

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 788 385**

51 Int. Cl.:

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

C08F 4/659 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.03.2015 PCT/US2015/020084**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.09.2015 WO15138674**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.03.2015 E 15713280 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.02.2020 EP 3116922**

54 Título: **Polímeros con ESCR mejorada para aplicaciones de moldeo por soplado**

30 Prioridad:

12.03.2014 US 201414205461

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

21.10.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ROHATI, VIVEK;
GRECO, JEFFREY F.;
INN, YONGWOO;
YANG, QING y
BROWN, ALFRED E**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 788 385 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

Polímeros con ESCR mejorada para aplicaciones de moldeo por soplado

5 Antecedentes de la invención

Las poliolefinas tales como homopolímero y copolímero de polietileno de alta densidad (HDPE) pueden producirse con el uso de varias combinaciones de sistemas catalíticos y procesos de polimerización. Los sistemas catalíticos a base de cromo pueden, por ejemplo, producir polímeros olefínicos que tienen buena procesabilidad de extrusión y resistencia a la fusión del polímero, típicamente debido a su amplia distribución de peso molecular (MWD).

En algunas aplicaciones de uso final, tal como el moldeo por soplado, puede ser beneficioso tener una procesabilidad y resistencia a la fusión similar a la de un polímero olefínico producido a partir de un sistema catalítico a base de cromo, así como mejoras en la dureza, resistencia al impacto y resistencia al agrietamiento por estrés externo (ESCR) a densidades de polímero equivalentes o más altas. Por consiguiente, a estos fines se dirige la presente invención.

El documento WO 2007/101053 A1 describe catalizadores de metalloceno dobles para la polimerización de polímeros bimodales.

20 El documento US 8,318,883 B1 describe composiciones de polímeros para aplicaciones de moldeo por soplado.

El documento US 2012/0059134 A1 describe una composición catalítica que comprende un primer metalloceno definido, un segundo metalloceno, un complejo de metal de transición que no pertenece al grupo 4 y metalloceno, un activador o asistente de activación y un co-catalizador opcional.

25 Resumen de la invención

El objeto de la invención se expone en las reivindicaciones adjuntas.

30 Breve descripción de las figuras

La **Figura 1** presenta una gráfica de las distribuciones de peso molecular de los polímeros de los ejemplos 1 a 7.

35 La **Figura 2** presenta un gráfico de la distribución de peso molecular y la distribución de ramificación de cadena corta del polímero del Ejemplo 2.

La **Figura 3** presenta un gráfico de la distribución de peso molecular y la distribución de ramificación de cadena corta del polímero del Ejemplo 7.

40 La **Figura 4** presenta un gráfico de reología (viscosidad con respecto a la velocidad de cizallamiento) a 190 °C para los polímeros de los Ejemplos 1-7.

La **Figura 5** presenta un gráfico de reología (viscosidad con respecto a la velocidad de cizallamiento) a 190 °C para los polímeros de los Ejemplos 1, 7 y 7A-7D.

45 Definiciones

Para definir de forma más clara los términos usados en la presente descripción, se proporcionan las siguientes definiciones. A menos que se indique de cualquier otra manera, las siguientes definiciones son aplicables a esta descripción. Si un término se usa en esta descripción, pero no se define específicamente en la presente descripción, se puede aplicar la definición de la IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 2ª ed. (1997), siempre que tal definición no contradiga cualquier otra descripción o definición aplicada en la presente descripción o haga indefinida o no permitida cualquier reivindicación en la que se aplicó dicha definición. En la medida en la que cualquier definición o uso proporcionado por cualquier documento mencionado en la presente descripción contradiga la definición o el uso proporcionado en la presente descripción, regirá la definición o el uso proporcionado en la presente descripción.

Aunque en la presente descripción se describen composiciones y métodos en términos de "que comprenden" varios componentes o etapas, las composiciones y los métodos también pueden "consistir esencialmente en" o "consistir en" los diversos componentes o etapas, a menos que se indique de cualquier otra manera. Por ejemplo, una composición catalítica consistente con los aspectos de la presente invención puede comprender; alternativamente, puede consistir esencialmente en; o alternativamente, puede consistir en; (i) componente catalítico I, (ii) componente catalítico II, (iii) un activador y (iv) opcionalmente, un co-catalizador.

65 Los términos "un", "una", "el", "la", etcétera, están destinados a incluir las alternativas plurales, por ejemplo, al menos uno, a menos que se especifique de cualquier otra manera. Por ejemplo, la descripción de "un asistente de activación" o "un compuesto de metalloceno" pretende abarcar uno, o mezclas o combinaciones de más de un asistente de activación o

compuesto de metaloceno, respectivamente, a menos que se especifique de cualquier otra manera.

En general, los grupos de elementos se indican con el uso del esquema de numeración indicado en la versión de la tabla periódica de elementos publicada en Chemical and Engineering News, 63(5), 27, 1985. En algunos casos, puede indicarse un grupo de elementos con un nombre común asignado al grupo; por ejemplo, metales alcalinos para los elementos del Grupo 1, metales alcalinotérreos para los elementos del Grupo 2, metales de transición para los elementos de los Grupos 3 a 12 y halógenos o haluros para los elementos del Grupo 17.

Se pretende también que, para cualquier compuesto particular descrito en la presente descripción, el nombre o la estructura general presentados abarque todos los isómeros estructurales, los isómeros conformacionales y los estereoisómeros que puedan plantearse a partir de un conjunto de sustituyentes particular, a menos que se indique de cualquier otra manera. Así, una referencia general a un compuesto incluye todos los isómeros estructurales, a menos que se indique explícitamente lo contrario; por ejemplo, una referencia general a pentano incluye: n-pentano, 2-metilbutano y 2,2-dimetilpropano, mientras que una referencia general a un grupo butilo incluye: un grupo n-butilo, un grupo sec-butilo, un grupo isobutilo y un grupo terc-butilo. De manera adicional, la referencia a un nombre o estructura general abarca todos los enantiómeros, diastereómeros y otros isómeros ópticos en formas enantioméricas o racémicas, así como mezclas de estereoisómeros, en la medida que lo permita o requiera el contexto. Para cualquier nombre o fórmula particular que se presenta, cualquier nombre o fórmula general que se presenta, también abarca todos los isómeros conformacionales, regioisómeros y estereoisómeros que puedan plantearse a partir de un conjunto particular de sustituyentes.

El término "sustituido", cuando se usa para describir un grupo, por ejemplo, cuando se hace referencia a un análogo sustituido de un grupo particular, pretende describir cualquier porción distinta de hidrógeno que reemplace formalmente un hidrógeno en ese grupo y no se pretende que sea limitante. También se puede hacer referencia en la presente descripción a un grupo o a grupos como "no sustituido(s)" o con términos equivalentes, tales como "sin sustituir", los cuales hacen referencia al grupo original en donde la porción distinta a hidrógeno no reemplaza un hidrógeno dentro de ese grupo. A menos que se especifique lo contrario, se pretende que "sustituido" no sea limitativo e incluya sustituyentes inorgánicos o sustituyentes orgánicos, como lo comprende un experto en la técnica.

El término "hidrocarburo", siempre que se use en esta descripción y en las reivindicaciones, hace referencia a un compuesto que contiene solamente carbono e hidrógeno. Se pueden utilizar otros identificadores para indicar la presencia de grupos particulares en el hidrocarburo (por ejemplo, un hidrocarburo halogenado indica la presencia de uno o más átomos de halógeno para reemplazar una cantidad equivalente de átomos de hidrógeno en el hidrocarburo). El término "grupo hidrocarbilo" se usa en la presente descripción según la definición especificada por la IUPAC: un grupo univalente formado por la eliminación de un átomo de hidrógeno de un hidrocarburo (esto es, un grupo que contiene solo carbono e hidrógeno). Ejemplos no limitativos de grupos hidrocarbilo incluyen grupos alquilo, alquenilo, arilo y aralquilo, entre otros grupos.

El término "polímero" se usa en la presente descripción genéricamente para incluir homopolímeros, copolímeros, terpolímeros de olefina, y así sucesivamente. Un copolímero se deriva de un monómero de olefina y un comonómero de olefina, mientras que un terpolímero se deriva de un monómero de olefina y dos comonómeros de olefina. De acuerdo con esto, "polímero" abarca copolímeros, terpolímeros, etcétera derivados de cualquier monómero y comonómero(s) de olefina descritos en la presente descripción. De manera similar, un polímero de etileno incluiría homopolímeros de etileno, copolímeros de etileno, terpolímeros de etileno y similares. Como ejemplo, un copolímero de olefina, tal como un copolímero de etileno, puede derivar de etileno y un comonómero, tal como 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno. Si el monómero y el comonómero fueran etileno y 1-hexeno, respectivamente, se podría categorizar el polímero resultante como un copolímero de etileno/1-hexeno.

De manera similar, el alcance del término "polimerización" incluye homopolimerización, copolimerización, terpolimerización, etcétera. Por consiguiente, un proceso de copolimerización puede involucrar poner en contacto un monómero de olefina (por ejemplo, etileno) y un comonómero de olefina (por ejemplo, 1-hexeno) para producir un copolímero.

El término "co-catalizador" se usa en general en la presente descripción para referirse a compuestos tales como compuestos de aluminóxano, compuestos de organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes, compuestos de organoaluminio, compuestos de organozinc, compuestos de organomagnesio, compuestos de organolitio y similares, que pueden constituir un componente de una composición catalítica, cuando se use, por ejemplo, además de un asistente de activación. El término "co-catalizador" se usa sin tener en cuenta la función real del compuesto o cualquier mecanismo químico por el que pueda operar el compuesto.

Los términos "óxido sólido tratado químicamente", "compuesto de óxido sólido tratado" y similares, se usan en la presente descripción para indicar un óxido inorgánico sólido de porosidad relativamente alta, que puede presentar comportamiento de ácido de Lewis o de ácido de Bronsted y que ha sido tratado con un componente electroceptor, típicamente un anión, y que se calcina. El componente electroceptor es típicamente un compuesto fuente de aniones electroceptores. De esta manera, el óxido sólido tratado químicamente puede comprender un producto de contacto calcinado de al menos un óxido sólido con al menos un compuesto fuente de aniones electroceptores. Típicamente, el óxido sólido tratado químicamente

comprende al menos un compuesto de óxido sólido ácido. El "asistente de activación" descrito en la presente descripción puede ser un óxido sólido tratado químicamente. Los términos "asistente" y "asistente de activación" no se usan implicando que estos componentes sean inertes y no se debería interpretar que dichos componentes sean componentes inertes de la composición catalítica. El término "activador", como se usa en la presente descripción, se refiere generalmente a una sustancia que puede convertir un componente de metalloceno en un catalizador que puede polimerizar olefinas o convertir un producto de contacto de un componente de metalloceno y un componente que proporcione un ligando activable (por ejemplo, un alquilo, un hidruro) al metalloceno, cuando el compuesto de metalloceno no comprenda ya dicho ligando, en un catalizador que pueda polimerizar olefinas. Este término se usa sin tener en cuenta el mecanismo de activación real. Los activadores ilustrativos incluyen asistentes de activación, aluminóxanos, compuestos de organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes y similares. Los aluminóxanos, los compuestos de organoboro u organoborato y los compuestos iónicos ionizantes se denominan activadores si se usan en una composición catalítica en la que no hay un asistente de activación. Si la composición catalítica contiene un asistente de activación, entonces los materiales de aluminóxano, organoboro u organoborato e iónicos ionizantes se refieren típicamente como co-catalizadores.

El término "metalloceno", tal como se usa en la presente descripción, describe compuestos que comprenden al menos una porción tipo η^3 a η^5 -cicloalcardienilo, en donde las porciones η^3 a η^5 -cicloalcardienilo incluyen ligandos ciclopentadienilo, ligandos indenilo, ligandos fluorenilo y similares, incluyendo derivados o análogos parcialmente saturados o sustituidos de cualquiera de estos. Los posibles sustituyentes en estos ligandos pueden incluir H, por lo tanto esta descripción comprende ligandos tales como tetrahidroindenilo, tetrahidrofluorenilo, octahidrofluorenilo, indenilo parcialmente saturado, fluorenilo parcialmente saturado, indenilo parcialmente saturado sustituido, fluorenilo parcialmente saturado sustituido y similares. En algunos contextos, se puede hacer referencia al metalloceno simplemente como el "catalizador", en la misma forma que puede usarse el término "co-catalizador" en la presente descripción para hacer referencia, por ejemplo, a un compuesto de organoaluminio.

Los términos "composición catalítica", "mezcla catalítica", "sistema catalítico" y similares, no dependen del producto o composición real que resulta del contacto o la reacción de los componentes iniciales de la composición/mezcla/sistema catalítico descrito o reivindicado, la naturaleza del sitio catalítico activo o el destino del co-catalizador, el(los) compuesto(s) de metalloceno, o el activador (por ejemplo, asistente de activación), después de combinar estos componentes. Por lo tanto, los términos "composición catalítica", "mezcla catalítica", "sistema catalítico", y similares, abarcan los componentes de partida iniciales de la composición, así como cualquier producto(s) que pueda(n) resultar de poner en contacto estos componentes de partida iniciales y esto incluye composiciones o sistemas catalíticos tanto homogéneos como heterogéneos. Los términos "composición catalítica", "mezcla catalítica", "sistema catalítico", y similares se pueden usar de forma indistinta en esta descripción.

El término "producto de contacto" se usa en la presente descripción para describir composiciones en donde los componentes se ponen en contacto en cualquier orden, de cualquier forma y durante cualquier período de tiempo. Por ejemplo, se pueden poner en contacto los componentes mediante combinación o mezcla. Además, el contacto de cualquier componente se puede producir en presencia o en ausencia de cualquier otro componente de las composiciones descritas en la presente descripción. Pueden combinarse componentes o materiales adicionales mediante cualquier método adecuado. Además, el término "producto de contacto" incluye mezclas, combinaciones, disoluciones, suspensiones, productos de reacción y similares, o combinaciones de los mismos. Aunque "producto de contacto" puede incluir productos de reacción, no se requiere que los componentes respectivos reaccionen entre sí. De manera similar, el término "poner en contacto" se usa en la presente descripción para hacer referencia a materiales que se pueden combinar, mezclar, suspender, disolver, hacer reaccionar, tratar, o de otro modo poner en contacto de alguna otra manera.

Aunque se pueden usar cualesquiera métodos, dispositivos y materiales similares o equivalentes a los descritos en la presente descripción en la práctica o ensayo de la invención, se describen en la presente descripción los métodos, dispositivos y materiales típicos.

Las publicaciones discutidas en el texto se proporcionan solamente para su descripción previa a la fecha de presentación de la presente solicitud. Nada en la presente descripción debe interpretarse como admisión de que los inventores no estén autorizados para anteceder tal descripción en virtud de la invención previa.

Los solicitantes describen varios tipos de intervalos en la presente invención. Cuando los solicitantes describen o reivindican un intervalo de cualquier tipo, la intención de los solicitantes es describir o reivindicar individualmente cada número posible que dicho intervalo pueda comprender de forma razonable, lo que incluye los extremos del intervalo, así como cualesquier sub-intervalo y combinaciones de sub-intervalos comprendidos en el mismo. Por ejemplo, cuando los solicitantes describen o reivindican una porción química con una cantidad determinada de átomos de carbono, la intención de los solicitantes es describir o reivindicar individualmente cada número posible que dicho intervalo podría comprender, de forma coherente con la descripción de la presente descripción. Por ejemplo, la descripción de que una porción es un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} , o, en otros términos, un grupo hidrocarbilo con 1 a 18 átomos de carbono, tal como se utiliza en la presente descripción, hace referencia a una porción que puede tener 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17 o 18 átomos de carbono, así como cualquier intervalo entre estos dos números (por ejemplo, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_8) y también incluye cualquier combinación de intervalos entre estos dos números (por ejemplo, un grupo hidrocarbilo C_2 a C_4 y C_{12} a C_{16}).

De manera similar, otro ejemplo representativo resulta de la relación de Mw/Mn de un polímero de etileno consistente con aspectos de esta invención. Al describir que la relación de Mw/Mn puede encontrarse en un intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 18, los solicitantes pretenden indicar que la relación de Mw/Mn puede ser cualquier relación en el intervalo y, por ejemplo, puede ser igual a aproximadamente 5, aproximadamente 6, aproximadamente 7, aproximadamente 8, aproximadamente 9, aproximadamente 10, aproximadamente 11, aproximadamente 12, aproximadamente 13, aproximadamente 14, aproximadamente 15, aproximadamente 16, aproximadamente 17 o aproximadamente 18. De manera adicional, la relación de Mw/Mn puede encontrarse en cualquier intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 18 (por ejemplo, de aproximadamente 6 a aproximadamente 16) y esto también incluye cualquier combinación de intervalos entre aproximadamente 5 y aproximadamente 18 (por ejemplo, la relación de Mw/Mn se puede encontrar en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 8, o de aproximadamente 12 a aproximadamente 18). De la misma manera, todos los otros intervalos descritos en la presente descripción se deberían interpretar de forma similar a estos ejemplos.

Los solicitantes se reservan el derecho de plantear como excepciones o excluir cualquiera de los miembros individuales de cualquier grupo dado, incluyendo cualquiera de los sub-intervalos o combinaciones de sub-intervalos en el grupo, que es posible reivindicar de acuerdo con un intervalo o en cualquier forma similar, si por cualquier razón los solicitantes decidieran no reivindicar la descripción en su totalidad, por ejemplo, para tener en cuenta una referencia que los solicitantes podrían haber desconocido al momento de presentar la solicitud. Además, los solicitantes se reservan el derecho de plantear como excepciones o excluir cualquier de los sustituyentes, análogos, compuestos, ligandos, estructuras individuales, o grupos de los mismos, o cualquiera de los miembros de un grupo reivindicado, si por cualquier razón los solicitantes decidieran no reivindicar la descripción en su totalidad, por ejemplo, para tener en cuenta una referencia que los solicitantes podrían haber desconocido al momento de presentar la solicitud.

25 Descripción detallada de la invención

La presente invención está dirigida generalmente a polímeros a base de etileno de mayor densidad que tienen dureza, resistencia al impacto y resistencia al agrietamiento por estrés externo (ESCR) mejorados. Los artículos producidos a partir de estos polímeros a base de etileno, por ejemplo, con el uso de extrusión de película/lámina, extrusión de perfil o moldeo por soplado, son adecuados para una variedad de aplicaciones de uso final.

Polímeros de etileno

En general, los polímeros descritos en la presente descripción son polímeros a base de etileno, o polímeros de etileno, que abarcan homopolímeros de etileno así como copolímeros, terpolímeros, etcétera, de etileno y al menos un comonomero de olefina. Los comonomeros que se pueden copolimerizar con etileno frecuentemente pueden tener de 3 a 20 átomos de carbono en su cadena molecular. Por ejemplo, los comonomeros típicos pueden incluir, pero no se limitan a, propileno, 1-buteno, 2-buteno, 3-metil-1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, los cuatro octenos normales (por ejemplo, 1-octeno), los cuatro nonenos normales, los cinco decenos normales y similares, o mezclas de dos o más de estos compuestos. En un aspecto, el comonomero de olefina puede comprender una olefina C₃-C₁₈; alternativamente, el comonomero de olefina puede comprender una olefina C₃-C₁₀, alternativamente, el comonomero de olefina puede comprender una olefina C₄-C₁₀; alternativamente, el comonomero de olefina puede comprender un olefina C₃-C₁₀; o alternativamente, el comonomero de olefina puede comprender una α -olefina C₄-C₁₀.

De acuerdo con otro aspecto de esta invención, el monómero de olefina puede comprender etileno, y el comonomero de olefina puede incluir, pero no se limita a, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, y similares, o combinaciones de los mismos. En otro aspecto más, el comonomero puede comprender 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, o cualquier combinación de los mismos. Aún en otro aspecto, el comonomero puede comprender 1-buteno; alternativamente, 1-hexeno; o alternativamente, 1-octeno. Típicamente, la cantidad de comonomero, basada en el peso total de monómero (etileno) y comonomero, puede estar en un intervalo de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10 % en peso, de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5 % en peso, de aproximadamente 0,15 a aproximadamente 5 % en peso, de aproximadamente 0,15 a aproximadamente 2 % en peso, o de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1 % en peso.

En algunos aspectos, el polímero de etileno de esta invención puede ser un copolímero de etileno/ α -olefina. Por ejemplo, el polímero de etileno puede ser un copolímero de etileno/1-buteno, un copolímero de etileno/1-hexeno, o un copolímero de etileno/1-octeno. En aspectos particulares contemplados en la presente descripción, el polímero de etileno puede ser un copolímero de etileno/1-hexeno.

Ciertos aspectos de esta invención se dirigen a resinas de poliolefina mejoradas para aplicaciones de moldeo por soplado, en comparación con las resinas convencionales producidas con el uso de sistemas catalíticos a base de cromo. Las resinas a base de cromo convencionales para aplicaciones de moldeo por soplado generalmente tienen un MWD amplio, expansión en la matriz aceptable, alta resistencia de fusión y una excelente capacidad de procesamiento en general en una amplia gama de maquinaria de moldeo por soplado. A pesar de estos beneficios, se desean mejoras en la dureza, la resistencia al impacto, la rigidez y la ESCR, mientras se mantiene sustancialmente sin fractura por fusión, sustancialmente

- sin geles que puedan provocar agujeros, sustancialmente sin especificaciones de carbón o nebrura, sustancialmente sin humo y olor, y buena capacidad de corte. Los polímeros de etileno descritos en la presente descripción, en ciertos aspectos, pueden proporcionar una combinación única de la facilidad de procesamiento típicamente asociada con las resinas a base de cromo convencionales (por ejemplo, expansión en la matriz aceptable, alta resistencia de fusión, etcétera), junto con mejoras en la dureza, rigidez (por ejemplo, mayor densidad), resistencia al impacto y ESCR sobre resinas a base de cromo convencionales. Tales mejoras pueden dar como resultado piezas o artículos moldeados por soplado con una vida útil más larga, y pueden dar a los procesadores la oportunidad de calibrar o aplicar una pared delgada a las piezas o artículos moldeados por soplado, lo que da como resultado un menor uso de resina y una reducción de costos.
- Los polímeros de etileno (por ejemplo, copolímeros de etileno) descritos en la presente descripción tienen un componente de menor peso molecular y un componente de mayor peso molecular.
- Los polímeros de etileno (homopolímeros, copolímeros, etcétera) de esta invención generalmente pueden tener un índice de fluidez (MI) de 0 a aproximadamente 1,5 g/10 min. Los índices de fusión en el intervalo de 0 a aproximadamente 1,2, de 0 a aproximadamente 1, de 0,05 a aproximadamente 1,2 o de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1 g/10 min, se contemplan en otros aspectos de esta invención. Por ejemplo, un polímero de la presente invención puede tener un MI en un intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,9, de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 0,9, o de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 0,8 g/10 min.
- Consistente con determinados aspectos de esta invención, los polímeros de etileno descritos en la presente descripción pueden presentar un índice de fusión de alta carga (HLMI) en un intervalo de aproximadamente 15 a aproximadamente 100, de aproximadamente 20 a aproximadamente 100, de aproximadamente 15 a aproximadamente 90, o de aproximadamente 20 a aproximadamente 90 g/10 min. En aspectos adicionales, los polímeros de etileno descritos en la presente descripción pueden tener un HLMI en un intervalo de aproximadamente 20 a aproximadamente 85, de aproximadamente 35 a aproximadamente 100, de aproximadamente 15 a aproximadamente 75, o de aproximadamente 30 a aproximadamente 80 g/10 min.
- Los polímeros de etileno de acuerdo con esta invención tienen una relación de HLMI/MI en el intervalo de aproximadamente 40 a aproximadamente 175, de aproximadamente 50 a aproximadamente 175 o de aproximadamente 50 a aproximadamente 150. Otros intervalos adecuados para HLMI/MI pueden incluir, pero no se limitan, de aproximadamente 60 a aproximadamente 160, de aproximadamente 55 a aproximadamente 140, de aproximadamente 45 a aproximadamente 145, o de aproximadamente 50 a aproximadamente 130, y similares
- Las densidades de los polímeros a base de etileno descritos en la presente descripción son mayores o iguales a aproximadamente 0,955 g/cm³, y frecuentemente pueden variar hasta aproximadamente 0,968 g/cm³. Sin embargo, en aspectos particulares, la densidad puede ser de aproximadamente 0,955 a aproximadamente 0,965, o de aproximadamente 0,957 a aproximadamente 0,963 g/cm³.
- En general, los polímeros en aspectos de la presente invención tienen niveles muy bajos de ramificación de cadena larga, típicamente con menos de aproximadamente 0,01 ramificaciones de cadena larga (LCB) por 1000 átomos de carbono en total, y de manera similar en contenido de LCB a los polímeros mostrados, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos núms. 7,517,939, 8,114,946 y 8,383,754. En otros aspectos, el número de LCB por 1000 átomos de carbono en total puede ser menor de aproximadamente 0,008, menor de aproximadamente 0,007, menor de aproximadamente 0,005 o menor de aproximadamente 0,003 LCB por 1000 átomos de carbono en total.
- En ciertos aspectos, los polímeros de etileno descritos pueden tener una resistencia al agrietamiento por estrés ambiental (ESCR) mejorada sobre los polímeros comparables (por ejemplo, densidad equivalente, índice de fusión, peso molecular, etcétera) producidos con el uso de un sistema catalítico a base de cromo. La prueba de ESCR y los resultados de la prueba descritos en la presente son de ASTM D1693, condición B, ya sea igepal al 10 % o igepal al 100 %: la prueba de ESCR de igepal al 10 % es una prueba mucho más estricta que la prueba de ESCR realizada con la solución de igepal al 100 %. En algunos aspectos, los polímeros de etileno descritos en la presente descripción pueden tener una ESCR (con el uso de igepal al 100 %) de al menos 400 horas, al menos 600 horas, al menos 1000 horas, al menos 1200 horas, al menos 1500 horas o al menos 2000 horas y, frecuentemente, pueden variar entre 2500 y 4000 horas. La prueba de ESCR generalmente se detiene después de alcanzar un cierto número de horas, y dada la larga duración de la prueba, el límite superior de ESCR (en horas) generalmente no se determina. Los polímeros de etileno descritos en la presente descripción tienen una ESCR (con el uso de igepal al 10 %) de al menos 100 horas, al menos 150 horas, al menos 200 horas, al menos 250 horas, al menos 400 horas o al menos 500 horas, y frecuentemente pueden variar tan alto como 1000 a 2000 horas.
- Los copolímeros de etileno descritos en la presente descripción pueden, en algunos aspectos, una distribución de comonomero no convencional (plana o inversa), generalmente, los componentes de mayor peso molecular del polímero tienen una mayor o igual incorporación de comonomero que los componentes de menor peso molecular. Típicamente, hay una incorporación de comonomero plana o creciente a medida que se incrementa el peso molecular. En un aspecto, el número de ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1000 átomos de carbono totales del polímero en Mw es mayor o igual al número en Mn. En otro aspecto, el número de ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1000 átomos de carbono

totales del polímero en Mz es mayor o igual al número en Mw. Aún en otro aspecto, el número de SCB por 1000 átomos de carbono totales del polímero en Mz es mayor o igual al número en Mn. Aún en otro aspecto, el número de ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1000 átomos de carbono totales del polímero a un peso molecular de 10^6 es mayor o igual al número a un peso molecular de 10^5 .

5

Los polímeros de etileno descritos en la presente descripción tienen una relación de Mw/Mn, o el índice de polidispersión, en un intervalo de aproximadamente de 5 a aproximadamente 18, de aproximadamente 5 a aproximadamente 15, de aproximadamente 5 a aproximadamente 14, de aproximadamente 6 a aproximadamente 18, de aproximadamente 6 a aproximadamente 16, o de aproximadamente 6 a aproximadamente 15. En otro aspecto, los polímeros de etileno descritos en la presente descripción pueden tener una Mw/Mn en un intervalo de aproximadamente 7 a aproximadamente 18, de aproximadamente 7 a aproximadamente 15, de aproximadamente 8 a aproximadamente 16, o de aproximadamente 8 a aproximadamente de 14.

10

En un aspecto, los polímeros de etileno descritos en la presente descripción pueden tener una Mz/Mw en un intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 12, de aproximadamente 5,5 a aproximadamente 12, de aproximadamente 5,5 a aproximadamente 11 o de aproximadamente 6 a aproximadamente 12. En otro aspecto, los polímeros de etileno descritos en la presente descripción pueden tener una Mz/Mw en un intervalo de aproximadamente 6 a aproximadamente 10, o de aproximadamente 6,5 a aproximadamente de 9,5.

15

En un aspecto, los polímeros de etileno descritos en la presente descripción pueden tener un peso molecular promedio en peso (Mw) en un intervalo de aproximadamente 150 000 a aproximadamente 375 000, de aproximadamente 150 000 a aproximadamente 350 000, de aproximadamente 150 000 a aproximadamente 325 000, o de aproximadamente 150 000 a aproximadamente 300 000 g/mol. En otro aspecto, los polímeros de etileno descritos en la presente descripción pueden tener un Mw en un intervalo de aproximadamente 175 000 a aproximadamente 425 000, de aproximadamente 175 000 a aproximadamente 375 000, de aproximadamente 175 000 a aproximadamente 350 000 o de aproximadamente 175 000 a aproximadamente 300 000 g/mol.

20

En un aspecto, los polímeros de etileno descritos en la presente descripción pueden tener un peso molecular promedio en número (Mn) en un intervalo de aproximadamente 10 000 a aproximadamente 40 000, de aproximadamente 12 000 a aproximadamente 40 000, o de aproximadamente 15 000 a aproximadamente 40 000 g/mol. En otro aspecto, los polímeros de etileno descritos en la presente descripción pueden tener un Mn en un intervalo de aproximadamente 12 000 a aproximadamente 45 000, de aproximadamente 12 000 a aproximadamente 35 000, de aproximadamente 15 000 a aproximadamente 35 000, de aproximadamente 15 000 a aproximadamente 30 000 o de aproximadamente 18 000 a aproximadamente 25 000 g/mol.

30

En un aspecto, los polímeros de etileno descritos en la presente descripción pueden tener un peso molecular promedio z (Mz) en un intervalo de aproximadamente 800 000 a aproximadamente 4 000 000, de aproximadamente 900 000 a aproximadamente 4 000 000, o de aproximadamente 1 000 000 a aproximadamente 4 000 000 g/mol. En otro aspecto, los polímeros de etileno descritos en la presente descripción pueden tener un Mz en un intervalo de aproximadamente 900 000 a aproximadamente 3 500 000, de aproximadamente 1 000 000 a aproximadamente 3 500 000, de aproximadamente 1 000 000 a aproximadamente 3 000 000, o de aproximadamente 900 000 a aproximadamente 2 500 000 g/mol.

40

En un aspecto, los polímeros de etileno descritos en la presente descripción pueden tener un parámetro CY-a a 190 °C en un intervalo de aproximadamente 0,02 a aproximadamente 0,3, de aproximadamente 0,04 a aproximadamente 0,2, de aproximadamente 0,04 a aproximadamente 0,18, de aproximadamente 0,06 a aproximadamente 0,3, o de aproximadamente 0,06 a aproximadamente 0,18. El parámetro CY-a se determinó a 190 °C con el uso del modelo Carreau-Yasuda con ajuste de fluencia, como se describe en la presente descripción. Los polímeros de etileno descritos en la presente descripción tienen una viscosidad de cizallamiento cero mayor o igual que aproximadamente 1×10^6 , mayor o igual que aproximadamente 2×10^6 , en un intervalo de aproximadamente 1×10^6 a aproximadamente 1×10^{14} , o en un intervalo de aproximadamente 2×10^6 a aproximadamente 1×10^{12} Pa-seg, con el uso del modelo Carreau Yasuda con ajuste de fluencia. Si bien no desean limitarse a la teoría, los solicitantes creen que una mayor viscosidad de cizallamiento cero puede correlacionarse con una mayor resistencia a la fusión del polímero (por ejemplo, una mejor resistencia de fusión y capacidad de procesamiento en el moldeo por soplado).

50

Inesperadamente, los solicitantes determinaron que la expansión en la matriz de un polímero de etileno, por ejemplo, en un proceso de moldeo por soplado, se correlaciona con un parámetro de pendiente reológica, es decir, la pendiente de un gráfico de la viscosidad (Pa-seg) con respecto a la velocidad de cizallamiento (seg^{-1}) a 100 seg^{-1} para el polímero de etileno a 190 °C. En un aspecto, el polímero de etileno puede tener una pendiente de un gráfico de la viscosidad (Pa-seg) con respecto a la velocidad de cizallamiento (seg^{-1}) a 100 seg^{-1} y 190 °C (el parámetro de la pendiente reológica) en un intervalo de aproximadamente 0,42 a aproximadamente 0,65, tal como, por ejemplo, de aproximadamente 0,42 a aproximadamente 0,6, de aproximadamente 0,42 a aproximadamente 0,55, de aproximadamente 0,44 a aproximadamente 0,65, de aproximadamente 0,44 a aproximadamente 0,55, de aproximadamente 0,42 a aproximadamente 0,5, de aproximadamente 0,44 a aproximadamente 0,5, de aproximadamente 0,45 a aproximadamente 0,6, o de aproximadamente 0,45 a aproximadamente 0,5. El parámetro de pendiente reológica se determina a partir de los datos de viscosidad medidos a 190 °C.

60

65

- En general, los polímeros de etileno consistentes con ciertos aspectos de la invención frecuentemente pueden tener una distribución de peso molecular bimodal (tal como se determinó mediante la cromatografía de permeabilidad en gel (GPC) u otra técnica analítica adecuada). Frecuentemente, en una distribución de peso molecular bimodal, hay un valle entre los picos y los picos pueden estar separados o deconvolucionados. Típicamente, una distribución de peso molecular bimodal se puede caracterizar por tener un componente (o distribución) de peso molecular elevado identificable y un componente (o distribución) de peso molecular bajo identificable. Las curvas unimodales de MWD ilustrativas y las curvas MWD bimodales se muestran en la patente de Estados Unidos núm. 8,383,754.
- En un aspecto, el polímero de etileno descrito en la presente descripción puede ser un producto del reactor (por ejemplo, un producto del reactor único), por ejemplo, distinto a una mezcla posterior al reactor de dos polímeros, por ejemplo, que tienen características de peso molecular diferentes. Tal como lo reconocería fácilmente un experto en la técnica, es posible realizar mezclas físicas de dos resinas de polímero diferentes, pero esto requiere un procesamiento y complejidad adicional que no son necesarios para el producto del reactor.
- Como se describe en la presente descripción, los polímeros de etileno (por ejemplo, copolímeros de etileno/ α -olefina) tienen un componente de menor peso molecular y un componente de mayor peso molecular. Las características de peso molecular y las cantidades relativas de estos componentes de menor y mayor peso molecular se determinan desconvolucionando la distribución de peso molecular del compuesto (polímero global) (por ejemplo, según se determinó con el uso de cromatografía de permeación en gel). La cantidad del componente de mayor peso molecular, basada en el peso del polímero total, no está limitada a ningún intervalo particular. Generalmente, sin embargo, la cantidad del componente de mayor peso molecular puede ser menor o igual a aproximadamente 35 %, menor o igual a aproximadamente 30 %, menor o igual a aproximadamente 25 %, menor o igual a aproximadamente 22 %, o menor o igual a aproximadamente el 20 %. Los intervalos no limitantes adecuados para la cantidad del componente de mayor peso molecular, basado en el peso del polímero total, incluyen de aproximadamente 5 a aproximadamente 30 %, de aproximadamente 6 a aproximadamente 35 %, de aproximadamente 4 a aproximadamente 25 %, de aproximadamente 5 a aproximadamente 22 %, de aproximadamente 5 a aproximadamente 20 %, de aproximadamente 5 a aproximadamente 18 %, de aproximadamente 6 a aproximadamente 25 %, de aproximadamente 6 a aproximadamente 22 %, de aproximadamente 6 a aproximadamente 20 %, o de aproximadamente 6 a aproximadamente 18 %.
- El componente de mayor peso molecular tiene un Mp en un intervalo de aproximadamente 650 000 a aproximadamente 1 100 000, de aproximadamente 700 000 a aproximadamente 1 100 000, de aproximadamente 650 000 a aproximadamente 1 000 000, de aproximadamente 700 000 a aproximadamente 1 000 000, o de aproximadamente 725 000 a aproximadamente 975 000 g/mol. Adicionalmente o alternativamente, el componente de mayor peso molecular puede tener un Mw en un intervalo de aproximadamente 825 000 a aproximadamente 1 500 000, de aproximadamente 825 000 a aproximadamente 1 300 000, de aproximadamente 850 000 a aproximadamente 1 350 000, o de aproximadamente 850 000 a aproximadamente 1 250 000 g/mol. Adicionalmente o alternativamente, el componente de mayor peso molecular puede tener un Mn en un intervalo de aproximadamente 175 000 a aproximadamente 700 000, de aproximadamente 175 000 a aproximadamente 600 000, de aproximadamente 200 000 a aproximadamente 650 000, de aproximadamente 200 000 a aproximadamente 600 000 o de aproximadamente 225 000 a aproximadamente 600 000 g/mol. Adicionalmente o alternativamente, el componente de mayor peso molecular puede tener una relación de Mz/Mw menor o igual a aproximadamente 2,5, menor o igual a aproximadamente 2,2, en un intervalo de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 2,5, o en un intervalo de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 2,2.
- El componente de menor peso molecular tiene un Mp en un intervalo de aproximadamente 40 000 a aproximadamente 75 000, de aproximadamente 45 000 a aproximadamente 80 000, de aproximadamente 45 000 a aproximadamente 75 000, de aproximadamente 45 000 a aproximadamente 70 000 o de aproximadamente 40 000 a aproximadamente 80 000 g/mol. Adicionalmente o alternativamente, el componente de menor peso molecular puede tener un Mw en un intervalo de aproximadamente 45 000 a aproximadamente 85 000, de aproximadamente 45 000 a aproximadamente 80 000, de aproximadamente 50 000 a aproximadamente 80 000 o de aproximadamente 55 000 a aproximadamente 80 000 g/mol. Adicionalmente o alternativamente, el componente de menor peso molecular puede tener un Mn en un intervalo de aproximadamente 8 000 a aproximadamente 35 000, de aproximadamente 10 000 a aproximadamente 35 000, de aproximadamente 10 000 a aproximadamente 30 000 o de aproximadamente 12 000 a aproximadamente 25 000 g/mol. Adicionalmente o alternativamente, el componente de menor peso molecular puede tener una relación de Mz/Mw menor o igual a aproximadamente 2,8, menor o igual a aproximadamente 2,5, en un intervalo de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 2,8, en un intervalo de aproximadamente 1,6 a aproximadamente 2,5, en un intervalo de aproximadamente 1,6 a aproximadamente 2,4, o en un intervalo de aproximadamente 1,6 a aproximadamente 2,2.
- En otros aspectos de esta invención, el polímero de etileno se ha tratado con peróxido o modificado a partir de una resina base, y el polímero de etileno tratado con peróxido y/o la resina base tiene las propiedades representativas del polímero que se describieron anteriormente. En estos aspectos, el polímero de etileno puede producirse a partir de una resina base a través de un proceso que comprende poner en contacto la resina base con un compuesto de peróxido a una temperatura suficiente para generar grupos de peróxido de aproximadamente 10 a aproximadamente 400 ppm de grupos de peróxido de acuerdo con el peso de la resina base. En algunos aspectos, la cantidad de grupos de peróxido en el compuesto de peróxido, basada en el peso de la resina base, puede estar en un intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 300 ppm, de aproximadamente 10 a aproximadamente 250 ppm, de aproximadamente 10 a aproximadamente 100 ppm,

de aproximadamente 10 a aproximadamente 50 ppm, de aproximadamente 15 a aproximadamente 350 ppm, de aproximadamente 15 a aproximadamente 250 ppm, o de aproximadamente 20 a aproximadamente 150 ppm.

5 El compuesto de peróxido puede ser cualquier compuesto que contenga uno o más grupos peróxido (O-O), ejemplos adecuados de los cuales pueden incluir, entre otros, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano, peróxido de dicumilo, peróxido de t-butil cumilo, n-butil-4,4'-di(t-butilperoxi)valerato, y similares.

10 En un aspecto, la etapa de poner en contacto la resina base con el compuesto de peróxido puede comprender el procesamiento en estado fundido de una combinación (o mezcla) de la resina base y el compuesto de peróxido a cualquier temperatura de procesamiento en estado fundido adecuada, tal como, por ejemplo, una temperatura en un intervalo de aproximadamente 120 a aproximadamente 300 °C, una temperatura en un intervalo de aproximadamente 150 a aproximadamente 250 °C, una temperatura en un intervalo de aproximadamente 175 a aproximadamente 225 °C, y así sucesivamente. La temperatura apropiada puede depender de la composición del compuesto de peróxido y la temperatura a la que genera grupos peróxido. Antes de poner en contacto el compuesto de peróxido, la resina base puede estar en cualquier forma adecuada que incluya, por ejemplo, esponja, polvo, granulado, sedimento, solución, suspensión, emulsión y similares. De manera similar, el compuesto de peróxido puede estar en forma sólida, en solución o en suspensión. Un método particular usa una mezcla madre a base de resina del compuesto de peróxido y entra en contacto con la resina base después de que se fundió.

20 La presente invención no se limita a ningún método particular de contacto y procesamiento en estado fundido de la resina base y el compuesto de peróxido. Pueden emplearse diversos métodos de mezcla y/o formación de compuestos, como reconocerán los expertos en la técnica. En un aspecto, el procesamiento en estado fundido de la resina base y el compuesto de peróxido puede realizarse en un sistema de extrusión de doble rosca. En otro aspecto, el procesamiento en estado fundido de la resina base y el compuesto de peróxido puede realizarse en un sistema de extrusión de rosca
25 única.

Como se describe en la presente descripción, ciertas propiedades del polímero de etileno antes y después del tratamiento con peróxido pueden estar generalmente en los mismos intervalos. Por el contrario, el aumento de los niveles de adición de peróxido durante el tratamiento con peróxido típicamente aumenta la viscosidad de cizallamiento cero y el tiempo de relajación, y disminuye el parámetro CY-a, la ESCR y el parámetro de pendiente reológica. Por lo tanto, el tratamiento con peróxido puede usarse para modificar ciertas propiedades del polímero de etileno base, si se desea, para que coincida mejor con las características de procesamiento de las resinas a base de cromo (por ejemplo, la viscosidad de cizallamiento cero, expansión en la matriz, etcétera).

35 Artículos y productos

Los artículos de fabricación pueden conformarse a partir de, y/o pueden comprender, los polímeros de etileno de esta invención, y en consecuencia, están comprendidos en la presente descripción. Por ejemplo, los artículos que pueden comprender polímeros de etileno de esta invención pueden incluir, pero sin limitarse a, una película agrícola, una parte de automóvil, una botella, un tambor, una fibra o tela, una película o recipiente de envasado de alimentos, un artículo de servicio de alimentos, un tanque de combustible, una geomembrana, un recipiente doméstico, un revestimiento, un producto moldeado, un dispositivo o material médico, una tubería, una lámina o cinta, un juguete y similares. Se pueden emplear varios procesos para conformar estos artículos. Ejemplos no limitativos de estos procesos incluyen moldeo por inyección, moldeo por soplado, moldeo rotacional, extrusión de película, extrusión de lámina, extrusión de perfil, termoconformación y similares. De manera adicional, los aditivos y modificadores se añaden con frecuencia a estos polímeros para proporcionar procesamiento de polímeros beneficioso o atributos de productos de uso final. Tales procesos y materiales se describen en Modern Plastics Encyclopedia, edición de mediados de noviembre de 1995, Vol. 72, núm. 12; y Film Extrusion Manual – Process, Materials, Properties, TAPPI Press, 1992. En algunos aspectos de esta invención, un artículo de fabricación puede comprender cualquiera de los copolímeros de etileno descritos en la presente descripción, y el artículo de fabricación puede ser un artículo moldeado por soplado.

Los solicitantes también contemplan un método para formar o preparar un artículo de fabricación que comprende cualquier polímero de etileno descrito en la presente descripción. Por ejemplo, un método puede comprender (i) poner en contacto una composición catalítica con etileno y un comonomero de olefina en condiciones de polimerización en un sistema reactor de polimerización para producir un polímero de etileno, en donde la composición catalítica puede comprender el componente catalítico I, el componente catalítico II (por ejemplo, un asistente de activación que comprende un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones), y un co-catalizador opcional (por ejemplo un compuesto de organoaluminio); y (II) formar un artículo de fabricación que comprende el polímero de etileno. La etapa de formación puede comprender el mezclado, procesamiento en estado fundido, extrusión, moldeo (por ejemplo, moldeo por soplado), o termoconformación y similares, incluyendo combinaciones de los mismos.

Sistemas catalíticos y procesos de polimerización

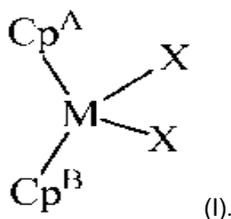
65 De acuerdo con algunos aspectos de la presente invención, el polímero de etileno (y/o la resina base) puede producirse con el uso de un sistema catalítico Ziegler-Natta. De acuerdo con otros aspectos de la presente invención, el polímero de etileno (y/o la resina base) puede producirse con el uso de un sistema catalítico a base de metaloceno. De acuerdo con

aspectos adicionales de la presente invención, el polímero de etileno (y/o la resina base) puede producirse con el uso de un sistema catalítico a base de metaloceno doble. En estos aspectos, el componente catalítico I puede comprender un compuesto de metaloceno no puenteado, por ejemplo, un compuesto de metaloceno no puenteado a base de hafnio o circonio que contiene dos grupos ciclopentadienilo, dos grupos indenilo o un grupo indenilo y uno ciclopentadienilo. El componente catalítico II puede comprender un compuesto de metaloceno puenteado, por ejemplo, un compuesto de metaloceno puenteado a base de circonio o hafnio con un grupo ciclopentadienilo y un grupo fluorenilo, y con un sustituyente alquenilo en el grupo formador de puente y/o en el grupo ciclopentadienilo.

Generalmente, el componente catalítico I puede comprender un compuesto de metaloceno no puenteado a base de hafnio o circonio y/o un compuesto de metaloceno dinuclear no puenteado a base de circonio y/o hafnio. En un aspecto, por ejemplo, el componente catalítico I puede comprender un compuesto de metaloceno no puenteado a base de hafnio o circonio que contiene dos grupos ciclopentadienilo, dos grupos indenilo o un grupo indenilo y un ciclopentadienilo. En otro aspecto, el componente catalítico I puede comprender un compuesto de metaloceno no puenteado a base de circonio o hafnio que contiene dos grupos ciclopentadienilo. En aún otro aspecto, el componente catalítico I puede comprender un compuesto de metaloceno no puenteado a base de circonio o hafnio que contiene un grupo ciclopentadienilo y uno indenilo.

En algunos aspectos, el componente catalítico I puede comprender un compuesto de metaloceno no puenteado a base de circonio que contiene dos grupos ciclopentadienilo, dos grupos indenilo, o un grupo ciclopentadienilo y uno indenilo, mientras que en otros aspectos, el componente catalítico I puede comprender un compuesto de metaloceno no puenteado dinuclear con un grupo de enlace alquenilo.

El componente catalítico I puede comprender, en aspectos particulares de esta invención, un compuesto de metaloceno no puenteado que tiene la fórmula (I):



En la fórmula (I), M, Cp^A, Cp^B y cada X son elementos independientes del compuesto de metaloceno no puenteado. En consecuencia, puede describirse el compuesto de metaloceno no puenteado de fórmula (I) con el uso de cualquier combinación de M, Cp^A, Cp^B y X descrita en la presente descripción.

A menos que se especifique de cualquier otra manera, la Fórmula (I) anterior, cualesquiera de las otras fórmulas estructurales descritas en la presente descripción y cualquier complejo, compuesto o especies de metaloceno descritos en la presente descripción no se diseñan para mostrar la estereoquímica o la ubicación isomérica de las diferentes porciones (por ejemplo, no se pretende que estas fórmulas exhiban isómeros cis o trans, o los diastereómeros R o S), aunque dichas fórmulas y/o estructuras contemplan y abarcan dichos compuestos.

De acuerdo con aspectos de esta invención, el metal en la Fórmula (I), M, puede ser Ti, Zr o Hf. En un aspecto, por ejemplo, M puede ser Zr o Hf, mientras que en otro aspecto M puede ser Ti; alternativamente, M puede ser Zr; o alternativamente, M puede ser Hf.

Cada X en la Fórmula (I) puede ser independientemente un ligando monoaniónico. En algunos aspectos, los ligandos monoaniónicos adecuados pueden incluir, pero sin limitarse a, H (hidruro), BH₄, un haluro, un grupo hidrocarbilo C₁ a C₃₆, un grupo hidrocarboxi C₁ a C₃₆, un grupo hidrocarbilaminilo C₁ a C₃₆, un grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₃₆, un grupo hidrocarbilaminilsililo C₁ a C₃₆, -OBR¹₂, u -OSO₂R¹ en donde R¹ es un grupo hidrocarbilo C₁ a C₃₆. Se contempla que cada X pueda ser o bien el mismo o un ligando monoaniónico diferente.

En un aspecto, cada X puede ser independientemente: H, BH₄, un haluro (por ejemplo, F, Cl, Br, etc.), un grupo hidrocarbilo c₁ a C₁₈, un grupo hidrocarboxi C₁ a C₁₈, un grupo hidrocarbilaminilo c₁ a C₁₈, un grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₁₈ o un grupo hidrocarbilaminilsililo c₁ a C₁₈. Alternativamente, cada X puede ser independientemente: H, BH₄, un haluro, OBR¹₂ u OSO₂R¹, en donde R¹ es un grupo hidrocarbilo c₁ a C₁₈. En otro aspecto, cada X puede ser independientemente: H, BH₄, un haluro, un grupo hidrocarbilo c₁ a C₁₂, un grupo hidrocarboxi C₁ a C₁₂, un grupo hidrocarbilaminilo c₁ a C₁₂, un grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₁₂, un grupo hidrocarbilaminilsililo c₁ a C₁₂, OBR¹₂ u OSO₂R¹, en donde R¹ es un grupo hidrocarbilo c₁ a C₁₂. En otro aspecto, cada X puede ser independientemente: H, BH₄, un haluro, un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₀, un grupo hidrocarboxi C₁ a C₁₀, un grupo hidrocarbilaminilo C₁ a C₁₀, un grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₁₀, un grupo hidrocarbilaminilsililo C₁ a C₁₀, OBR¹₂ u OSO₂R¹, en donde R¹ es un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₀. En otro aspecto más, cada X puede ser independientemente H, BH₄, un haluro, un grupo hidrocarbilo C₁ a C₈, un grupo hidrocarboxi C₁ a C₈,

un grupo hidrocarbaminilo C_1 a C_8 , un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_8 , un grupo hidrocarbaminilsililo C_1 a C_8 , OBR^1_2 u OSO_2R^1 , en donde R^1 es un grupo hidrocarbilo C_1 a C_8 . Todavía en otro aspecto, cada X puede ser independientemente un haluro o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} . Por ejemplo, X puede ser Cl.

- 5 En un aspecto, cada X puede ser independientemente H, BH_4 , un haluro o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36} , un grupo hidrocarboxi, un grupo hidrocarbaminilo, un grupo hidrocarbilsililo, un grupo hidrocarbaminilsililo, mientras en otro aspecto, cada X puede ser independientemente H, BH_4 , o un grupo hidrocarboxi C_1 a C_{18} , un grupo hidrocarbaminilo, un grupo hidrocarbilsililo, o un grupo hidrocarbaminilsililo. En otro aspecto más, cada X puede ser independientemente: un haluro; alternativamente, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} ; alternativamente, un grupo hidrocarboxi C_1 a C_{18} ;
- 10 alternativamente, un grupo hidrocarbaminilo C_1 a C_{18} ; alternativamente, un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{18} ; o alternativamente, un grupo hidrocarbaminilsililo C_1 a C_{18} . En todavía otro aspecto, cada X puede ser H; alternativamente, F; alternativamente, Cl; alternativamente, Br; alternativamente, I; alternativamente BH_4 ; alternativamente, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} ; alternativamente, un grupo hidrocarboxi C_1 a C_{18} ; alternativamente, un grupo hidrocarbaminilo C_1 a C_{18} ; alternativamente, un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{18} ; o alternativamente, un grupo hidrocarbaminilsililo C_1 a C_{18} .

- 15 Cada X puede ser independientemente, en algunos aspectos, H, un haluro, metilo, fenilo, bencilo, un alcoxi, un ariloxi, acetilacetato, formiato, acetato, estearato, oleato, benzoato, un alquilaminilo, un dialquilaminilo, un trihidrocarbilsililo o un hidrocarbaminilsililo; alternativamente, H, un haluro, metilo, fenilo o bencilo; alternativamente, un alcoxi, un ariloxi o acetilacetato; alternativamente, un alquilaminilo o un dialquilaminilo; alternativamente, un trihidrocarbilsililo o hidrocarbaminilsililo; alternativamente, H o un haluro; alternativamente, metilo, fenilo, bencilo, un alcoxi, un ariloxi, acetilacetato, un alquilaminilo o un dialquilaminilo; alternativamente, H; alternativamente, un haluro; alternativamente, metilo, fenilo; alternativamente, bencilo; alternativamente, un alcoxi; alternativamente, un ariloxi; alternativamente, acetilacetato; alternativamente, un alquilaminilo; alternativamente, un dialquilaminilo; alternativamente, un trihidrocarbilsililo; o alternativamente, un hidrocarbaminilsililo. En estos y otros aspectos, alcoxi, ariloxi, alquilaminilo, dialquilaminilo, trihidrocarbilsililo e hidrocarbaminilsililo pueden ser un alcoxi, ariloxi, alquilaminilo, dialquilaminilo, trihidrocarbilsililo e hidrocarbaminilsililo C_1 a C_{36} , C_1 a C_{18} , C_1 a C_{12} o C_1 a C_8 .

- Además, cada X puede ser independientemente, en determinados aspectos, un haluro o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} ; alternativamente, un haluro o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_8 ; alternativamente, F, Cl, Br, I, metilo, bencilo o fenilo;
- 30 alternativamente, Cl, metilo, bencilo o fenilo; alternativamente, un grupo alcoxi, ariloxi, alquilaminilo, dialquilaminilo, trihidrocarbilsililo o hidrocarbaminilsililo C_1 a C_{18} ; alternativamente, un grupo alcoxi, ariloxi, alquilaminilo, dialquilaminilo, trihidrocarbilsililo o hidrocarbaminilsililo C_1 a C_8 ; alternativamente, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, decenilo, fenilo, tolilo, bencilo, naftilo, trimetilsililo, triisopropilsililo, trifenilsililo o alildimetilsililo.

- 35 En la fórmula (I), Cp^A y Cp^B pueden ser independientemente un grupo ciclopentadienilo o indenilo sustituido o no sustituido. En un aspecto, Cp^A y Cp^B pueden ser independientemente un grupo indenilo o ciclopentadienilo no sustituido. Alternativamente, Cp^A y Cp^B pueden ser independientemente un grupo ciclopentadienilo o indenilo sustituido, por ejemplo, con hasta 5 sustituyentes.

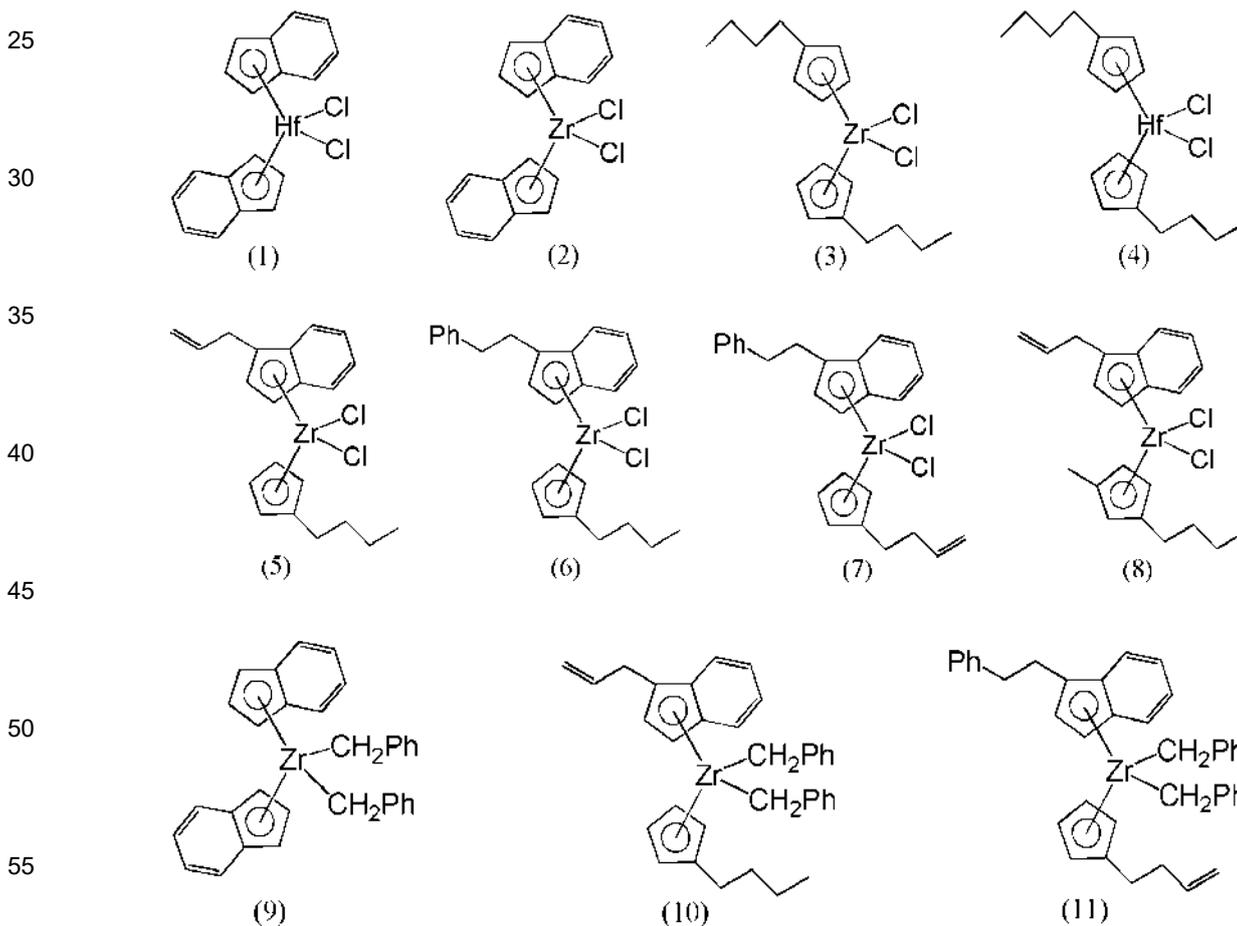
- 40 Si hay, cada sustituyente en Cp^A y Cp^B puede ser independientemente H, un haluro, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36} , un grupo hidrocarbilo halogenado C_1 a C_{36} , un grupo hidrocarboxi C_1 a C_{36} , o un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{36} . Cabe destacar que cada sustituyente en Cp^A y/o Cp^B puede ser el mismo grupo sustituyente o uno diferente. Además, cada sustituyente se puede encontrar en cualquier posición en la estructura anular de ciclopentadienilo o indenilo respectiva conforme a las reglas de valencia química. En un aspecto, el número de sustituyentes en Cp^A y/o en Cp^B y/o las posiciones de cada sustituyente en Cp^A y/o Cp^B no dependen unos de otros. Por ejemplo, dos sustituyentes o más en Cp^A pueden ser diferentes o, alternativamente, todos los sustituyentes en Cp^A pueden ser el mismo. Adicionalmente o alternativamente, dos o más sustituyentes en Cp^B pueden ser diferentes o, alternativamente, cada sustituyente en Cp^B puede ser el mismo.
- 50 En otro aspecto, uno o más de los sustituyentes en Cp^A pueden ser diferentes que uno o más sustituyentes en Cp^B o, alternativamente, todos los sustituyentes tanto en Cp^A como en Cp^B pueden ser iguales. En estos y otros aspectos, cada sustituyente se puede encontrar en cualquier posición en la estructura anular de indenilo o ciclopentadienilo respectiva. Si se sustituyeran, Cp^A y/o Cp^B podrían tener independientemente un sustituyente, dos sustituyentes, tres sustituyentes, cuatro sustituyentes, etc.

- 55 En la fórmula (I), cada sustituyente en Cp^A y/o en Cp^B puede ser independientemente H, un haluro, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36} , un grupo hidrocarbilo halogenado C_1 a C_{36} , un grupo hidrocarboxi C_1 a C_{36} , o un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{36} . En algunos aspectos, cada sustituyente puede ser independientemente H; alternativamente, un haluro; alternativamente, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} ; alternativamente, un grupo hidrocarbilo halogenado C_1 a C_{18} ; alternativamente, un grupo hidrocarboxi C_1 a C_{18} ; alternativamente, un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{18} ; alternativamente, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{12} o un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{12} ; o alternativamente, un grupo alquilo C_1 a C_8 o un grupo alqueno C_3 a C_8 . El haluro, el grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36} , el grupo hidrocarboxi C_1 a C_{36} , y el grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{36} , que pueden ser un sustituyente en Cp^A y/o en Cp^B en la fórmula (I) pueden ser cualquier haluro, grupo hidrocarbilo C_1 a C_{36} , grupo hidrocarboxi C_1 a C_{36} y grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{36} , descritos en la presente descripción (por ejemplo, que pertenece a X en la fórmula (I)). Un sustituyente en Cp^A y/o en Cp^B en la fórmula (A) puede ser, en determinados aspectos, un grupo hidrocarbilo halogenado C_1 a C_{36} , donde el grupo hidrocarbilo halogenado indica la presencia de uno o más átomos de halógeno reemplazando a un número equivalente de átomos de hidrógeno en el grupo hidrocarbilo. El grupo hidrocarbilo

halogenado puede ser, con frecuencia, un grupo alquilo halogenado, un grupo alqueno halogenado, un grupo cicloalquilo halogenado, un grupo arilo halogenado o un grupo aralquilo halogenado. Los grupos hidrocarbilo halogenado representativos y no limitativos incluyen pentafluorofenilo, trifluorometilo (CF₃) y similares.

- 5 Como ejemplo no limitante, si está presente, cada sustituyente en Cp^A y/o Cp^B puede ser independientemente: H, Cl, CF₃, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo (por ejemplo, t-Bu), un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo nonilo, un grupo dodecilo, un grupo etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, un grupo hexenilo, un grupo heptenilo, un grupo octenilo, un grupo nonenilo, un grupo decenilo, un grupo fenilo, un grupo toliilo (u otro grupo arilo sustituido), un grupo bencilo, un grupo naftilo, un grupo trimetilsililo, un grupo triisopropilsililo, un grupo trifenilsililo o un grupo alildimetilsililo; alternativamente, H; alternativamente, Cl; alternativamente, CF₃; alternativamente, un grupo metilo; alternativamente, un grupo etilo; alternativamente, un grupo propilo; alternativamente, un grupo butilo; alternativamente, un grupo pentilo; alternativamente, un grupo hexilo; alternativamente, un grupo heptilo; alternativamente, un grupo octilo; alternativamente, un grupo nonilo; alternativamente, un grupo decilo; alternativamente, un grupo etenilo; alternativamente, un grupo propenilo; alternativamente, un grupo butenilo; alternativamente, un grupo pentenilo; alternativamente, un grupo hexenilo; alternativamente, un grupo heptenilo; alternativamente, un grupo octenilo; alternativamente, un grupo nonenilo; alternativamente, un grupo decenilo; alternativamente, un grupo fenilo; alternativamente, un grupo toliilo; alternativamente, un grupo bencilo; alternativamente, un grupo naftilo; alternativamente, un grupo trimetilsililo; alternativamente, un grupo triisopropilsililo; alternativamente, un grupo trifenilsililo; o alternativamente, un grupo alildimetilsililo.

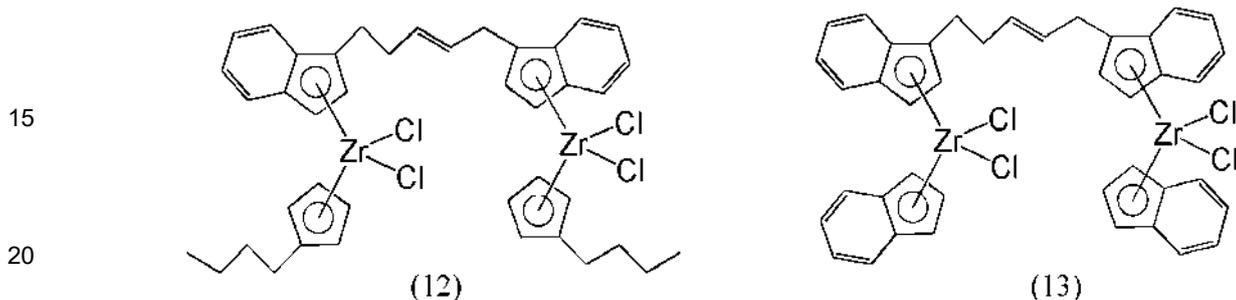
Ejemplos ilustrativos y no limitantes de compuestos de metaloceno no puenteados que tienen la fórmula (I) y/o adecuados para uso como componente catalítico I pueden incluir los siguientes compuestos (Ph = fenilo):



60 y similares, así como combinaciones de los mismos.

El componente catalítico I no se limita únicamente a compuestos de metaloceno no puenteados tales como los descritos anteriormente, o a compuestos de metaloceno no puenteados adecuados descritos en las patentes de Estados Unidos 65 núms. 7,199,073, 7,226,886, 7,312,283 y 7,619,047.

Por ejemplo, el componente catalítico I puede comprender un compuesto de metaloceno no puentado dinuclear a base de hafnio y/o circonio. En un aspecto, el componente catalítico I puede comprender un compuesto de metaloceno no puentado homodinuclear a base de circonio. En otro aspecto, el componente catalítico I puede comprender un compuesto de metaloceno no puentado homodinuclear a base de hafnio. En incluso otro aspecto, el componente catalítico I puede comprender un compuesto de metaloceno no puentado heterodinuclear a base de hafnio y/o circonio (es decir, un compuesto dinuclear con dos hafnios o dos circonios, o un circonio y un hafnio). El componente catalítico I puede comprender metalocenos dinucleares no puentados, tales como los descritos en las patentes de Estados Unidos núms. 7,919,639 y 8,080,681. Ejemplos ilustrativos no limitantes de compuestos de metaloceno dinucleares adecuados para uso como componente catalítico I pueden incluir los siguientes compuestos:

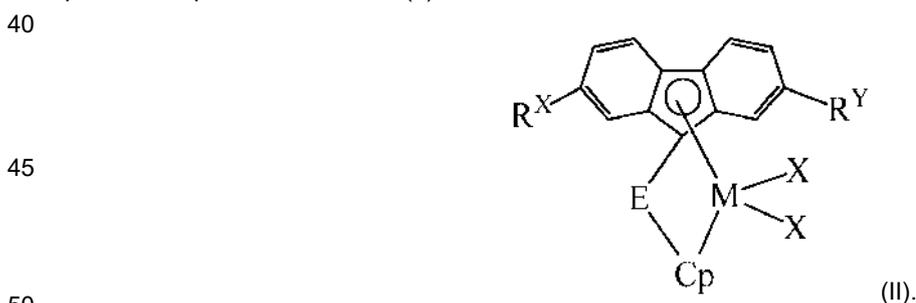


y similares, así como combinaciones de los mismos.

En general, el componente catalítico II puede comprender un compuesto de metaloceno puentado. En un aspecto, por ejemplo, el componente catalítico II puede comprender un compuesto de metaloceno puentado a base de zirconio o hafnio. En otro aspecto, el componente catalítico II puede comprender un compuesto de metaloceno puentado a base de zirconio o hafnio con un sustituyente alquenilo. Aún en otro aspecto, el componente catalítico II puede comprender un compuesto de metaloceno puentado a base de zirconio o hafnio con un sustituyente alquenilo y un grupo fluorenilo. En otro aspecto más, el componente catalítico II puede comprender un compuesto de metaloceno puentado a base de zirconio o hafnio con un grupo ciclopentadienilo y un grupo fluorenilo, y con un sustituyente alquenilo en el grupo formador de puente y/o en el grupo ciclopentadienilo.

En algunos aspectos, el componente catalítico II puede comprender un compuesto de metaloceno puentado que tiene un sustituyente del grupo arilo en el grupo formador de puente, mientras que en otros aspectos, el componente catalítico II puede comprender un compuesto de metaloceno puentado dinuclear con un grupo de enlace alquenilo.

En aspectos particulares de esta invención, el componente catalítico II puede comprender un compuesto de metaloceno puentado que tiene la fórmula (II):



Dentro de la fórmula (II), M, Cp, R^x, R^y, E y cada X son elementos independientes del compuesto de metaloceno puentado. En consecuencia, el compuesto de metaloceno puentado que tiene la fórmula (II) puede describirse con el uso de cualquier combinación de M, Cp, R^x, R^y, E, y X descrita en la presente descripción.

Las selecciones para M y cada X en la fórmula (II) son iguales a las descritas en la presente descripción anteriormente para la fórmula (I). En la fórmula (II), Cp puede ser un grupo ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo sustituido. En un aspecto, Cp puede ser un grupo ciclopentadienilo sustituido, al tiempo que, en otro aspecto, Cp puede ser un grupo indenilo sustituido.

En algunos aspectos, Cp puede no contener sustituyentes adicionales, por ejemplo, diferentes al grupo E formador de puente, analizado adicionalmente más adelante en la presente descripción. En otros aspectos, Cp puede sustituirse adicionalmente con un sustituyente, dos sustituyentes, tres sustituyentes, cuatro sustituyentes, y así sucesivamente. De estar presente, cada sustituyente en Cp puede ser independientemente H, un haluro, un grupo hidrocarbilo C₁ a C₃₆, un grupo hidrocarbilo halogenado C₁ a C₃₆, un grupo hidrocarbilo C₁ a C₃₆ o un grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₃₆. Cabe destacar

que cada sustituyente en Cp puede ser el mismo grupo sustituyente o uno diferente. Además, cada sustituyente se puede encontrar en cualquier posición en la estructura anular de ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo respectiva conforme a las reglas de valencia química. En general, cualquier sustituyente en Cp independientemente, puede ser: H o cualquier haluro, grupo hidrocarbilo C₁ a C₃₆, grupo hidrocarbilo halogenado C₁ a C₃₆, grupo hidrocarboxi C₁ a C₃₆ o grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₃₆, descrito en la presente descripción (por ejemplo, que pertenece a los sustituyentes en Cp^A y Cp^B en la fórmula (I)).

En un aspecto, por ejemplo, cada sustituyente en Cp puede ser independientemente un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₂ o un grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₁₂. En otro aspecto, cada sustituyente en Cp puede ser independientemente un grupo alquilo C₁ a C₈ o un grupo alqueno C₃ a C₈. En otro aspecto más, cada sustituyente en Cp puede ser independientemente H, Cl, CF₃, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo nonilo, un grupo decilo, un grupo etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, un grupo hexenilo, un grupo heptenilo, un grupo octenilo, un grupo nonenilo, un grupo decenilo, un grupo fenilo, un grupo toliilo, un grupo bencilo, un grupo naftilo, un grupo trimetilsililo, un grupo triisopropilsililo, un grupo trifenilsililo o un grupo alildimetilsililo.

De manera similar, R^X y R^Y en la fórmula (II) pueden ser independientemente H o cualquier haluro, el grupo hidrocarbilo C₁ a C₃₆, el grupo hidrocarbilo halogenado C₁ a C₃₆, el grupo hidrocarboxi C₁ a C₃₆ o el grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₃₆, descrito en la presente descripción (por ejemplo, que pertenece a los sustituyentes en Cp^A y Cp^B en la fórmula (I)). En un aspecto, por ejemplo, R^X y R^Y pueden ser independientemente H o un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₂. En otro aspecto, R^X y R^Y pueden ser independientemente un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₀. Aún en otro aspecto, R^X y R^Y pueden ser independientemente H, Cl, CF₃, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo (por ejemplo, t-Bu), un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo nonilo, un grupo decilo, un grupo etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, un grupo hexenilo, un grupo heptenilo, un grupo octenilo, un grupo nonenilo, un grupo decenilo, un grupo fenilo, un grupo toliilo, un grupo bencilo, un grupo naftilo, un grupo trimetilsililo, un grupo triisopropilsililo, un grupo trifenilsililo o un grupo alildimetilsililo, y similares. Todavía en otro aspecto, R^X y R^Y pueden ser independientemente un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo nonilo, un grupo decilo, un grupo etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, un grupo hexenilo, un grupo heptenilo, un grupo octenilo, un grupo nonenilo, un grupo decenilo, un grupo fenilo, un grupo toliilo o un grupo bencilo.

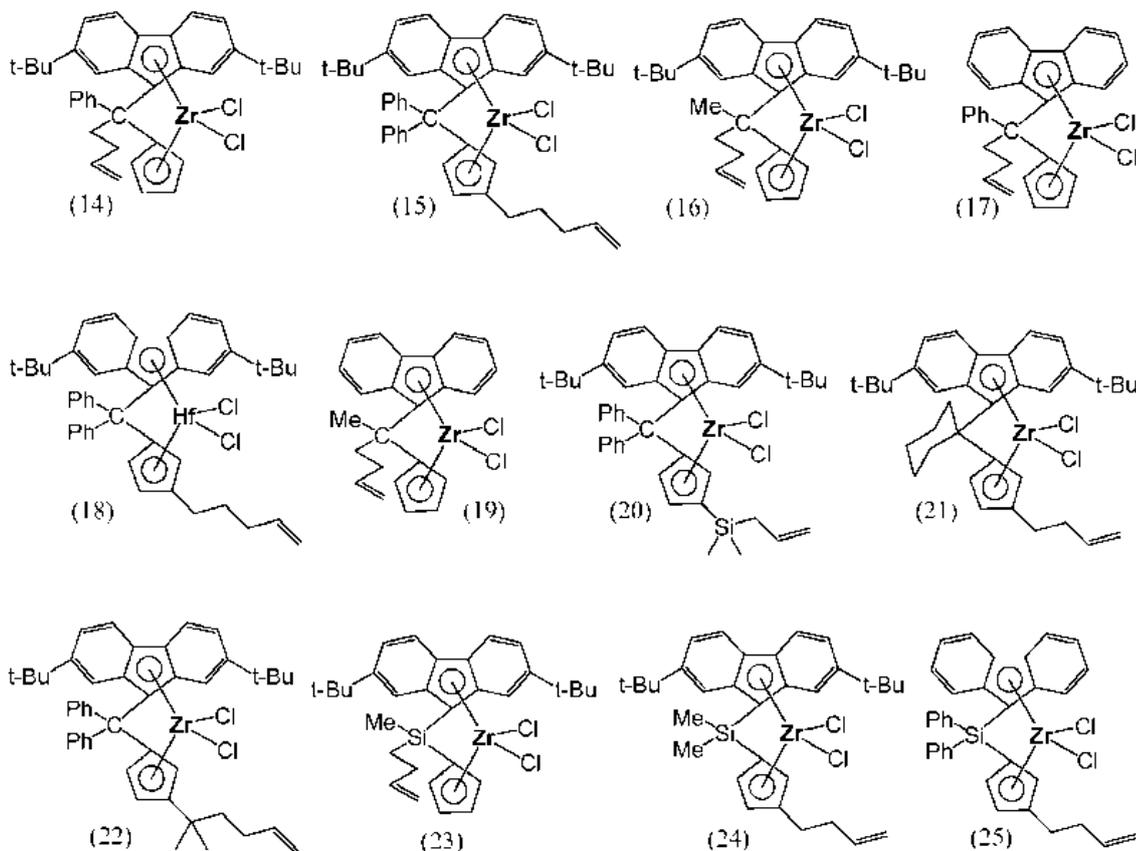
El grupo E formador de puente en la fórmula (II) puede ser (i) un grupo formador de puente que tiene la fórmula >E^AR^AR^B, en donde E^A puede ser C, Si o Ge, y R^A y R^B pueden ser independientemente H o un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₈, (ii) un grupo de enlace que tiene la fórmula -CR^CR^D-CR^ER^F-, en donde R^C, R^D, R^E y R^F pueden ser independientemente H o un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₈ o (iii) un grupo de enlace que tiene la fórmula -SiR^GR^H-E⁵R^IR^J-, en donde E⁵ puede ser C o Si, y R^G, R^H, R^I y R^J pueden ser independientemente H o un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₈.

En la primera opción, el grupo E formador de puente puede tener la fórmula >E^AR^AR^B, en donde E^A puede ser C, Si o Ge, y R^A y R^B pueden ser independientemente H o cualquier grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₈ descrito en la presente descripción. En algunos aspectos de esta invención, R^A y R^B pueden ser independientemente un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₂; alternativamente, R^A y R^B pueden ser independientemente un grupo hidrocarbilo C₁ a C₈; alternativamente, R^A y R^B pueden ser independientemente un grupo fenilo, un grupo alquilo C₁ a C₈ o un grupo alqueno C₃ a C₈; alternativamente, R^A y R^B pueden ser independientemente un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo nonilo, un grupo decilo, un grupo etenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, un grupo hexenilo, un grupo heptenilo, un grupo octenilo, un grupo nonenilo, un grupo decenilo; un grupo fenilo, un grupo ciclohexilfenilo, un grupo naftilo, un grupo toliilo, o un grupo bencilo; o alternativamente, R^A y R^B pueden ser independientemente un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo, un grupo hexenilo, un grupo fenilo, o un grupo bencilo. En estos y otros aspectos, R^A y R^B pueden ser iguales o diferentes.

En la segunda opción, el grupo E formador de puente puede tener la fórmula -CR^CR^D-CR^ER^F-, en donde R^C, R^D, R^E y R^F pueden ser independientemente H o cualquier grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₈ descrito en la presente descripción. Por ejemplo, R^C, R^D, R^E y R^F pueden ser independientemente H o un grupo metilo.

En la tercera opción, el grupo E formador de puente puede tener la fórmula -SiR^GR^H-E⁵R^IR^J-, en donde E⁵ puede ser C o Si, y R^G, R^H, R^I y R^J pueden ser independientemente H o cualquier grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₈ descrito en la presente descripción. Por ejemplo, E⁵ puede ser Si, y R^G, R^H, R^I y R^J pueden ser independientemente H o un grupo metilo.

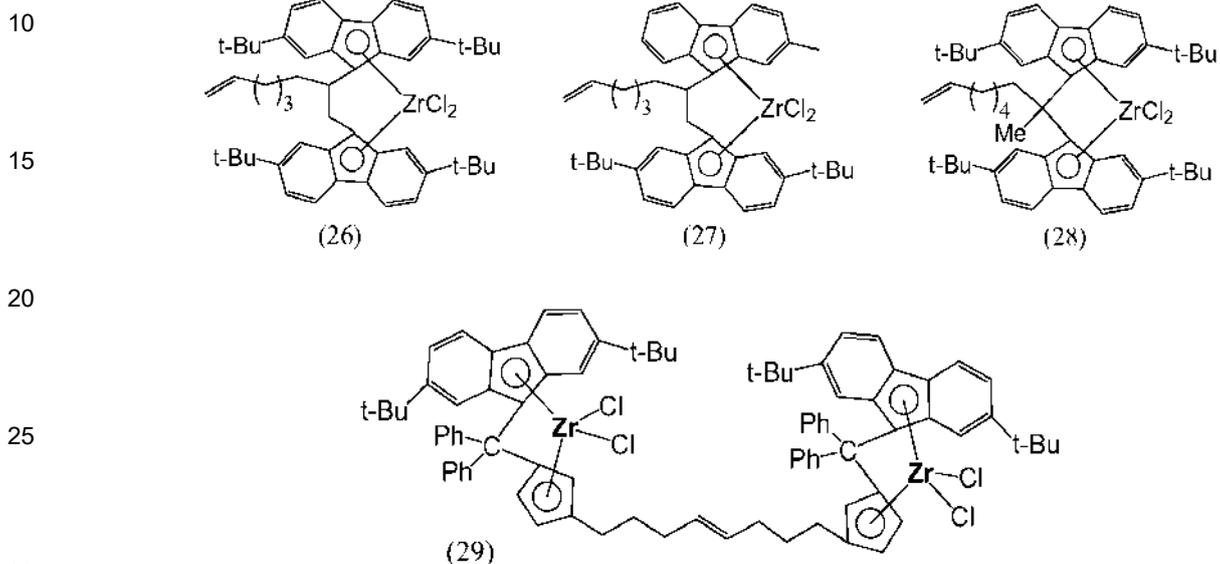
Los ejemplos ilustrativos y no limitantes de compuestos de metaloceno puenteados de la fórmula (II) y/o adecuados para su uso como componente catalítico II pueden incluir los siguientes compuestos (Me = metilo, Ph = fenilo; t-Bu = terc-butilo):



y similares, así como combinaciones de los mismos.

5

Ejemplos adicionales de compuestos de metaloceno puenteados que tienen la fórmula (II) y/o adecuados para uso como componente catalítico II pueden incluir los siguientes compuestos, pero sin limitarse a estos:



30

y similares, así como combinaciones de los mismos.

El componente catalítico II no se limita solamente a los compuestos de metaloceno puenteados tales como los descritos anteriormente. Se describen otros compuestos enlazados metaloceno adecuados en las patentes de Estados Unidos
 35 núms. 7,026,494, 7,041,617, 7,226,886, 7,312,283, 7,517,939, y 7,619,047.

De acuerdo con un aspecto de esta invención, la relación en peso del componente catalítico I al componente catalítico II en la composición catalítica puede estar en un intervalo de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:10, de aproximadamente 8:1 a aproximadamente 1:8, de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 1:5, de aproximadamente 4:1 a aproximadamente 1:4, de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 1:3, de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 1:2, de aproximadamente 1,5:1 a aproximadamente 1:1,5, de aproximadamente 1,25:1 a aproximadamente 1:1,25 o de aproximadamente 1,1:1 a aproximadamente 1:1,1.

Típicamente, el sistema catalítico a base de metaloceno doble contiene un activador. Por ejemplo, el sistema catalítico puede contener un asistente de activación, un compuesto de aluminoxano, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante y similar, o cualquier combinación de los mismos. El sistema catalítico puede contener uno o más de un activador.

En un aspecto, el sistema catalítico puede comprender un compuesto de aluminoxano, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante y similar, o una combinación de los mismos. Se describen ejemplos de tales activadores, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos núms. 3,242,099; 4,794,096; 4,808,561; 5,576,259; 5,807,938; 5,919,983, y 8,114,946. En otro aspecto, el sistema catalítico puede comprender un compuesto de aluminoxano. Aún en otro aspecto, el sistema catalítico puede comprender un compuesto organoboro u organoborato. Aún en otro aspecto, el sistema catalítico puede comprender un compuesto iónico ionizante.

En otros aspectos, el sistema catalítico puede comprender un asistente de activación, por ejemplo, un asistente de activación que comprende un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones. Se describen ejemplos de tales materiales, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos núms. 7,294,599; 7,601,665; 7,884,163; 8,309,485; y 8,623,973. Por ejemplo, el asistente de activación puede comprender alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina bromada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-zirconia fluorada, sílice-zirconia clorada, sílice-zirconia bromada, sílice-zirconia sulfatada, sílice-titania fluorada, alúmina recubierta de sílice fluorada, alúmina recubierta de sílice sulfatada, o alúmina recubierta de sílice fosfatada, y similares, así como cualquier combinación de los mismos. En algunos aspectos, el asistente de activación puede comprender un óxido sólido fluorado y/o un óxido sólido sulfatado.

La presente invención puede emplear composiciones catalíticas que contienen el componente catalítico I, el componente catalítico II, un activador (uno o más de uno), y opcionalmente, un co-catalizador. Cuando está presente, el co-catalizador puede incluir, pero no se limita a, co-catalizador de alquilo metálico u organometálico, donde el metal abarca boro, aluminio y similares. Opcionalmente, los sistemas catalíticos proporcionados en la presente descripción pueden comprender un co-catalizador, o una combinación de co-catalizadores. Por ejemplo, los compuestos de alquil boro y/o alquil aluminio frecuentemente pueden usarse como co-catalizadores en tales sistemas catalíticos. Los compuestos de boro representativos pueden incluir, pero no se limitan a, tri-n-butil borano, tripropilborano, trietilborano y similares, y esto incluye combinaciones de dos o más de estos materiales. Aunque no se limita a los mismos, los compuestos de aluminio representativos (por ejemplo, compuestos de organoaluminio) pueden incluir trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-propilaluminio, tri-n-butilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio y similares, así como cualquier combinación de los mismos.

Los polímeros de etileno (y/o resinas base) pueden producirse con el uso de cualquier proceso de polimerización de olefinas adecuado con el uso de varios tipos de reactores de polimerización, sistemas de reactores de polimerización y condiciones de reacción de polimerización. Como se usa en la presente descripción, "reactor de polimerización" incluye cualquier reactor de polimerización capaz de polimerizar (incluso de oligomerizar) monómeros y comonómeros de olefina (uno o más de un comonómero) para producir homopolímeros, copolímeros, terpolímeros y similares. Los diversos tipos de reactores de polimerización incluyen aquellos a los que pueden denominarse un reactor discontinuo, reactor de suspensión, reactor de fase gaseosa, reactor de solución, reactor a presión elevada, reactor tubular, reactor autoclave y similares o combinaciones de los mismos. Las condiciones de polimerización para los diversos tipos de reactores son bien conocidas por los expertos en la materia. Los reactores de fase gaseosa pueden comprender reactores de lecho fluidizado o reactores horizontales escalonados. Los reactores de suspensión pueden comprender bucles verticales u horizontales. Los reactores a presión elevada pueden comprender reactores tubulares o autoclaves. Los tipos de reactores pueden incluir procesos en lotes o continuos. Los procesos continuos pueden usar descarga de productos continua o intermitente. Los sistemas y procesos reactores de polimerización también pueden incluir reciclaje parcial o directo total de monómeros, comonómeros y/o diluyentes sin reaccionar.

Un sistema reactor de polimerización puede comprender un solo reactor o múltiples reactores (2 reactores, más de 2 reactores, etcétera) de igual o diferente tipo. Por ejemplo, el sistema reactor de polimerización puede comprender un reactor de suspensión, un reactor de fase gaseosa, un reactor de solución o una combinación de dos o más de estos reactores. La producción de polímeros en múltiples reactores puede incluir varias etapas en al menos dos reactores de polimerización separados interconectados mediante un dispositivo de transferencia, lo que hace posible transferir los polímeros producidos en el primer reactor de polimerización al segundo reactor. Las condiciones de polimerización deseadas en uno de los reactores pueden diferir de las condiciones de operación del(los) otro(s) reactor(es). Alternativamente, la polimerización en múltiples reactores puede incluir la transferencia manual del polímero de un reactor a reactores posteriores para la polimerización continua. Múltiples sistemas reactores pueden incluir cualquier combinación

que incluye, pero no se limita a, reactores de bucle múltiple, reactores de fase gaseosa múltiple, una combinación de reactores de fase gaseosa y de bucle, múltiples reactores a presión elevada o una combinación de reactores a presión elevada con bucle y/o fase gaseosa. Los reactores múltiples pueden operar en serie, en paralelo o ambos.

5 De acuerdo con un aspecto, el sistema reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de suspensión en bucle que comprende bucles verticales u horizontales. Cuando se produce la polimerización, se pueden alimentar de manera continua monómeros, diluyentes, catalizadores y comonómeros a un reactor en bucle. Por lo general, los procesos continuos pueden comprender la introducción continua de un monómero/comonómero, un catalizador y un diluyente en un reactor de polimerización y la eliminación continua de este reactor de una suspensión que comprende partículas de polímero y el diluyente. El efluente del reactor puede ser sometido a vaporización instantánea para eliminar el polímero sólido de los líquidos que comprenden el diluyente, monómero y/o comonómero. Es posible emplear tecnologías diversas en esta etapa de separación que incluyen, pero no se limitan a, la vaporización instantánea que puede incluir cualquier combinación de adición de calor y reducción de presión, separación mediante acción ciclónica ya sea en un separador ciclónico o hidrociclónico o mediante centrifugación.

15 Un proceso de polimerización en suspensión típico (también conocido como el proceso de formación de partículas) se describe, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos núms. 3,248,179; 4,501,885; 5,565,175; 5,575,979; 6,239,235; 6,262,191 y 6,833,415.

20 Los diluyentes adecuados usados en la polimerización en suspensión incluyen, pero no se limitan a, el monómero que se polimeriza e hidrocarburos que son líquidos bajo las condiciones de reacción. Los ejemplos de diluyentes adecuados incluyen, pero no están limitados a, hidrocarburos tales como propano, ciclohexano, isobutano, n-butano, n-pentano, isopentano, neopentano, y n-hexano. Algunas reacciones de polimerización en bucle pueden ocurrir en condiciones a granel donde no se usa diluyente. Un ejemplo es la polimerización de monómero de propileno como se describe en la patente de Estados Unidos núm. 5,455,314.

Aún de acuerdo con otro aspecto, el sistema reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de fase gaseosa (por ejemplo, un reactor de lecho fluidizado). Tales sistemas de reactores pueden emplear una corriente de reciclado continuo que contiene uno o más monómeros que se hace circular en forma continua a través de un lecho fluidizado en presencia del catalizador en condiciones de polimerización. Se puede retirar una corriente de reciclado del lecho fluidizado y reciclarlo de vuelta al reactor. Simultáneamente, se puede retirar el producto polimérico del reactor y se puede añadir un nuevo monómero o monómero fresco para reemplazar el monómero polimerizado. Dichos reactores de fase gas pueden comprender un proceso de polimerización en fase gas de varias etapas de olefinas en donde se polimerizan las olefinas en la fase gas en al menos dos zonas independientes de polimerización de fase gas 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 en fase gas se describe en las Patentes de Estados Unidos núms. 5,352,749, 4,588,790 y 5,436,304.

40 Todavía de acuerdo con otro aspecto, un reactor de polimerización puede comprender un reactor de polimerización a alta presión, por ejemplo, puede contener un reactor tubular o un reactor autoclave. Los reactores tubulares pueden tener varias zonas donde se añaden catalizadores, iniciadores o monómeros sin procesar. Una corriente gaseosa inerte puede arrastrar el monómero e introducirlo en una zona del reactor. Una corriente gaseosa puede arrastrar iniciadores, catalizadores y/o componentes catalíticos e introducirlos en otra zona del reactor. Las corrientes gaseosas pueden mezclarse para la polimerización. Se puede emplear calor y presión en forma adecuada para obtener condiciones de reacción de polimerización óptimas.

Aún de acuerdo con otro aspecto, el sistema reactor de polimerización puede comprender un reactor de polimerización en solución en donde se pone en contacto el monómero/comonómero 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, se puede poner el monómero/comonómero en contacto con el producto de la reacción catalítica en la fase de vapor en presencia o en ausencia de material líquido. La zona de polimerización puede mantenerse a temperaturas y presiones que resultarán en la formación de una solución del polímero en un medio de reacción. Se puede emplear agitación para obtener mejor control de la temperatura y para mantener uniforme las mezclas de polimerización en toda la zona de polimerización. Se utilizan medios adecuados para disipar el calor exotérmico de la polimerización.

55 El sistema reactor de polimerización puede comprender adicionalmente cualquier combinación de al menos un sistema de alimentación de materia prima, al menos un sistema de alimentación de catalizadores o componentes catalíticos, y/o al menos un sistema de recuperación de polímeros. Los sistemas reactores adecuados pueden comprender adicionalmente sistemas de purificación de materia prima, almacenamiento y preparación de catalizadores, extrusión, enfriamiento del reactor, recuperación de polímeros, fraccionamiento, reciclado, almacenamiento, carga, análisis de laboratorio y control de procesos. Dependiendo de las propiedades deseadas del polímero olefinico, puede añadirse hidrógeno al reactor de polimerización según sea necesario (por ejemplo, de forma continua, pulsada, etcétera).

65 Las condiciones de polimerización que se controlan para determinar la eficiencia y proporcionar al polímero las propiedades deseadas pueden incluir temperatura, presión y las concentraciones de varios reactivos. La temperatura de polimerización puede afectar a la productividad catalítica, al peso molecular del polímero y a la distribución de peso

- molecular. Pueden mantenerse diversas condiciones de polimerización sustancialmente constantes, por ejemplo, para la producción de un grado particular de polímero de etileno. De acuerdo con la ecuación de la energía libre de Gibbs, cualquier temperatura por debajo de la temperatura de despolimerización puede ser una temperatura de polimerización adecuada. Típicamente, esto incluye de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 280 °C, por ejemplo, o de
- 5 aproximadamente 60 °C a aproximadamente 120 °C, dependiendo del tipo de reactor de polimerización. En algunos sistemas reactores, la temperatura de polimerización generalmente puede encontrarse dentro de un intervalo de aproximadamente 70 °C a aproximadamente 90 °C, o de aproximadamente 75 °C a aproximadamente 85 °C.
- Las presiones adecuadas también variarán de acuerdo con el tipo de reactor y de polimerización. La presión para las
- 10 polimerizaciones en fase líquida en un reactor de bucle es menor que 6895 kPa (1000 psig). La presión para la polimerización en fase gaseosa puede estar en el intervalo de 1379 kPa (200) a 3447 kPa (500 psig). La polimerización a alta presión en reactores tubulares o de autoclave se opera de aproximadamente 137 895 kPa (20 000) a aproximadamente 517 107 kPa (75 000 psig). Los reactores de polimerización también pueden operar en una región supercrítica que se produce generalmente a mayores temperaturas y presiones. La operación por encima del punto crítico
- 15 de un diagrama de presión/temperatura (fase supercrítica) puede ofrecer ventajas.

Ejemplos

- La invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, que no se deben interpretar de forma alguna
- 20 como limitaciones al alcance de esta invención.

- Se determinó el índice de fusión (MI, g/10 min) de acuerdo con la norma ASTM D1238 a 190 °C con un peso de 2160
- gramos, y el índice de fusión de alta carga (HLMI, g/10 min) se determinó de acuerdo con la norma ASTM D1238 a 190
- 25 °C con un peso de 21 600 gramos. La densidad del polímero se determinó en gramos por centímetros cúbicos (g/cm³) en una muestra moldeada por compresión, enfriada a aproximadamente 15 °C por hora y acondicionada durante aproximadamente 40 horas a temperatura ambiente de acuerdo con las normas ASTM D1505 y ASTM D4703. La ESCR se determinó de acuerdo con la norma ASTM D1693, condición B, con igepal al 10 % o igepal al 100 %.

- Los pesos moleculares y las distribuciones de pesos moleculares se obtuvieron con el uso de un sistema PL-GPC 220
- 30 (Polymer Labs, an Agilent Company) equipado con un detector IR4 (Polymer Char, España) y tres columnas Styragel HMW-6E GPC (Waters, MA) que operan a 145 °C. El caudal de la fase móvil de 1,2,4-triclorobenceno (TCB) que contiene 0,5 g/L de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol (BHT) se fijó a 1 mL/min y las concentraciones de disolución de polímero estuvieron en el intervalo de 1,0 mg/mL a 1,5 mg/mL, dependiendo del peso molecular. La preparación de muestras fue llevada a
- 35 cabo a 150 °C en principio durante 4 horas con agitación leve y ocasional antes de que las disoluciones se transfirieran a viales de muestra para su inyección. Se usó un volumen de inyección de aproximadamente 200 µL. Se usó el método de calibración integral para deducir los pesos moleculares y distribuciones de peso molecular con el uso de una resina de polietileno HDPE de Chevron Phillips Chemical Company, MARLEX® BHB5003, como estándar amplio. Se predeterminó la tabla integral del estándar amplio en un experimento separado con SEC-MALS. Mn es el peso molecular promedio en número, Mw es el peso molecular promedio en peso, Mz es el peso molecular promedio en z, Mv es el peso molecular
- 40 promedio en viscosidad y Mp es el peso molecular máximo (ubicación, en peso molecular, del punto más alto de cada componente de la curva de distribución de peso molecular).

- Las caracterizaciones reológicas de fusión se realizaron de la siguiente manera. Las mediciones de cizallamiento
- oscilatorio a tensión pequeña (10 %) se realizaron en un reómetro ARES de Rheometrics Scientific, Inc. con el uso de
- 45 geometría de placa paralela. Todas las pruebas reológicas se realizaron a 190 °C. La viscosidad compleja $|\eta^*|$ con respecto a los datos de frecuencia (ω) se ajustaron después el modelo empírico modificado de tres parámetros Carreau-Yasuda (CY) para obtener la viscosidad de cizallamiento cero - η_0 , el tiempo de relajación de la viscosidad característico - τ_η y el parámetro de amplitud - a . El modelo empírico simplificado de Carreau-Yasuda (CY) es el siguiente.

50

$$|\eta^*(\omega)| = \frac{\eta_0}{[1 + (\tau_\eta \omega)^a]^{(1-n)/a}}$$

- 55 en donde: $|\eta^*(\omega)|$ = magnitud de la viscosidad de cizallamiento compleja;

η_0 = viscosidad de cizallamiento cero;

- 60 τ_η = tiempo de relajación de la viscosidad (Tau(η));

a = parámetro de "amplitud" (parámetro CY-a);

n = fija la pendiente de la ley de potencia final, fijada en 2/11; y

65

ω = frecuencia angular de deformación por cizallamiento oscilatorio.

Los detalles de la importancia e interpretación del modelo CY y parámetros derivados pueden encontrarse en: C. A. Hieber y H. H. Chiang, Rheol. Acta, 28, 321 (1989); C. A. Hieber y H. H. Chiang, Polym. Eng. Sci., 32, 931 (1992); y R. B. Bird, R.C. Armstrong y O. Hassager, Dynamics of Polymeric Liquids, Volumen 1, Fluid Mechanics, 2da edición, John Wiley & Sons (1987).

Se usó un ajuste de fluencia para extender el intervalo de baja frecuencia de caracterización reológica a 10^{-4} segundos⁻¹. En la prueba de fluencia, se aplicó un esfuerzo cortante constante σ_0 a la muestra y se registró la deformación por cizallamiento y en función del tiempo de fluencia t . Aunque los datos dependientes del tiempo generados por las pruebas de fluencia y recuperación de fluencia se ven diferentes de los datos dependientes de la frecuencia medidos en la prueba de barrido de frecuencia dinámica, siempre que las mediciones se realicen en el régimen viscoelástico lineal, estos dos conjuntos de datos experimentales contienen misma información reológica, de modo que los datos de cumplimiento de fluencia dependientes del tiempo pueden transformarse en datos dinámicos dependientes de la frecuencia y, por lo tanto, la medición de fluencia a largo plazo puede complementar los datos de baja frecuencia de la medición de barrido de frecuencia dinámica.

El modelo de Voigt generalizado se usó para modelar el cumplimiento de fluencia dependiente del tiempo $J(t) = \gamma(t)/\sigma_0$ en términos de un espectro discreto J_k de tiempos de retraso y viscosidad de velocidad de cizallamiento cero η_0 .

$$J(t) = \sum_{k=1}^N J_k \left(1 - e^{-t/\tau_k}\right) + \frac{t}{\eta_0}$$

Si el espectro de retraso discreto describe con precisión los datos de cumplimiento, la teoría de la viscoelasticidad lineal permite una descripción cuantitativa de otros tipos de datos experimentales, por ejemplo, el almacenamiento y el cumplimiento de pérdidas calculados como

$$J'(\omega) = \sum_{k=1}^N J_k \frac{1}{1 + \omega^2 \tau_k^2}, \quad J''(\omega) = \frac{1}{\omega \eta_0} + \sum_{k=1}^N J_k \frac{\omega \tau_k}{1 + \omega^2 \tau_k^2}.$$

A partir de la relación entre el módulo complejo y el cumplimiento complejo, el módulo de almacenamiento y pérdida de datos de barrido de frecuencia dinámica se puede obtener como

$$G'(\omega) = \frac{J'(\omega)}{[J'(\omega)]^2 + [J''(\omega)]^2}, \quad G''(\omega) = \frac{J''(\omega)}{[J'(\omega)]^2 + [J''(\omega)]^2}.$$

Como un enfoque numérico simple para obtener el espectro discreto de tiempos de retraso, la herramienta Microsoft Excel Solver se puede utilizar minimizando la siguiente función objetivo O .

$$O = \sum_{i=1}^N \frac{[J_{\text{exp}}(t_i) - J_{\text{modelo}}(t_i)]^2}{[J_{\text{exp}}(t_i)]^2}.$$

Para una conversión confiable de los datos de fluencia dependientes del tiempo en datos dinámicos dependientes de la frecuencia, el intervalo de frecuencia debe estar limitado por el tiempo de prueba de la medición de fluencia. Si es posible obtener datos experimentales precisos sobre todo el intervalo de tiempo de fluencia hasta que el cumplimiento de fluencia alcance el estado estable, también se puede calcular la función exacta de los espectros de retraso en todo el intervalo de escala de tiempo. Sin embargo, frecuentemente no es práctico obtener tales datos para polímeros de alto peso molecular, que tienen tiempos de relajación muy largos. Los datos de fluencia solo contienen información dentro de un intervalo de tiempo limitado, de modo que el intervalo de frecuencia está limitado por el tiempo de duración t_N de la prueba de fluencia, es decir, la información válida para las frecuencias está en el intervalo de $\omega > t_N^{-1}$ y los datos extrapolados fuera de este intervalo de frecuencia pueden verse influenciados por los artefactos de los accesorios.

Para las mediciones reológicas que implican un ajuste de fluencia, las muestras de polímero se moldearon por compresión

a 182 °C durante un total de 3 min. Las muestras se dejaron fundir a una presión relativamente baja durante 1 minuto y después se sometieron a una alta presión de moldeo durante 2 minutos adicionales. Las muestras moldeadas se enfriaron a continuación en una prensa a temperatura ambiente, y después se sacaron discos de 25,4 mm de diámetro de las losas moldeadas para la medición en el reómetro giratorio. Las mediciones se realizaron en placas paralelas de 25 mm de diámetro a 190 °C con el uso de un reómetro de tensión controlada equipado con un sistema de soporte de aire (Physica MCR-500, Anton Paar). La cámara de prueba del reómetro se purgó con nitrógeno para minimizar la degradación oxidativa. Después del equilibrio térmico, las muestras se exprimieron entre las placas hasta un grosor de 1,6 mm, y el exceso se recortó. Transcurrieron un total de 8 minutos entre el momento en que se insertó la muestra y el momento en que se inició la prueba. Para la medición de barrido de frecuencia dinámica, se aplicó un cizallamiento oscilatorio de tensión pequeña (1~10 %) en el régimen viscoelástico lineal a frecuencias angulares de 0,0316 a 316 seg^{-1} . La prueba de fluencia se realizó durante 10 200 segundos (170 min) para limitar el tiempo de prueba general en 4 horas, ya que el rendimiento de la muestra y la estabilidad térmica eran preocupaciones. Al convertir los datos de fluencia dependientes del tiempo en datos dinámicos dependientes de la frecuencia, el intervalo de baja frecuencia se extendió hasta 10^{-4} rad/seg, dos órdenes de magnitud más bajos que el intervalo de frecuencia de la prueba dinámica. Los datos complejos de viscosidad ((η^*)) con respecto a la frecuencia (ω) se ajustaron mediante el modelo Carreau-Yasuda.

Una de las principales preocupaciones al realizar la prueba de fluencia, y de hecho cualquier medición a largo plazo, fue que la muestra no cambia de manera apreciable durante la medición, lo que puede tomar varias horas en realizarse. Si una muestra de polímero se calienta durante un período prolongado sin una estabilización térmica adecuada (por ejemplo, Antioxidantes), pueden producirse cambios en el polímero que pueden tener un efecto significativo sobre el comportamiento reológico del polímero y su caracterización. Los polímeros probados deben tener estabilidad térmica durante al menos 4-5 horas a 190 °C bajo nitrógeno; por ejemplo, se encontró que polímeros de etileno que contienen al menos 0,4 % en peso de antioxidantes son lo suficientemente estables como para obtener datos válidos de ajuste de fluencia.

Para la medición reológica en las placas paralelas, la muestra se extrujo entre las placas hasta un espesor de 1,6 mm, y después se recortó el exceso. Cuando la muestra se recortó con grandes fuerzas en una dirección, se generó algo de tensión residual para hacer que la tensión se desviara. Por lo tanto, debe evitarse la prueba de fluencia justo después del recorte de la muestra, ya que el estrés residual puede afectar la medición de fluencia posterior, particularmente para las resinas altamente viscoelásticas que tienen largos tiempos de relajación. Si el esfuerzo aplicado de la prueba de fluencia no es lo suficientemente grande, la deformación resultante puede ser tan pequeña que los resultados de la fluencia pueden verse influenciados por el artefacto de la deriva de deformación. Para minimizar este efecto, las muestras se recortaron lo más suavemente posible, y la prueba de fluencia se realizó después de 2000 segundos de tiempo de espera, para permitir la relajación de cualquier estrés residual.

La magnitud apropiada de la tensión aplicada σ_0 es importante para obtener datos confiables de fluencia. El esfuerzo σ_0 debe ser lo suficientemente pequeño como para que la deformación permanezca dentro del régimen viscoelástico lineal, y debe ser lo suficientemente grande como para que la señal de deformación sea lo suficientemente fuerte como para proporcionar una resolución satisfactoria de los datos para una buena precisión. Aunque no se limita a esto, una tensión aplicada adecuada fue igual al módulo complejo $|G^*|$ a una frecuencia de 0,01 rad/seg multiplicada por 0,04.

Las ramificaciones de cadena larga (LCB) por 1000 átomos de carbono totales se pueden calcular con el uso del método de Janzen y Colby (J. Mol. Struct., 485/486, 569-584 (1999)), a partir de valores de viscosidad de cizallamiento cero, η_0 (determinados a partir del modelo Carreau-Yasuda), y los valores medidos de M_w obtenidos con el uso de un detector de dispersión de luz multiángulo Dawn EOS (Wyatt). Véase también la patente de Estados Unidos núm. 8,114,946; J. Phys. Chem. 1980, 84, 649; y Y. Yu, D. C. Rohlifing, G. R Hawley, y P. J. DesLauriers, Polymer Preprint, 44, 49-50 (2003).

El contenido de ramificaciones de cadena corta (SCB) y la distribución de ramificación de cadena corta (SCBD) en la distribución de peso molecular se determinaron a través de un sistema GPC con detección IR5 (IR5-GPC), en donde el sistema GPC era un sistema PL220 GPC/SEC (Polymer Labs, una empresa de Agilent) equipado con tres columnas HMW-6E Styragel (Waters, MA) para la separación de polímeros. Un detector IR5 MCT de refrigeración termoeléctrica (IR5) (Polymer Char, España) se conectó a las columnas GPC a través de una línea de termotransferencia. Se obtuvieron datos cromatográficos a partir de dos puertos de salida del detector IR5. En primer lugar, la señal analógica se traslada de un puerto de salida analógica a un digitalizador antes de conectarse al ordenador "A" para las determinaciones de peso molecular a través del software Cirrus (Polymer Labs, actualmente una empresa de Agilent) y el método de calibración integral con el uso de una resina BHB5003 MWD HDPE Marlex™ amplia (Chevron Phillips Chemical) como el estándar de peso molecular amplio. Por otro lado, las señales digitales se trasladan a través de un cable USB directamente al ordenador "B" en donde se recopilan mediante un software de recopilación de datos LabView proporcionado por Polymer Char. Las condiciones cromatográficas se fijaron de la siguiente manera: temperatura de horno de columna de 145 °C; caudal de 1 mL/min; volumen de inyección de 0,4 mL; y concentración de polímeros de aproximadamente 2 mg/mL, dependiendo del peso molecular de la muestra. Las temperaturas para la célula de muestra tanto de la línea de termotransferencia como del detector IR5 se fijaron en 150 °C, mientras que la temperatura de los elementos electrónicos del detector IR5 se fijó en 60 °C. Se determinó el contenido de ramificaciones de cadena corta a través de un método interno con el uso de la relación de intensidad de CH_3 (I_{CH_3}) con respecto a CH_2 (I_{CH_2}) acoplado con una curva de calibración. La curva de calibración fue un gráfico del contenido de la SCB (X_{SCB}) en función de la relación de intensidad de $I_{\text{CH}_3}/I_{\text{CH}_2}$. PARA OBTENER una curva de calibración, se usó un grupo de resinas de polietileno (no menos de 5) de nivel

de SCB en el intervalo de cero a alrededor de 32 SCB/1000 carbonos totales (estándares de SCB). Todos estos estándares de SCB tienen niveles de SCB conocidos y perfiles de SCBD planos determinados de manera previa por separado por RMN y el fraccionamiento con gradiente de disolvente acoplado con métodos de RMN (SGF-RMN). Con el uso de curvas de calibración de SCB así establecidas, se obtuvieron perfiles de distribución de ramificación de cadena corta por la distribución de peso molecular para resinas fraccionadas mediante el sistema IR5-GPC en exactamente las mismas condiciones cromatográficas que para estos estándares de SCB. Una correspondencia entre la relación de intensidad y el volumen de elución se convirtió en la distribución de SCB en función de la MWD con el uso de una curva de calibración de SCB predeterminada (es decir, relación de intensidad de I_{CH_3}/I_{CH_2} con respecto al contenido de SCB) y la curva de calibración de MW (es decir, peso molecular con respecto al tiempo de elución) para convertir la relación de intensidad de I_{CH_3}/I_{CH_2} y el tiempo de elución en contenido de SCB y el peso molecular, respectivamente.

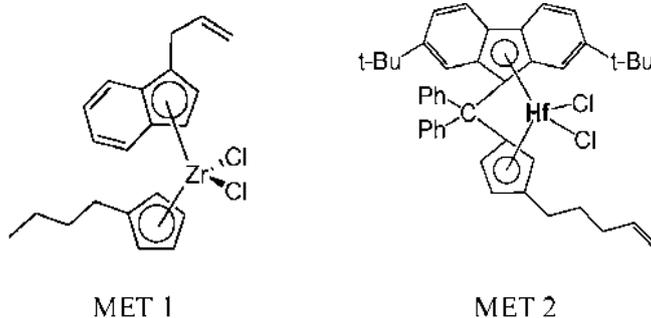
Se produjeron contenedores moldeados por soplado de 3,8 litros (1 galón) en condiciones adecuadas en una máquina de moldeo por soplado alternativo Uniloy. El párison se extruyó con el uso de un troquel divergente de 63,5 mm (2,5") y después se sopló en un molde para producir los envases de 3,8 litros (1 galón) que pesaban aproximadamente 105 g.

Se preparó alúmina revestida con sílice fluorada usada en los Ejemplos 2-7 de la siguiente manera. La alúmina, de W. R. Grace Company, se calcinó en primer lugar en aire seco a aproximadamente 600 °C durante aproximadamente 6 horas, se enfrió a temperatura ambiente y después se puso en contacto con tetraetilortosilicato en isopropanol para igualar el 25 % en peso de SiO_2 . Después del secado, la alúmina recubierta con sílice se calcinó a 600 °C durante 3 horas. La alúmina recubierta con sílice fluorada (7 % en peso de F) se preparó al impregnar la alúmina recubierta con sílice calcinada con una solución de bifluoruro de amonio en metanol, secado y después calcinado durante 3 horas a 600 °C en aire seco. Después, se recolectó la alúmina recubierta con sílice fluorada y se almacenó en nitrógeno seco, y se utilizó sin exposición a la atmósfera.

Las polimerizaciones de la planta piloto se llevaron a cabo en un reactor de bucle de suspensión de 114 litros (30 galones) a una velocidad de producción de aproximadamente 13,6 kg (30 libras) de polímero por hora. Las operaciones de polimerización se llevaron a cabo en condiciones de proceso en forma de partículas continuas en un reactor de circuito cerrado (también denominado proceso en suspensión) poniendo en contacto soluciones de metaloceno separadas, una solución de organoaluminio (triisobutilaluminio, TIBA) y un asistente de activación (alúmina recubierta de sílice fluorada) en una autoclave agitada de 1 L (tiempo de residencia de 30 min) con salida al reactor de circuito cerrado.

El etileno usado fue etileno de grado de polimerización que se purificó a través de una columna de AZ 300 (activada a 149-260 °C (300-500 °F) en nitrógeno). El 1-hexeno era 1-hexeno de grado de polimerización (obtenido de Chevron Phillips Chemical Company) que se purificó mediante purga de nitrógeno y almacenamiento sobre AZ 300 activado a 149-260 °C (300-500 °F) en nitrógeno. Se usó isobutano líquido como diluyente.

En la tabla siguiente se proporcionan ciertas condiciones de polimerización para los Ejemplos 2-7 (% en moles de etileno y ppm en peso de triisobutilaluminio (TIBA) se basan en diluyente de isobutano). Las condiciones de polimerización también incluyeron una presión del reactor de 4068 kPa (590 psig), una temperatura de polimerización de 90 °C, una velocidad de alimentación de 15 kg/h (33,1 lb/hr) de etileno y 2,8-3,2 ppm en total de MET 1 y MET 2 (basado en el peso del diluyente de isobutano). Las estructuras para MET 1 y MET 2, usadas en los Ejemplos 2-7, se muestran a continuación:



Ejemplo	1-Hexeno	H ₂	Relación en peso	C ₂ H ₄	TIBA
	(lb/hr)	(lb/hr)	MET 1/MET 2	mol %	ppm
2	0,24	0,0035	0,85	12,33	85,4
3	0,20	0,0038	0,81	11,33	106,5
4	0,21	0,0037	0,83	11,76	84,8
5	0,20	0,0037	0,78	12,43	112,8
6	0,21	0,0037	0,79	12,04	113,0
7	0,13	0,0037	0,77	12,25	130,4

Ejemplos 1-7

El ejemplo 1 era una resina de HDPE monomodal amplia, con una densidad nominal de 0,35 ml y 0,955, producida con el uso de un sistema catalítico a base de cromo (Chevron-Phillips Chemical Company LP). La **Tabla I** y la **Tabla II** resumen las características de peso molecular, índice de fusión, densidad y ESCR (igepal al 100 %) de los Ejemplos 1-7, y la **Figura 1** ilustra las distribuciones bimodales de peso molecular (cantidad de polímero con respecto al logaritmo de peso molecular) de los polímeros de los Ejemplos 2-7 con respecto a la del Ejemplo 1. Los polímeros de los Ejemplos 2-7 tenían valores de Mz que variaban de aproximadamente 1 500 000 a 2 000 000 g/mol, valores de Mw que variaban de aproximadamente 180 000 a aproximadamente 270 000 g/mol, valores de Mn que variaban de aproximadamente 20 000 a aproximadamente 24 000 g/mol, valores de Mw/Mn que varía de aproximadamente 8,5 a aproximadamente 12, y valores de Mz/Mw que varían de aproximadamente 7 a aproximadamente 9. En contraste, el polímero del Ejemplo 1 tenía valores más bajos de Mz, Mw, Mn, Mw/Mn y Mz/Mw. Los polímeros de los Ejemplos 2-7 tenían densidades que variaban de aproximadamente 0,96 a 0,961 g/cm³ y MI que variaban de aproximadamente 0,2 a 1 g/10 min; el polímero del Ejemplo 1 tenía un índice de fusión similar pero una densidad significativamente menor (0,955). Sin embargo, inesperadamente, las propiedades de ESCR (igepal al 100 %) de los Ejemplos 2-7 fueron muy superiores a las del Ejemplo 1; por ejemplo, las características de ESCR de los Ejemplos 3-7 fue al menos 50 veces mejor. Por lo tanto, los polímeros descritos en la presente descripción pueden proporcionar ESCR y/o MI mejorados a una densidad equivalente (o superior), en comparación con las resinas a base de cromo.

La prueba de impacto de caída se realizó en recipientes de 3,8 litros (1 galón) que se moldearon por soplado a partir de los polímeros de los Ejemplos 1-7, generalmente de acuerdo con ASTM D2463. Los envases moldeados por soplado producidos a partir del polímero del Ejemplo 1 pasaron la prueba de impacto de caída a una altura de 3,8 m (12,5 pies). Sorprendentemente, incluso con una densidad significativamente mayor, los envases moldeados por soplado producidos a partir de los polímeros de los Ejemplos 2 y 7 también pasaron la prueba de impacto de caída a una altura de 3,8 m (12,5 pies). Además, los envases moldeados por soplado producidos a partir de los polímeros de los Ejemplos 3, 4 y 6 fueron casi tan resistentes al impacto, sobreviviendo a la prueba de impacto de caída a una altura de 3,5 m (11,5 pies). Los envases moldeados por soplado producidos a partir del polímero del Ejemplo 5 pasaron la prueba de impacto de caída a una altura de 3,14 m (10,3 pies).

Como se muestra en las **Figuras 2-3**, ciertos polímeros descritos en la presente descripción tenían una distribución inversa de comonomero (por ejemplo, relativamente más ramificaciones de cadena corta (SCB) en los pesos moleculares más altos; supone 2 extremos de la cadena de metilo (CE)), en contraste con la distribución estándar de comonomero esperada de un sistema catalítico a base de cromo. Por ejemplo, en las **Figuras 2-3**, el número de SCB por 1000 átomos de carbono (TC) totales del polímero en Mw (o Mz) es mayor que en Mn para los polímeros de los Ejemplos 2 y 7.

Las **Figuras 4-5** ilustran las propiedades reológicas a 190 °C para los polímeros de los Ejemplos 1-7 (y 7A-7D), y la **Tabla III** y la **Tabla IV** resumen ciertas características reológicas de estos polímeros. Sorprendentemente, la **Figura 4** demuestra que los polímeros a base de metaloceno (Ejemplos 2-7) se produjeron con una procesabilidad aproximadamente equivalente a la de un polímero a base de cromo (Ejemplo 1).

La resina polimérica del Ejemplo 7A se preparó mezclando primero en seco la resina base polimérica del Ejemplo 7 con 1000 ppm en peso (ppmw) de un lote maestro que contiene una resina portadora de polietileno y 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano. Basado en el porcentaje en peso de los dos grupos 0-0 en el compuesto y la carga en concentrado, la carga de 1000 ppmw peso de la mezcla madre en la resina base equivalía a aproximadamente 50 ppmw de grupos de peróxido, en base al peso de la resina base. La mezcla de la resina base y el lote maestro de peróxido se combinó con el uso de un sistema de extrusión de doble rosca, y después se granuló para formar el copolímero de etileno/1-hexeno del Ejemplo 7A. La composición se realizó en una extrusora de doble rosca ZSK-30 de laboratorio con el uso de purga de nitrógeno en el puerto de alimentación de la extrusora. Se usó una placa de matriz de 2 orificios para la granulación. La temperatura de fusión fue de aproximadamente 252 °C (485 °F). Los polímeros de los Ejemplos 7B, 1C y 7D se prepararon como se describe para el Ejemplo 7A, excepto que la carga de concentrado de peróxido fue de 2000 ppmw, 3000 ppmw y 4000 ppmw, respectivamente (100 ppmw, 150 ppmw y 200 ppmw, respectivamente, de grupos de peróxido basados en el peso de la resina base).

La **Tabla III** y la **Figura 5** demuestran que la adición de peróxido generalmente aumentó la viscosidad de cizallamiento cero y el tiempo de relajación, pero disminuyó el parámetro CY-a. La adición de peróxido también disminuyó la ESCR, pero el comportamiento de los polímeros de los Ejemplos 7A-7D fue, inesperadamente, aún muy superior al del Ejemplo 1. Por lo tanto, la resistencia a la fusión, que puede ser importante en el moldeo por soplado y otras aplicaciones, se puede aumentar con la adición de peróxido, mientras se mantiene un comportamiento aceptable de la ESCR.

Como se describe en la presente descripción, los solicitantes determinaron que la expansión en la matriz de un polímero de etileno se correlaciona con el parámetro de pendiente reológica, es decir, la pendiente de un gráfico de la viscosidad (Pa-seg) frente a la velocidad de cizallamiento (seg⁻¹) a 100 segundos⁻¹ para el polímero de etileno a 190 °C. En general, cuanto mayor es el parámetro de la pendiente reológica, mayor es la expansión en la matriz. La **Tabla IV** demuestra que los polímeros de los Ejemplos 7 y 7A-7D tenían parámetros de pendiente reológicas que eran comparables a los del Ejemplo 1 y, por lo tanto, se esperaba que se expandieran en las matrices durante el procesamiento, por ejemplo, el

moldeo por soplado. La adición de peróxido típicamente disminuyó el parámetro de pendiente reológica. Los polímeros de los Ejemplos 2-6 tenían parámetros de pendiente reológica en el intervalo de 0,45-0,57. Los parámetros reológicos en la **Tabla III** y la **Tabla IV** se determinaron a 190 °C con el uso del modelo empírico Carreau-Yasuda (CY) con ajuste de fluencia, como se describe en la presente descripción, con la excepción del Ejemplo 1, donde los parámetros se determinaron sin ajuste de fluencia.

La **Tabla V** resume las propiedades del componente de menor peso molecular (LMW) y el componente de mayor peso molecular (HMW) de los polímeros de los Ejemplos 2-7. Las propiedades respectivas de los componentes LMW y HMW se determinaron desconvolucionando la distribución de peso molecular (véase, por ejemplo, la **Figura 1**) de cada polímero. Las cantidades relativas de los componentes LMW y HMW (porcentajes en peso) en el polímero, y Mp del componente LMW y Mp del componente HMW, se determinaron con el uso de un programa de software comercial (Systat Software, Inc., Peak Fit™ v. 4.05). Los otros parámetros de peso molecular para los componentes LMW y HMW (por ejemplo, Mn, Mw, Mz, etcétera, de cada componente) se determinaron con el uso de los datos desconvolucionados del programa Peak Fit™ y aplicando una función matemática de distribución Schulz-Flory y un ajuste de pico gaussiano, como se describe generalmente en la patente de Estados Unidos núm. 7,300,983. El peso en % del componente de mayor peso molecular varió de aproximadamente 9 a 16 % en peso, Mp del componente de mayor peso molecular varió de aproximadamente 700 000 a aproximadamente 1 000 000 g/mol, y Mp del componente de menor peso molecular varió de aproximadamente 55 000 a aproximadamente 61 000 g/mol.

Tabla I. Ejemplos 1-7 - Caracterización del peso molecular

Número del ejemplo	Mn (kg/mol)	Mw (kg/mol)	Mz (kg/mol)	Mw/Mn	Mz/Mw
1	18,4	152	1042	8,3	6,8
2	20,8	186	1567	8,9	8,4
3	22,0	198	1626	9,0	8,2
4	22,4	189	1594	8,5	8,4
5	22,8	242	1854	10,6	7,6
6	22,8	223	1736	9,8	7,8
7	22,0	267	1986	12,0	7,4

Tabla II. Ejemplos 1-7: Características de MI, HLMI, densidad y ESCR (100 %)

Número del ejemplo	MI (g/10 min)	HLMI (g/10 min)	HLMI/MI	Densidad (g/cc)	ESCR - B (100 %, hora)
1	0,35	35	100	0,955	35
2	1,04	64	62	0,9600	409
3	0,62	62	100	0,9608	>2000
4	0,82	75	91	0,9607	>2000
5	0,34	38	112	0,9600	>2000
6	0,42	44	105	0,9601	>2000
7	0,23	29	126	0,9603	>2000

Tabla III. Ejemplos 1-7 - ESCR (10 %) y propiedades reológicas a 190 °C

Número del ejemplo	Viscosidad de cizallamiento cero (Pa-seg)	Tiempo de relajación (seg)	Parámetros CY-a de amplitud reológica	Cantidad de peróxido (ppm)	Condición ESCR B (10 %, hora)
1*	1,37E+06	2,47E+00	0,1279	0	
2*	4,92E+05			0	
3*	4,20E+05			0	
4*	3,73E+05			0	
5*	7,13E+05			0	
6*	5,84E+05			0	
7*	8,03E+05	1,52E+01	0,2437	0	414
7A	3,76E+06	4,98E+01	0,1681	50	424
7B	5,19E+07	6,29E+02	0,1209	100	266
7C	5,38E+09	5,86E+04	0,0813	150	227
7D	9,85E+11	7,61E+06	0,0584	200	223

Tabla IV. Ejemplos 1 y 7 - Parámetros de pendiente reológica a 190 °C

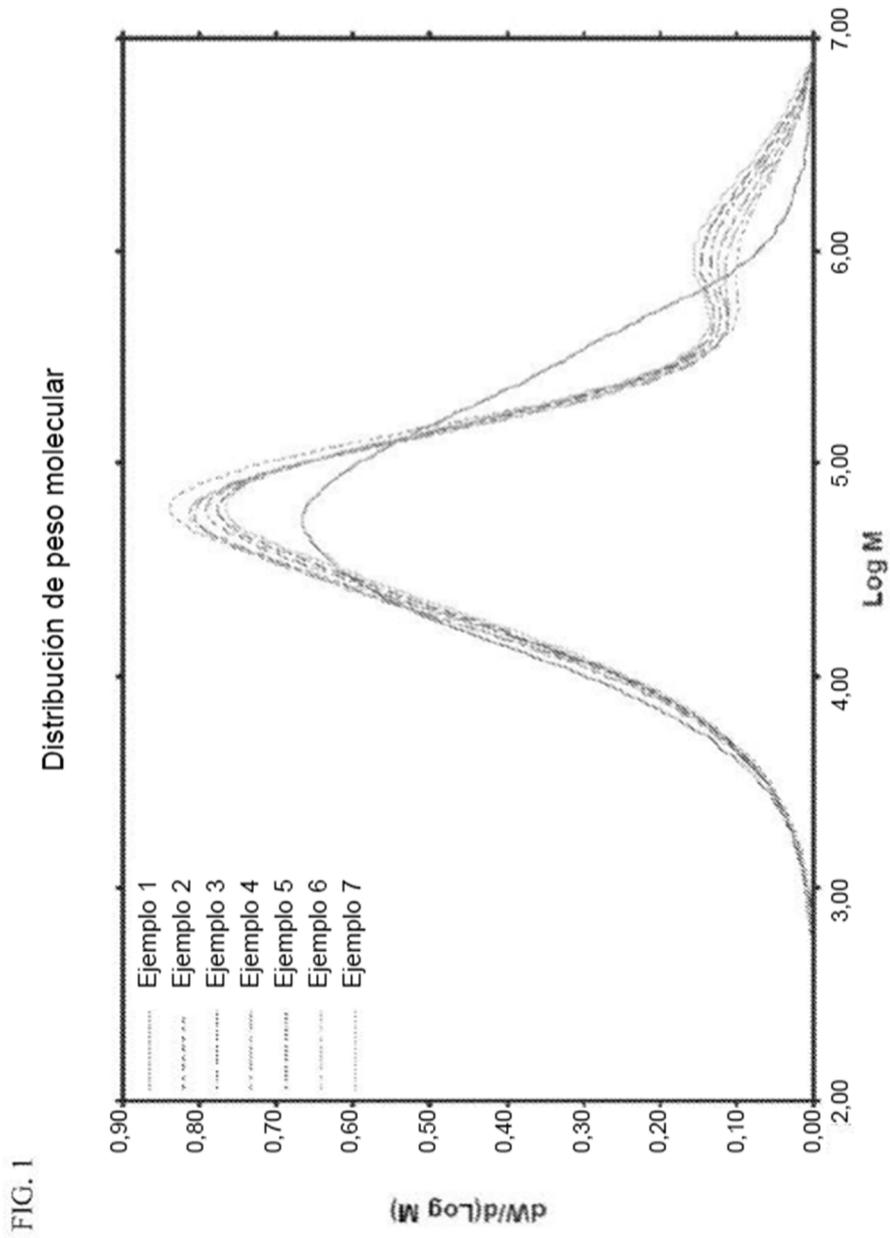
Número del ejemplo	Parámetro de pendiente reológica @ 100 seg ⁻¹
1	0,4455
7	0,4659
7A	0,4592
7B	0,4509
7C	0,4456
7D	0,4428
* = ejemplos de referencia	

Tabla V. Propiedades de componentes de menor peso molecular y de mayor peso molecular de los ejemplos 2-7 (kg/mol)

Ejemplo	Propiedades del componente de menor peso molecular							Propiedades del componente de mayor peso molecular						
	%	Mn	Mw	Mz	Mp	Mw/Mn	Mz/Mw	%	Mn	Mw	Mz	Mp	Mw/Mn	Mz/Mw
2	91	19,0	69,1	136	58,9	3,6	2,0	9	554	1110	1907	851	2,0	1,7
3	90	16,8	65,2	128	56,2	3,9	2,0	10	571	1089	1819	871	1,9	1,7
4	89	16,4	61,9	118	55,0	3,8	1,9	11	340	879	1597	741	2,6	1,8
5	84	15,7	63,7	121	57,5	4,1	1,9	16	243	978	1814	891	4,0	1,9
6	86	15,8	63,8	123	55,0	4,0	1,9	14	321	1005	1809	891	3,1	1,8
7	84	17,2	66,3	129	60,3	3,8	1,9	16	362	1107	2038	955	3,0	1,8

REIVINDICACIONES

1. Un polímero de etileno que comprende un componente de mayor peso molecular y un componente de menor peso molecular, en donde el polímero de etileno tiene una densidad mayor o igual a $0,955 \text{ g/cm}^3$, un índice de fusión (MI) menor o igual a aproximadamente $1,5 \text{ g/10 min}$, una relación de índice de fusión de alta carga con respecto al índice de fusión (HLMI/MI) en un intervalo de aproximadamente 40 a aproximadamente 175, un peso molecular máximo (Mp) del componente de mayor peso molecular en un intervalo de aproximadamente 650 000 a aproximadamente 1 100 000 g/mol, un Mp del componente de menor peso molecular en un intervalo de aproximadamente 40 000 a aproximadamente 80 000 g/mol, y una relación de Mw/Mn en un intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 18 y en donde el polímero tiene una viscosidad de cizallamiento cero mayor o igual a aproximadamente $1 \times 10^6 \text{ Pa-seg}$ y una ESCR (Igepal al 10 %) de al menos 100 horas.
2. El polímero de la reivindicación 1, en donde el componente de menor peso molecular tiene:
- una relación de Mz/Mw en un intervalo de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 2,8;
un Mp en un intervalo de aproximadamente 45 000 a aproximadamente 75 000 g/mol;
un Mw en un intervalo de aproximadamente 50 000 a aproximadamente 80 000 g/mol; y
un Mn en un intervalo de aproximadamente 10 000 a aproximadamente 30 000 g/mol.
3. El polímero de la reivindicación 1, en donde el componente de mayor peso molecular tiene:
- una relación de Mz/Mw en un intervalo de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 2,5;
un Mp en un intervalo de aproximadamente 700 000 a aproximadamente 1 100 000 g/mol;
un Mw en un intervalo de aproximadamente 825 000 a aproximadamente 1 500 000 g/mol; y
un Mn en un intervalo de aproximadamente 175 000 a aproximadamente 700 000 g/mol.
4. El polímero de la reivindicación 1, en donde el polímero de etileno tiene:
- una densidad en un intervalo de $0,955$ a $0,965 \text{ g/cm}^3$;
un HLMI en un intervalo de aproximadamente 15 a aproximadamente 100 g/10 min;
una ESCR (Igepal al 100 %) de al menos 1000 horas; y
una ESCR (Igepal al 10 %) de al menos 200 horas.
5. El polímero de la reivindicación 4, en donde el polímero de etileno tiene:
- una relación de Mw/Mn en un intervalo de aproximadamente 6 a aproximadamente 16; y
menor o igual a aproximadamente 22 % en peso del componente de mayor peso molecular.
6. El polímero de la reivindicación 5, en donde el polímero de etileno tiene:
- un índice de fusión en un intervalo de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 0,9;
menos de aproximadamente 0,008 ramificaciones de cadena larga por 1000 átomos de carbono totales; y una distribución de comonomero no convencional.
7. El polímero de la reivindicación 1, en donde el polímero de etileno se produce mediante un proceso que comprende poner en contacto una resina base con un compuesto de peróxido a una temperatura suficiente para generar grupos peróxido a 10-400 ppm de grupos peróxido en base al peso de la resina base.
8. El polímero de la reivindicación 7, en donde la etapa de poner en contacto la resina base con el compuesto de peróxido comprende el procesamiento en estado fundido de una combinación o mezcla de la resina base y el compuesto de peróxido a una temperatura de procesamiento en estado fundido en un intervalo de aproximadamente $120 \text{ }^\circ\text{C}$ a aproximadamente $300 \text{ }^\circ\text{C}$.
9. El polímero de la reivindicación 1, en donde el polímero de etileno es un copolímero de etileno/1-buteno, un copolímero de etileno/1-hexeno, o un copolímero de etileno/1-octeno.
10. Un artículo que comprende el polímero de etileno de la reivindicación 1.
11. Un artículo moldeado por soplado que comprende el polímero de etileno de la reivindicación 1.



Distribución de SCB

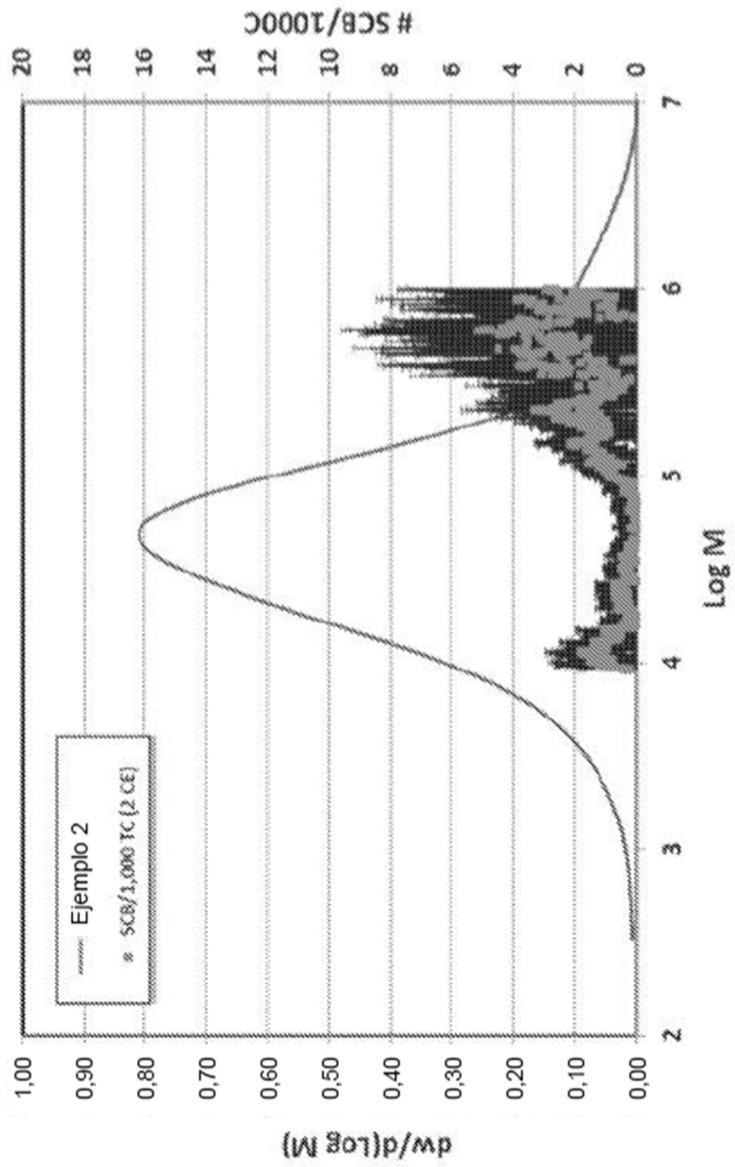


FIG. 2

FIG. 3

