil)bis(di-t-butilamido)hafnio; dicloruro de bis(n-butilciclopentadienil)zirconio; dicloruro de dimetilsililbis(1-indenil)zirconio; dicloruro de octilfenilsililbis(1-indenil)hafnio; dicloruro de dimetilsililbis(η^5 -4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)zirconio; dicloruro de dimetilsililbis(2-metil-1-indenil)zirconio; dicloruro de 1,2-etandiilbis(9-fluorenil)zirconio; cloruro de indenil-dietoxi titanio(IV); dicloruro de (isopropilamidodimetilsilil)ciclopentadieniltitanio; dicloruro de bis(pentametilciclopentadienil)zirconio; dicloruro de bis(indenil)zirconio; dicloruro de metiloctilsilil-bis(9-fluorenil)zirconio; trifluorometilsulfonato bis-[1-(N,N-diisopropilamino)boratobenceno]hidrido zirconio; o cualquiera de sus combinaciones. En una realización, el compuesto de metaloceno comprende dicloruro de bis(indenil)zirconio. En adelante, la descripción se referirá al uso de dicloruro de bis(indenil)zirconio, aunque otros complejos de metales de transición del tipo descrito en la presente memoria se contemplan también para el uso en esta descripción.

Procesos para preparar compuestos de metaloceno adecuados para uso en esta descripción se describen, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. N.º. 4.939.217, 5.191.132, 5.210.352, 5.347.026, 5.399.636, 5.401.817, 5.420.320, 5.436.305, 5.451.649, 5.496.781, 5.498.581, 5.541.272, 5.554.795, 5.563.284, 5.565.592, 5.571.880, 5.594.078, 5.631.203, 5.631.335, 5.654.454, 5.668.230, 5.705.579 y 6.509.427.

Un sistema catalítico para preparación de una PC-EB puede comprender, además, un activador-soporte. En una realización, el activador-soporte incluye el producto de contacto de al menos un compuesto de óxido sólido y al menos una fuente de aniones que extrae electrones. El término "producto de contacto" se utiliza en la presente memoria para describir composiciones en donde los componentes están en contacto en cualquier orden, de cualquier manera y durante cualquier periodo de tiempo. Por ejemplo, los componentes se pueden poner en contacto por combinación o mezcla. Además, el contacto de cualquier componente puede ocurrir en presencia o ausencia de cualquier otro componente de las composiciones descritas en la presente memoria. La combinación de materiales o componentes adicionales se puede realizar por cualquier método adecuado. Además, el término "producto de contacto" incluye mezclas, combinaciones, soluciones, suspensiones, productos de reacción, y similares o combinaciones de éstos. Aunque "producto de contacto" puede incluir productos de reacción, no se requiere que los componentes respectivos reaccionen entre sí.

En una realización el compuesto de óxido sólido comprende un óxido inorgánico. El activador-soporte puede exhibir acidez mejorada en comparación con el compuesto de óxido sólido no tratado correspondiente. El activador-soporte funciona también como un activador del catalizador en comparación con el óxido sólido no tratado correspondiente. En una realización, el activador-soporte comprende un material de óxido inorgánico sólido, un material de óxido mixto, o una combinación de materiales de óxidos inorgánicos, que se trata químicamente con un componente de extracción de electrones, y se trata opcionalmente con un metal. De esta manera, el óxido sólido de esta descripción comprende materiales de óxidos, tales como alúmina, sus compuestos de "óxido mixto", tales como sílice-alúmina, y sus combinaciones y mezclas.

En una realización, el activador-soporte comprende un óxido sólido sulfatado, que comprende sulfato y un componente de óxido sólido, tal como alúmina o sílice-alúmina, en forma de un sólido en partículas. Varios procesos para preparar

activadores-soportes de óxido sólido que son adecuados para uso en esta descripción se describen en las patentes de EE.UU. N° 6.107.230, 6.165.929, 6.294.494, 6.300.271, 6.316.553, 6.355.594, 6.376.415, 6.391.816, 6.395.666, 6.524.987, y 6.548.441.

Un sistema catalítico para la preparación de una PC-EB puede comprender, además, un co-catalizador. En una realización, el co-catalizador comprende un compuesto de organoaluminio, alternativamente un compuesto de alquil-aluminio. Por ejemplo, el co-catalizador puede comprender un compuesto de trialquil-aluminio, que tiene la fórmula general AlR_3 . Ejemplos no limitativos de compuestos de trialquil-aluminio adecuados para uso en esta descripción incluyen trimetil-aluminio, trietil-aluminio, tripropil-aluminio, tributil-aluminio, triisobutil-aluminio (TIBA), trihexil-aluminio y sus combinaciones. Adicionalmente, se pueden usar compuestos de alquil-aluminio hidrolizados, aluminóxanos.

Sistemas catalíticos adecuados para uso en esta descripción se han descrito, por ejemplo, en las Publicaciones de Patentes de los EE.UU. N° 2010/0029872, 2006/0094590 y 2010/0041842.

El catalizador y los sistemas catalíticos descritos en la presente memoria están destinados para cualquier método de polimerización de olefinas, que se pueda realizar utilizando varios tipos de reactores de polimerización. Cuando se utiliza en la presente memoria, "reactor de polimerización" incluye cualquier reactor de polimerización capaz de polimerizar monómeros de olefinas para producir homopolímeros o copolímeros. Tales homopolímeros y copolímeros se denominan resinas o polímeros.

Los varios tipos de reactores incluyen los que se pueden denominar reactores discontinuos, de suspensión, de fase gaseosa, de solución, de alta presión, tubulares o de autoclave. Los reactores de fase gaseosa pueden comprender reactores de lecho fluidizado o reactores horizontales por etapas. Los reactores de suspensión pueden comprender bucles verticales u horizontales. Los reactores de alta presión pueden comprender reactores de autoclave o tubulares. Los tipos de reactores pueden comprender procesos de continuos o discontinuos. Los procesos continuos podrían utilizar descarga intermitente o continua del producto. Los procesos pueden incluir también reciclado directo parcial o completo de monómero no reaccionado, co-monómero no reaccionado y/o diluyente.

Los sistemas de reactores de polimerización de la presente descripción pueden comprender un tipo de reactor en un sistema o múltiples reactores del mismo o de diferente tipo. La producción de polímeros en múltiples reactores puede incluir varias etapas en al menos dos reactores de polimerización separados interconectados por un dispositivo de transferencia que hace posible transferir los polímeros que resultan del primer reactor de polimerización al segundo reactor. Las condiciones de polimerización deseadas en uno de los reactores pueden ser diferentes de las condiciones operativas de los otros reactores. Alternativamente, la polimerización en múltiples reactores puede incluir la transferencia manual de polímero desde un reactor a los reactores siguientes para polimerización continuada. Los sistemas de reactores múltiples pueden incluir cualquier combinación, incluyendo, pero sin limitación, múltiples reactores de bucles, múltiples reactores de gases, una combinación de reactores de bucles y de gases, múltiples reactores de alta presión, o una combinación de reactores de alta presión con reactores de bucles y/o de gases. Los múltiples reactores pueden trabajar en serie o en paralelo.

De acuerdo con un aspecto de la descripción, el sistema de reactores de polimerización puede comprender al menos un reactor de suspensión con bucles, que comprende bucles verticales y/o horizontales. El monómero, el diluyente, el catalizador y opcionalmente cualquier co-monómero se pueden alimentar continuamente a un reactor con bucles donde ocurre la polimerización. En general, 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 desde este reactor de una suspensión que comprende partículas de polímero y el diluyente. El efluente del reactor puede ser expandido bruscamente para retirar el polímero sólido de los líquidos que comprenden el diluyente, el monómero y/o el co-monómero. Varias tecnologías se pueden usar para esta etapa de separación, que incluyen, pero sin limitación, la expansión brusca, que puede incluir cualquier combinación de adición de calor y reducción de presión; la separación por acción ciclónica en un ciclón o hidrociclón; o separación por centrifugación.

Un proceso típico de polimerización en suspensión (conocido también como el proceso de formación de partículas) se describe por ejemplo en las patentes de EE.UU. N° 3.248.179, 4.501.885, 5.565.175, 5.575.979, 6.239.235, 6.262.191 y 6.833.415.

Diluyentes adecuados utilizados en la polimerización en suspensión incluyen, pero sin limitación, el monómero que está siendo polimerizado y los hidrocarburos que son líquidos en las condiciones de reacción. Ejemplos de diluyentes adecuados incluyen, pero sin limitación, hidrocarburos tales como propano, ciclohexano, isobutano, n-butano, n-pentano, isopentano, neopentano y n-hexano. Algunas reacciones de polimerización en bucles pueden ocurrir en condiciones en masa, donde no se utiliza diluyente. Un ejemplo es la polimerización de monómero de propileno, como se describe en la patente de EE.UU. N° 5.455.314.

De acuerdo todavía con otro aspecto de esta descripción, el reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de fase gaseosa. Tales sistemas pueden emplear una corriente de reciclado continuo que contiene uno o más monómeros ciclados continuamente a través de un lecho fluidizado en presencia del catalizador en condiciones de polimerización. Una corriente de reciclado se puede retirar del lecho fluidizado y se recicla de nuevo al reactor. Simultáneamente, el producto polímero se puede retirar del reactor y se puede añadir monómero nuevo o de nueva aportación para sustituir el monómero polimerizado. Tales reactores de fase gaseosa pueden comprender un proceso

de polimerización de olefinas en fase gaseosa, de etapas múltiples, en el que se polimerizan olefinas en fase gaseosa en al menos dos zonas independientes de polimerización en fase gaseosa, mientras se alimenta un polímero que contiene catalizador formado en una primera zona de polimerización a una segunda zona de polimerización. Un tipo de reactor de fase gaseosa se describe en las patentes de EE.UU. N° 5.352.749, 4.588.790 y 5.436.304.

- 5 De acuerdo con todavía otro aspecto de la descripción, un reactor de polimerización de alta presión puede comprender un reactor tubular o un reactor de autoclave. Los reactores tubulares pueden tener varias zonas, donde se añaden monómero de nueva aportación, iniciadores o catalizadores. El monómero puede ser arrastrado en una corriente gaseosa inerte e introducido en una zona del reactor. Los iniciadores, catalizadores y/o componentes de catalizador pueden ser arrastrados en una corriente gaseosa e introducidos en otra zona del reactor. Las corrientes gaseosas pueden ser entremezcladas para polimerización. Se pueden emplear calor y presión apropiadamente para obtener condiciones óptimas de reacción de polimerización.

- 10 De acuerdo con todavía otro aspecto de la descripción, el reactor de polimerización puede comprender un reactor de polimerización en solución, en donde el monómero es puesto en contacto con la composición catalítica mediante agitación adecuada u otros medios. Se puede emplear un vehículo que comprende un diluyente orgánico inerte o monómero en exceso. Si se desea, el monómero se puede poner en la fase de vapor en contacto con el producto de reacción catalítica, en presencia o ausencia de material líquido. La zona de polimerización se mantiene a temperaturas y presiones que darán como resultado la formación de una solución del polímero en un medio de reacción. Se puede emplear agitación para controlar mejor la temperatura y para mantener mezclas de polimerización uniformes a través de toda la zona de polimerización. Se utilizan medios adecuados para disipar el calor exotérmico de polimerización.

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

- 20 Las condiciones que son controladas para la eficiencia de la polimerización y para proporcionar propiedades de resina incluyen temperatura, presión, y las concentraciones de varios reaccionantes. La temperatura de la polimerización puede afectar a la productividad del catalizador, al peso molecular del polímero y a la distribución de pesos moleculares. La temperatura adecuada para la polimerización puede ser cualquier temperatura por debajo de la temperatura de despolimerización de acuerdo con la ecuación de energía de Gibbs Free. Típicamente ésta incluye de 60°C a 280°C, por ejemplo, de 70°C a 110°C, dependiendo del tipo de reactor de polimerización.

- 25 Las presiones adecuadas variarán también de acuerdo con el tipo de reactor y de polimerización. La presión para polimerizaciones en fase líquida en un reactor con bucles es típicamente inferior a 6,89 MPa (1000 psig). La presión para la polimerización en fase gaseosa es normalmente de 1,38 a 3,45 MPa (200 a 500 psig). La polimerización a alta presión en reactores tubulares o de autoclave se realiza generalmente de 138 a 517 MPa (20.000 a 75.000 psig). Los reactores de polimerización pueden funcionar también en una región supercrítica que ocurre a temperaturas y presiones generalmente más altas. El funcionamiento por encima del punto crítico de un diagrama de presión/temperatura (fase supercrítica) puede ofrecer ventajas.

- 30 La concentración de varios reactores se puede controlar para producir resinas con ciertas propiedades físicas y mecánicas. El producto de uso final propuesto que se formará por la resina y el método de formación de este producto determinan las propiedades deseadas de la resina. Las propiedades mecánicas incluyen ensayos de tracción, flexión, impacto, fluencia, relajación de la tensión y dureza. Las propiedades físicas incluyen densidad, peso molecular, distribución de pesos moleculares, temperatura de fusión, temperatura de transición vítrea, temperatura de cristalización, densidad, estereo-regularidad, propagación de grieta, ramificación de cadenas largas y mediciones reológicas.

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

- 40 El polímero o resina se pueden conformar en varios artículos, que incluyen, pero sin limitación, botellas, cilindros, juguetes, envases domésticos, utensilios, productos en película, cilindros, depósitos de combustible, tubos, geomembranas y revestimientos. Se pueden usar varios procesos para formar estos artículos, que incluyen, pero sin limitación, moldeo por soplado, moldeo por extrusión, moldeo por rotación, moldeo por inyección, hilado de fibras, termoconformación, moldeo por colada. Después de la polimerización, se pueden añadir aditivos y modificadores al polímero para proporcionar mejor procesamiento durante la fabricación y para las propiedades deseadas en el producto

final. Los aditivos incluyen modificadores de la superficie, tales como agentes deslizantes, agentes antiadherencia, agentes de pegajosidad; antioxidantes, tales como antioxidantes primarios y secundarios; pigmentos; adyuvantes de procesamiento, tales como ceras/aceites y fluoroelastómeros; y aditivos especiales, tales como retardadores del fuego, antiestáticos, secuestrantes, absorbentes, mejoradores del olor y agentes de degradación.

- 5 Los catalizadores y sistemas catalíticos preparados de acuerdo con la presente descripción se pueden usar para la polimerización de olefinas, por ejemplo, alfa-olefinas. En una realización, un catalizador o sistema catalítico del tipo descrito en la presente memoria se pone en contacto con una o más olefinas en una zona de reacción en condiciones de reacción adecuadas (por ejemplo, temperatura, presión, etc.) para polimerizar las olefinas. Se pueden utilizar alfa-olefinas lineales o ramificadas que tienen 2 a 30 átomos de carbono como la materia prima de las olefinas. Ejemplos
- 10 específicos de las alfa-olefinas pueden incluir etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 3-metil-1-buteno, 4-metil-1-penteno o similares. Tales alfa-olefinas se pueden usar individualmente (por ejemplo, para producir homopolímeros) o en varias combinaciones de dos o más para producir co-polímeros (por ejemplo, di-polímeros, tri-polímeros, etc.). En una realización, el sistema catalítico descrito en la presente memoria se utiliza para producir polietileno, por ejemplo homopolímero de polietileno.
- 15 Después de la polimerización, se pueden añadir aditivos y modificadores al polímero para proporcionar mejor procesamiento durante la fabricación y para propiedades deseadas en el producto final. Los aditivos incluyen modificadores de la superficie, tales como agentes deslizantes, agentes antiadherencia, agentes de pegajosidad; antioxidantes, tales como antioxidantes primarios y secundarios; pigmentos; adyuvantes de procesamiento, tales como ceras/aceites y fluoroelastómeros; y aditivos especiales, tales como retardadores del fuego, antiestáticos,
- 20 secuestrantes, absorbentes, mejoradores del olor y agentes de degradación.

En una realización, una PC-EB del tipo descrito en la presente memoria comprende una mezcla de polímeros. La mezcla de polímeros puede ser de cualquier tipo compatible con, y capaz de producir, una PC-EB del tipo descrito en la presente memoria. Por ejemplo, la PC-EB puede ser una mezcla física o mecánica de polímeros, alternativamente la PC-EB puede ser una mezcla de polímeros en el reactor. En una realización, un proceso para la preparación de una

25 PC-EB del tipo descrito en la presente memoria comprende la preparación de cada componente de la PC-EB independientemente de los otros componentes. El proceso puede comprender la polimerización de un monómero de alfa-olefina en presencia de un sistema catalítico bajo un primer conjunto de condiciones de reacción para formar un primer componente de la PC-EB. Por ejemplo, el monómero de alfa-olefina puede comprender etileno y el sistema catalítico puede comprender dicloruro de (bis)indenil-zirconio, un activador-soporte de alúmina sulfatada y un co-catalizador de alquil-aluminio. El proceso puede comprender, además, la polimerización de una alfa-olefina en presencia de un sistema catalítico bajo un segundo conjunto de condiciones de reacción para formar un segundo componente de la PC-EB. Como comprenderá un experto ordinario en la técnica, los ajustes de las condiciones de reacción, a las que está sometido el sistema catalítico durante la polimerización, pueden alterar sustancialmente el producto resultante. Además, tales ajustes se pueden realizar por un experto ordinario en la técnica con los beneficios

30 de esta descripción. Un proceso para la preparación de una PC-EB puede comprender, además, poner en contacto el primero y segundo componentes utilizando cualquier metodología apropiada (por ejemplo, mezcla mecánica). En tal realización, la PC-EB resultante comprende una mezcla física del primero y segundo componentes.

Alternativamente, un proceso para la preparación de una PC-EB de un tipo descrito en la presente memoria comprende la polimerización de un monómero de alfa-olefina en presencia de un sistema catalítico que comprende al menos dos

40 complejos de metales de transición. Por ejemplo, el sistema catalítico puede comprender un primero y un segundo complejos de metales de transición, en donde el primero y el segundo complejos de metales de transición son diferentes. En tales realizaciones, el primero y/o el segundo complejos de metales de transición comprenden un complejo de metaloceno del tipo descrito en la presente memoria y dan como resultado la formación simultánea de los dos componentes de la PC-EB cuando ambos catalizadores se emplean en un solo reactor. En la alternativa, un primer sistema catalítico que comprende un primer complejo de metal de transición se puede asociar con un primer reactor. El monómero de alfa-olefina se puede poner en contacto con el primer sistema catalítico y se ajustan el reactor y las condiciones de tal manera que den como resultado la polimerización del monómero de alfa-olefina y se produzca un primer componente de la PC-EB. El primer componente se puede poner en contacto entonces con un segundo sistema catalítico y el monómero de alfa-olefina en condiciones para dar como resultado la polimerización del monómero de

45 alfa-olefina y la formación del segundo componente de la PC-EB. En tal realización, los componentes de la PC-EB se producen secuencialmente. En las realizaciones mencionadas anteriormente que emplean al menos dos complejos de metales de transición, la PC-EB formada se puede describir como una mezcla de reactor de los dos componentes.

Debe entenderse en la descripción que sigue que donde se describen características de los componentes individuales, la determinación de estas características se realizó en un componente individual independiente de la contribución del

55 otro componente. Por ejemplo, se puede recuperar un primer componente y analizar sus características técnicas antes de ponerlo en contacto con un segundo componente.

Una PC-EB del tipo descrito en la presente memoria es una resina multimodal. En la presente memoria, la "modalidad" de una resina de polímero se refiere a la forma de su curva de distribución de pesos moleculares, es decir, el aspecto de la gráfica de la fracción de peso del polímero en función de su peso molecular. La fracción del peso del polímero se refiere a la fracción de peso de moléculas de un tamaño dado. Un polímero que tiene una curva de distribución de

60 pesos moleculares que muestra un solo pico se puede denominar un polímero unimodal, un polímero que tiene una

curva que muestra dos picos distintos se puede denominar un polímero bimodal, un polímero que tiene una curva que muestra tres picos distintos se puede denominar un polímero trimodal. Los polímeros que tienen curvas de distribución de pesos moleculares que muestran más de un pico se pueden denominar colectivamente polímeros o resinas multimodales.

5 Una PC-EB del tipo descrito en la presente memoria puede tener dos o más componentes que pueden ser distinguibles uno del otro, por ejemplo sobre la base de su composición individual y/o distribución de pesos moleculares. Una curva de distribución de pesos moleculares se puede preparar para cada componente individual de la resina de polímero. Por ejemplo, la curva de distribución de pesos moleculares para los componentes individuales de la resina de polímero puede mostrar un solo pico individual y, por lo tanto, ser unimodal. Las curvas de distribución de pesos moleculares para los componentes individuales se pueden superponer sobre un diagrama común para formar la curva de la distribución de pesos para la resina de polímero en conjunto. Después de tal superposición, la curva resultante para la resina de polímero en conjunto puede ser multimodal o mostrar n picos distintos que corresponden a n componentes de polímero de las diferentes distribuciones de pesos moleculares. Por ejemplo, una resina de polímero bimodal puede mostrar dos picos distintos que corresponden a dos componentes individuales. Tal resina de polímero bimodal puede tener un primer componente que se puede caracterizar, en general, como componente de polímero de superior peso molecular (HMW) y un segundo componente que se puede caracterizar, en general, como un componente de polímero de inferior peso molecular (LMW). Una composición de polímero trimodal puede mostrar tres picos distintos que corresponden a tres componentes de polímeros individuales. Alternativamente, la superposición de las curvas de distribución de pesos moleculares de los componentes individuales puede mostrar un único pico que está ensanchado en comparación con las curvas para los componentes individuales que corresponden a fracciones de polímeros que tienen diferentes distribuciones de pesos moleculares, pero que se solapan. En un aspecto, la PC-EB comprende una resina de base bimodal que comprende un componente de LMW y un componente de HMW. El resto de la descripción se enfocará sobre una resina bimodal PC-EB, con el entendimiento de que sería adecuado poder emplear otras composiciones poliméricas, por ejemplo, que tienen diferente modalidad en varios aspectos y realizaciones.

25 En una realización, los sistemas catalíticos descritos en la presente memoria se utilizan para la producción de una PC-EB que comprende un polímero de polietileno. Los componentes individuales de la PC-EB pueden comprender un homopolímero.

El componente de HMW de la PC-EB se puede caracterizar, además, por un peso molecular de 120 kg/mol a 365 kg/mol, alternativamente de 140 kg/mol a 300 kg/mol, alternativamente de 150 kg/mol a 250 kg/mol. El componente de LMW de la PC-EB se puede caracterizar, además, por un peso molecular de 5 kg/mol a 100 kg/mol, alternativamente de 8 kg/mol a 50 kg/mol, alternativamente de 10 kg/mol a 30 kg/mol.

La PC-EB se puede caracterizar por el porcentaje en peso de sus componentes. La PC-EB puede tener un componente de HMW presente en un porcentaje en peso basado en el peso total de la composición de 20% a 80%, alternativamente de 30% a 70%, alternativamente de 40% a 60%, comprendiendo el resto de la composición el componente de LMW.

La PC-EB se puede caracterizar por el grado de ramificación presente en los componentes individuales y/o en la composición en conjunto. La ramificación de cadena corta (SCB) se conoce por sus efectos sobre las propiedades del polímero, tales como rigidez, propiedades de tracción, resistencia al calor, dureza, resistencia a la permeación, retracción, resistencia a la fluencia, transparencia, resistencia a agrieta por tensión, flexibilidad, resistencia al impacto, y las propiedades de estado sólido de polímeros semi-cristalinos, tales como polietileno, mientras que la ramificación de cadena larga (LCB) ejerce sus efectos sobre la reología del polímero.

El componente de HMW de la PC-EB puede contener igual o menos que una ramificación de cadena larga (LCB) por 10.000 átomos de carbono totales (1/10.000), alternativamente igual a o menos que una LCB por 100.000 átomos de carbono totales (1/100.000) o alternativamente igual a o menos que una LCB por 1.000.000 de átomos de carbono totales (1/1.000.000). En un aspecto, la LCB en el componente de HMW de la composición de polímero se puede incrementar utilizando cualquier metodología adecuada, tal como, por ejemplo, por tratamiento con peróxido o por control selectivo de las condiciones de polimerización. Por ejemplo, una metodología típica para incrementar la LCB puede implicar añadir una pequeña cantidad de peróxido de la clase conocida como peróxidos de dialquilo (también llamado alquilo di-terciario) al componente de HMW para crear una cantidad adecuada de LCB que da como resultado un mejor comportamiento reológico. Ejemplos de peróxidos de dialquilo incluyen, sin limitación, di-(*t*-butilperoxi)-diisopropilbenceno, peróxido de dicumilo, 2,5-dimetil-2,5-di-(*t*-butilperoxi)-hexano, 2,5-dimetil-2,5-di-(*t*-butilperoxi)-hexano-3 y sus combinaciones. Otras metodologías para incrementar la LCB incluyen, por ejemplo, control selectivo de las condiciones de polimerización durante la producción de la PC-EB.

En un aspecto, el componente de HMW se trata para incrementar la LCB a mayor que 0 a igual o menor que 0,10, alternativamente de mayor que 0 a 0,08, alternativamente de mayor que 0 a 0,05.

La distribución de pesos moleculares (MWD) de la PC-EB puede estar caracterizada por la relación entre el peso molecular medio ponderal y el peso molecular medio numérico, que se también se denomina índice de polidispersidad (PDI) o más simplemente polidispersidad. El peso molecular medio numérico es el valor medio común de los pesos moleculares de los polímeros individuales calculados midiendo el peso molecular de n

moléculas de polímeros, sumando los pesos, y dividiendo por n. El peso molecular medio ponderal describe la distribución de pesos moleculares de una composición de polímero y se calcula de acuerdo con la ecuación 1:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \quad (1)$$

donde N_i es el número de moléculas de peso molecular M_i . Todos los valores medios de los pesos moleculares se expresan en gramo por mol (g/mol).

Los componentes individuales de la PC-EB (por ejemplo, el componente de LMW y el componente de HMW) pueden tener estrechas distribuciones de pesos moleculares (MWD). Más específicamente, el componente de HMW puede tener un PDI de 1,8 a 4,0, alternativamente de 2 a 3,5, alternativamente de 2,3 a 3,2. El componente de LMW puede tener un PDI de 1,8 a 4,0, alternativamente de 2 a 3,5, alternativamente de 2,3 a 3,2. La composición de la PC-EB resultante (es decir, incluyendo ambos componentes de LMW y HMW) puede tener una MWD amplia de 5 a 12, alternativamente de 6 a 10, alternativamente de 6,5 a 7,5.

En una realización, una PC-EB del tipo descrito en la presente memoria se caracteriza por una densidad de 0,955 g/cm³ a 0,967 g/cm³, alternativamente de 0,958 g/cm³ a 0,967 g/cm³, alternativamente de 0,960 g/cm³ a 0,966 g/cm³ como se determina de acuerdo con ASTM D1505. Por ejemplo, la PC-EB puede ser un polietileno de alta densidad que tiene una densidad mayor que 0,955 g/cm³, alternativamente mayor que 0,958 g/cm³, alternativamente mayor que 0,960.

En una realización, la PC-EB producida utilizando un catalizador del tipo descrito en la presente memoria tiene un índice de fusión, MI, en el intervalo de 0,5 dg/min a 4 dg/min, alternativamente de 0,8 dg/min a 2 dg/min, alternativamente de 1,0 dg/min a 1,8 dg/min. El índice de fusión (MI) se refiere a la cantidad de un polímero que se puede forzar a través de un orificio de reómetro de extrusión de 2,0955 mm (0,0825 pulgadas) de diámetro cuando se somete a una fuerza de 2160 gramos en diez minutos a 190°C, como se determina de acuerdo con ASTM D1238.

En una realización, una PC-EB del tipo descrito en la presente memoria tiene un parámetro "a" de Carreau-Yasuda en el intervalo de 0,4 a 0,7, alternativamente de 0,45 a 0,65, alternativamente de 0,5 a 0,6. El parámetro "a" de Carreau-Yasuda (CY-a) se define como el parámetro de anchura reológica. La anchura reológica se refiere a la anchura de la región de transición entre la tasa de cizallamiento Newtoniana y de tipo de la ley de potencia para un polímero o la dependencia de la frecuencia de la viscosidad del polímero. La anchura reológica en función de la distribución de los tiempos de relajación de una resina de polímero, que a su vez es función de la estructura o arquitectura molecular de la resina. El parámetro CY-a se puede obtener adoptando la regla de Cox-Merz y se puede calcular ajustando curvas de flujo generadas en experimentos de barrido de frecuencia oscilatoria dinámica, lineal-viscoelástica con un modelo de Carreau-Yasuda (CY) modificado, como se representa por la ecuación (2):

$$E = E_o \left[1 + (T_\xi \dot{\gamma})^a \right]^{\frac{n-1}{a}} \quad (2)$$

donde

E = viscosidad (Pa·s)

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

a = parámetro de anchura reológica

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

E_o = viscosidad a cizallamiento cero (Pa·s) [define la meseta Newtoniana]

n = constante de la ley de potencia [define la pendiente final de la región de alta tasa de cizallamiento].

Para facilitar el ajuste del modelo, la constante n de la ley de potencia se mantiene en un valor constante. Detalles de la importancia e interpretación del modelo CY y 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. Hassager, *Dynamics of Polymeric Liquids, Volume 1, Fluid Mechanics*, 2ª Edición, John Wiley & Sons (1987), cada uno de los cuales se incorpora como referencia en la presente memoria en su integridad.

En una realización, una PC-EB del tipo descrito en la presente memoria tiene una viscosidad a cizallamiento cero (E_0), definida por la Ecuación (2), en el intervalo de $3,0 \times 10^3$ Pa.s a $4,0 \times 10^4$ Pa.s, alternativamente de $1,0 \times 10^4$

Pa.s a $2,0 \times 10^4$ Pa.s, alternativamente de $1,2 \times 10^4$ Pa.s a $1,5 \times 10^4$ Pa.s. La viscosidad a cizallamiento cero se refiere a la viscosidad de la composición polimérica a una tasa de cizallamiento cero y es indicativa de la estructura molecular de los materiales. Además, para masas fundidas de polímeros, la viscosidad a cizallamiento cero es a menudo un indicador útil de atributos de procesamiento, tales como resistencia de la masa fundida en tecnologías de moldeo por soplado y espuma y la estabilidad de las burbujas en el soplado de películas. Por ejemplo, cuanto más alta es la viscosidad a cizallamiento cero, mejor es la resistencia de la masa fundida o la estabilidad de las burbujas.

En una realización, una PC-EB del tipo descrito en la presente memoria tiene un tiempo de relajación (τ), definido por la ecuación (2), en el intervalo de 0,01 segundos a 0,10 segundos, alternativamente de 0,015 segundos a 0,08 segundos, alternativamente de 0,02 segundos a 0,06 segundos. El índice de relajación se refiere a los tiempos de relajación viscosa del polímero y es indicativo de una distribución de tiempos de relajación asociada a la distribución amplia de pesos moleculares.

En una realización, una PC-EB del tipo descrito en la presente tiene una viscosidad con cizallamiento a 100 s^{-1} (E_{100}), definida como la viscosidad indicativa de la presión en el cabezal durante la extrusión, en el intervalo de $5,0 \times 10^2$ Pa.s a $2,0 \times 10^3$ Pa.s, alternativamente de $7,0 \times 10^2$ Pa.s a $1,7 \times 10^3$ Pa.s, alternativamente de $1,0 \times 10^3$ Pa.s a $1,5 \times 10^3$ Pa.s. La E_{100} se refiere a la facilidad de extrusión de la resina de polímero durante el proceso, tal como la fabricación de película y es una medición comparativa indirecta de la presión en el cabezal generada por extrusión de la masa fundida del polímero. En general, una menor presión en el cabezal conduce a una mayor tasa de producción (es decir, más libras de material producido por hora de extrusión).

Las resinas de polímeros producidas como se describe en presente memoria se pueden conformar en artículos de fabricación o artículos de uso final utilizando cualquier técnica adecuada, tal como extrusión, moldeo por soplado, moldeo por inyección, hilado de fibras, termoconformación y colada. Por ejemplo, una resina de polímero se puede extruir en una lámina, que luego se termoconforma en un artículo de uso final, tal como un envase, una copa, una bandeja, una paleta, un juguete, o un componente de otro producto. En una realización, las resinas de polímero producidas como se describe en la presente memoria (por ejemplo, polietileno) se pueden conformar en películas que pueden ser útiles en envase de alimentos.

En una realización, las resinas de polímeros de esta descripción se fabrican en una película. Las películas de esta descripción se pueden producir por cualquier método adecuado y en cualquier condición adecuada para la producción de películas. En una realización, las resinas de polímeros se conforman en películas por procesos de película fundida. En un proceso de película fundida, se extruye la masa fundida de plástico a través de una matriz de ranura sobre un rodillo pulido enfriado para congelar la película. La velocidad del rodillo controla la relación de estiramiento y el calibre de la película. La película avanza hacia un segundo rodillo de arrollamiento donde se completa el enfriamiento.

Las películas formadas a partir de resinas de polímero de esta descripción (por ejemplo, polietileno) pueden tener cualquier espesor deseado por el usuario. Alternativamente, las resinas de polímero de esta descripción se pueden conformar en películas que tienen un espesor de 7 micrómetros (0,3 milésimas de pulgada) a 76 micrómetros (3 milésimas de pulgada), alternativamente de 12 micrómetros (0,5 milésimas de pulgada) a 50 micrómetros (2 milésimas de pulgada), alternativamente de 20 micrómetros (0,8 milésimas de pulgada) a 40 micrómetros (1,6 milésimas de pulgada).

La producción de películas del tipo descrito en la presente memoria se puede facilitar por el uso de resinas poliméricas preparadas como se describe en la presente memoria. Por ejemplo, resinas poliméricas del tipo descrito en la presente memoria (es decir, PC-EB) cuando se someten al proceso de producción de películas pueden mostrar características mejoradas de procesamiento. En una realización, resinas de polímero del tipo descrito en la presente memoria se pueden extruir a una presión de extrusión similar cuando se comparan con resina de polímero de índice de fusión similar preparada con un sistema catalítico disimilar. Tales catalizadores disimilares pueden ser sistemas catalíticos convencionales, tales como catalizadores de Ziegler-Natta.

Observaciones adicionales sobre el proceso pueden incluir que resinas de polímero del tipo descrito en la presente memoria se puedan fabricar utilizando una carga de motor y presión de cabezal similares a las de una resina producida utilizando un sistema catalítico disimilar. En la presente memoria, la presión en el cabezal se refiere a la presión de descarga en un extremo del extrusor, mientras que la carga de motor se refiere a los caballos de potencia extraídos del extrusor.

En una realización, la PC-EB comprende un homopolímero de polietileno que se conforma en una película que muestra propiedades de barrera mejoradas. Por ejemplo, dichas películas pueden mostrar tasas reducidas de transmisión de vapor de humedad (MVTR).

En una realización, una película de espesor nominal de 0,0203 a 0,0254 mm (0,8 a 1,0 mil) producida por soplado de resinas de polímero de esta descripción tiene una MVTR normalizada-calibrada en el intervalo de $1,18 \times 10^{-7}$ a $3,35 \times 10^{-7}$ kg/m/día (0,30 g-mil por 100 pulgadas cuadradas por día (g-mil/100 pulgadas²/día) a 0,85 g-mil/100

pulgadas²/día), alternativamente de $1,18 \times 10^{-7}$ a $2,36 \times 10^{-7}$ kg/m/día (0,30 g-mil/100 pulgadas²/día a 0,60 g-mil/100 pulgadas²/día), o alternativamente de $1,18 \times 10^{-7}$ a $1,97 \times 10^{-7}$ kg/m/día (0,30 g-mil/100 pulgadas²/día a 0,50 g-mil/100 pulgadas²/día) como se mide de acuerdo con ASTM F1249. La MVTR mide el paso de H₂O gaseosa a través de una barrera. La MVTR se puede denominar también tasa de transmisión de vapor de agua (WVTR). Típicamente, la MVTR se mide en una cámara especial, dividida verticalmente por el sustrato/material de barrera. Una atmósfera seca está en una cámara, y una atmósfera húmeda está en la otra. Se realiza un ensayo de 24 horas para ver cuánta humedad pasa a través del sustrato/barrera de la cámara "húmeda" a la cámara "seca" en condiciones que puede especificar cualquiera de cinco combinaciones de temperatura y humedad en la cámara "húmeda".

- 10 Aunque se han mostrado y descrito realizaciones de esta descripción para operaciones de película colada, es previsible que cuando se comparan composiciones de la presente descripción con resinas comerciales, se mantendrán el comportamiento de MVTR mejorada descrita (es decir, valores reducidos de MVTR), comportamiento de extrusión y estabilidad de las burbujas similares cuando se emplean otras operaciones de película

Ejemplos

- 15 Habiendo descrito, en general, el objeto, los ejemplos siguientes se dan como realizaciones particulares de la descripción y para demostrar la práctica y sus ventajas. Se entiende que los ejemplos se dan a modo de ilustración y no están destinados a limitar de ningún modo el alcance de las reivindicaciones que siguen. En los ejemplos siguientes, después de la extrusión de la resina en forma de película, se midió la MVTR de acuerdo con ASTM F1249. Por ejemplo, después de la extrusión de la resina en forma de película, se realiza la medición real de la
- 20 MVTR utilizando un sistema de ensayo en una máquina Mocon Permatran (modelo W3/31) o equivalente. El instrumento Mocon para medir la permeabilidad al agua fue desarrollado por Modern Controls, Inc. Para realizar la medición de la MVTR, se cortó una muestra de 10x10 cm de una zona aleatoria de la película. La muestra se monta entonces en una celda de ensayo de muestras y se coloca en la unidad Mocon Permatran W3/31. En la unidad, se expone la película de ensayo a un flujo continuo constante de nitrógeno gaseoso seco a través de un lado de la
- 25 película (lado de escape) y a un flujo constante de nitrógeno gaseoso de humedad controlada a través del otro lado (lado de vehículo). El vapor de agua pasa desde el lado del nitrógeno humidificado de la celda de ensayo a través de la película y entra en el lado del nitrógeno seco de la celda de ensayo. Un sistema de fotodetección infrarrojo modulado en el lado de escape de la célula de ensayo mide la variación en la absorción de energía infrarroja causada por el vapor de agua que se ha transmitido a través de la película. Comparando la amplitud de la señal de salida obtenida desde el sistema de foto-detección infrarroja montado en la celda de ensayo con la amplitud de una
- 30 señal procedente de una celda de referencia en el mismo instrumento que contiene una película con una tasa de transmisión conocida, se determina la tasa de transmisión de la película de ensayo. Por convención, el valor obtenido de MVTR se expresa en gramos de agua transmitida por 100 pulgadas cuadradas por una milésima de pulgada (mil) de espesor en un periodo de 24 horas (o en el sistema métrico gramos de agua transmitidos por metro
- 35 cuadrado por mm de espesor en un periodo de 24 horas).

En los ejemplos siguientes, las características indicadas de los polímeros se determinaron de acuerdo con las siguientes metodologías estándar referenciadas

<u>Parámetro</u>	<u>Metodología</u>
Peso molecular	GPC
Densidad	ASTM D1505
MI	ASTM D1238

Todos los parámetros reológicos se determinaron sobre la base de la ecuación de Carreau-Yasuda.

- 40 Todas las operaciones de polimerización se realizaron en un reactor de acero inoxidable de 3,785 litros (1 galón). Se utilizaron dos litros de co-catalizador/eliminador de isobutano y alquil-aluminio en todos los ejemplos. Se prepararon normalmente soluciones de metaloceno (1 mg/mL) disolviendo 30 mg de metaloceno en 30 mL de tolueno. Un procedimiento de polimerización típico es el siguiente: Se añadieron alquil-aluminio, SSA y la solución de metaloceno en ese orden a través de un orificio de carga ventilando al mismo tiempo vapor de isobutano. El orificio de carga se
- 45 cerró y se añadieron dos litros de isobutano. El contenido del reactor se agitó y se calentó a la temperatura operativa deseada. Se alimentó etileno a demanda para mantener la presión específica durante el tiempo especificado de la operación de polimerización. Si se requiere hidrógeno en la polimerización, se alimenta hidrógeno con etileno en una relación fija durante toda la operación. El reactor se mantuvo a la temperatura deseada a través de la operación por un sistema automático de calentamiento-enfriamiento. Al término del tiempo de operación, se detuvo el flujo de etileno e
- 50 hidrógeno y se ventiló lentamente la presión del reactor. Cuando la presión y la temperatura eran con seguridad suficientemente bajas, se abrió el reactor y se recogió el polvo de polímero.

Ejemplo 1

Las resinas producidas utilizando un sistema catalítico del tipo descrito en la presente memoria se obtuvieron y analizaron para determinar su comportamiento como película. Particularmente, se prepararon muestras utilizando un sistema catalítico que comprendía dicloruro de bis(indenil)zirconio, un activador-soporte de óxido sólido sulfatado y TIBA como co-catalizador. Las cantidades de reaccionantes y las condiciones de reacción para cada muestra se presentan en la Tabla 1. Para cada muestra se usaron 200 mg de alúmina sulfatada y 0,6 mL/1M de TIBA. Se utilizó hidrógeno en un matraz de 340 mL en la producción de las muestras 1 a 4 y 6 a 10, mientras que en la muestra 5 el hidrógeno utilizado se almacenó en un matraz de 2 litros. La cantidad de PE sólido obtenido junto con el MI y HLMI del PE sólido se indican también en la Tabla 1. Los resultados demuestran que se pueden producir las PC-EB del tipo descrito en la presente memoria utilizando los sistemas catalíticos descritos.

Tabla 1

Nº	Catalizador peso (mg)	Tiempo de reacción (min)	Temp. de reacción (°C)	C ₂ (psig) (x 6,89 kPa)	H ₂ (340 mL) (delta psi)	PE Sólido (g)	MI dg/min	HLMI dg/min	Tipo de MW
1	2,0	30	95	420	76,01	191,0	>150	>500	LMW
2	2,0	60	95	420	192,38	586,0	>150	>500	LMW
3	2,0	60	95	420	151,27	589,0	>150	>500	LMW
4	2,0	60	95	420	131,13	543,0	>150	>500	LMW
5	2,0	60	95	420	7,18	556,0	>150	>500	LMW
6	2,0	60	95	420	132,11	539,0	>150	>500	LMW
7	2,0	60	95	420	47,55	187,0	>150	>500	LMW
8	2,0	60	95	420	81,79	417,0	>150	>500	LMW
9	2,0	60	95	420	96,93	495,0	>150	>500	LMW
10	2,0	60	95	420	108,43	592,0	>150	>500	LMW
11	2,0	60	90	450	0	482,0	0,16	3,46	HMW
12	2,0	60	85	365	0	273,0	0,13	3,30	HMW
13	2,0	60	85	365	0	345,0	0,18	3,85	HMW
14	2,0	60	90	390	0	355,0	0,21	4,60	HMW
15	2,0	60	90	390	0	412,0	0,27	4,75	HMW
16	2,0	60	90	390	0	543,0	0,28	5,45	HMW
17	2,0	60	90	390	0	495,0	0,28	5,55	HMW
18	2,0	60	90	390	0	398,0	0,24	4,80	HMW
19	1,8	50	90	390	0	450,0	0,20	4,59	HMW
20	1,8	60	90	390	0	422,0	0,29	5,08	HMW
21	2,0	60	90	390	0	342,0	0,28	5,18	HMW
22	1,8	60	90	390	0	349,0	0,20	4,42	HMW
23	1,8	60	90	390	0	444,0	0,23	4,70	HMW
24	1,8	60	90	390	0	429,0	0,21	4,47	HMW
25	1,8	60	90	390	0	423,0	0,23	4,80	HMW

Nº	Catalizador peso (mg)	Tiempo de reacción (min)	Temp. de reacción (°C)	C ₂ (psig) (x 6,89 kPa)	H ₂ (340 mL) (delta psi)	PE Sólido (g)	MI dg/min	HLMI dg/min	Tipo de MW
26	1,8	60	90	390	0	411,0	0,23	4,80	HMW
27	1,8	60	90	390	0	374,0	0,13	4,25	HMW
28	1,8	60	90	390	0	366,0	0,23	4,64	HMW
29	1,8	60	90	390	0	508,0	0,17	4,37	HMW
30	1,8	60	90	390	0	406,0	0,23	4,58	HMW
31	2,0	60	90	390	0	452,0	0,21	4,10	HMW
32	2,0	60	90	390	0	350,0	0,26	5,09	HMW
33	2,0	60	90	390	0	315,0	0,21	4,70	HMW

Ejemplo 2

Se investigaron las propiedades de barrera de muestras del Ejemplo 1. Particularmente, se determinaron la MVTR y la viscosidad a cizallamiento cero para las muestras 2 y 6 del Ejemplo 1 y las resinas comparativas 1 y 2, designadas a continuación CR1 y CR2. La muestra 2 contenía 60% de un componente de LMW (MW = 26 kg/mol) y 40% de un componente de HMW (MW = 250 kg/mol), mientras que la muestra 6 contenía 60% de un componente de LMW (MW = 26 kg/mol) y 40% de un componente de HMW (MW = 220 kg/mol). La CR1 es una resina comercial producida utilizando un catalizador de cromo, mientras que la CR2 es una resina comercial producida utilizando un catalizador de Ziegler-Natta. Las muestras se conformaron en una película colada calibrada de 0,0254 mm (1 mil). La Tabla 2 presenta la MVTR, la reducción de MVTR, la viscosidad a cizallamiento cero, el MI y la densidad de las muestras. La reducción de MVTR es en comparación con la CR2.

Tabla 2

Muestra Nº	MVTR normalizada kg/m/día (g-mil/100 pulgadas ² /día)	Reducción de la MVTR en porcentaje	Viscosidad a cizallamiento cero (reología dinámica a 190°C) Pa.s	MI (2,16 kg) dg/min	Densidad (g/cm ³)
2	$1,97 \times 10^{-7}$ (0,50)	-23	$4,9 \times 10^3$	2,0	0,965
6	$1,57 \times 10^{-7}$ (0,40)	-38	$3,3 \times 10^3$	2,8	0,965
CR1	$2,95 \times 10^{-7}$ (0,75)	15	$9,2 \times 10^4$	1,0	0,964
CR2	$2,56 \times 10^{-7}$ (0,65)	-----	$3,8 \times 10^4$	1,0	0,959

Los resultados demuestran que las PC-EB del tipo descrito en la presente memoria exhiben una reducción marcada de la MVTR cuando se comparan con otras resinas de PE de densidad similar.

Se realizaron análisis reológicos adicionales de la muestra 6 y de CR2. La Tabla 3 proporciona una comparación de la viscosidad a cizallamiento cero (E_0), la tensión de cizallamiento (τ), el parámetro CY-a, la viscosidad (E_{100}), y el MI de las dos muestras.

Tabla 3

Muestra	E_0 (Pa.s)	τ (s)	CY-a	E_{100} (Pa.s)	MI (dg/min)
CR2	3,8E+04	0,1820	0,2548	$1,01 \times 10^3$	0,96
6	3,3E+03	0,0216	0,5442	$8,14 \times 10^2$	2,81

Los resultados indican que la muestra 6 tenía una E_{100} que daría como resultado un comportamiento de extrusión y propiedades generales similares en el proceso de fabricación cuando se comparan con las resinas comerciales.

Ejemplo 3

Se investigaron los efectos de la introducción de LCB en la MVTR de un polímero del tipo descrito en la presente memoria. Particularmente, se prepararon muestras que comprendían 40% de un componente de LMW (MW = 20 kg/mol) y 60% de un componente de HMW (MW = 180 kg/mol), designada muestra 34, o 60% de un componente de LMW (MW = 20 kg/mol) y 40% de un componente de HMW (MW = 180 kg/mol), designada muestra 35. Las muestras se hicieron reaccionar con 0, 51,5 ppm o 102,2 ppm de peróxido de dicumilo o 2,5-dimetil-2,5-di-(t-butilperoxi)hexano como se indica en la Tabla 4. Se realizó el análisis reológico de las muestras y los resultados se presentan también en la Tabla 4.

Tabla 4

Formulación	E_0 (Pa.s)	τ (s)	CY-a	MI (dg/min)	E_{100} (Pa.s)
Muestra 34 (sin peróxido)	$6,0 \times 10^3$	0,021	0,5798	1,4	$1,6 \times 10^3$
Muestra 35 (sin peróxido)	$2,1 \times 10^3$	0,015	0,5985	4,6	$6,6 \times 10^2$
Muestra 34 + 51,5 ppm de peróxido	$6,3 \times 10^3$	0,021	0,5475	1,4	$1,6 \times 10^3$
Muestra 35 + 51,5 ppm de peróxido	$2,1 \times 10^3$	0,015	0,5867	4,6	$6,6 \times 10^2$
Muestra 34 + 102,2 ppm de peróxido	$8,9 \times 10^3$	0,023	0,4196	1,2	$1,6 \times 10^3$
Muestra 35 + 102,2 ppm de peróxido	$2,6 \times 10^3$	0,016	0,5204	4,0	$7,1 \times 10^2$

Los resultados demuestran un aumento de la viscosidad a cizallamiento cero (es decir, E_0) al aumentar el peróxido cuando se compara muestras que tienen composiciones idénticas, pero tratadas con diferentes cantidades de peróxido. Sin embargo, las muestras con 60% en peso de componente de LMW (es decir, la muestra 35) parecían tener un fuerte impacto sobre la viscosidad a cizallamiento cero, independientemente de la extensión de LCB. Además, una comparación de la muestra 34 (con peróxido añadido) y la muestra 6 del Ejemplo 1 con la CR2 indica que la muestra 34 (que tiene 40% de un componente de LMW y más LCB) tenía una viscosidad a cizallamiento cero que estaba entre la de la muestra 6 del Ejemplo 1 y la CR2 indicando una mejor estabilidad de las burbujas durante una extrusión por soplado de la película. Además, la presión de extrusión esperada de la muestra 34 (indicada por E_{100}) y su índice de fusión (MI) están dentro del intervalo de los de CR2, un producto comercial. Adicionalmente, la muestra 34 mostró una reducción en MVTR en comparación con CR2.

REIVINDICACIONES

- 1.- Una resina polimérica que comprende una poliolefina que tiene un componente de bajo peso molecular (LMW) y un componente de alto peso molecular (HMW) y teniendo dicha resina una densidad de 0,955 g/cm³ a 0,967 g/cm³, un índice de fusión de 0,5 dg/min a 4,0 dg/min bajo una fuerza de 2160 g en 10 minutos a 190°C determinada de acuerdo con ASTM D1238, una viscosidad a cizallamiento cero de 3,0 x 10³ Pa.s a 4,0 x 10⁴ Pa.s determinada sobre la base de la ecuación de Carreau-Yasuda y un parámetro CY-a de 0,4 a 0,7 determinado sobre la base de la ecuación Carreau-Yasuda.
- 2.- La resina de la reivindicación 1, en donde el componente de HMW tiene un peso molecular de 120 kg/mol a 365 kg/mol o en donde el componente de LMW tiene un peso molecular de 5 kg/mol a 100 kg/mol, estando determinados los pesos moleculares por GPC.
- 3.- La resina de la reivindicación 1, en donde el porcentaje de HMW es de 20 % en peso a 80 % en peso sobre la base del peso total de la resina.
- 4.- La resina de la reivindicación 1, que tiene:
un índice de polidispersidad, que es la relación entre el peso molecular medio ponderal y el peso molecular medio numérico determinado por GPC, de 5 a 12; o
un índice de fusión de 0,8 dg/min a 2 dg/min bajo una fuerza de 2160 g en 10 minutos a 190°C determinado de acuerdo con ASTM D1238; o
un tiempo de relajación de 0,01 s a 0,10 s determinado sobre la base de la ecuación de Carreau-Yasuda.
- 5.- Una película producida a partir de la resina de la reivindicación 1.
- 6.- La película de la reivindicación 5, que tiene un espesor de 7,62 x 10⁻³ mm a 7,62 x 10⁻² mm (0,3 milésimas de pulgada a 3 milésimas de pulgada).
- 7.- La película de la reivindicación 6, que tiene un espesor de 0,0203 mm a 0,0254 mm (0,8 a 1,0 milésimas de pulgada) y una tasa de transmisión de vapor de humedad de 1,18 x 10⁻⁷ a 3,35 x 10⁻⁷ kg/m/día (0,30 g. mil/100 pulgadas²/día a 0,85 g.mil/100 pulgadas²/día) medida de acuerdo con ASTM F1249.
- 8.- Un método para formar una resina polimérica como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende poner en contacto un monómero de alfa-olefina con un sistema catalítico en condiciones adecuadas para la formación de un polímero.
- 9.- La película de la reivindicación 5, que se conforma por un proceso de película colada.
- 10.- Uso de la película de acuerdo con la reivindicación 5, para envase de alimentos.