

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 793 349**

51 Int. Cl.:

B29C 49/00 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

B29C 49/04 (2006.01)

C08F 4/659 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.09.2016 PCT/US2016/049883**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.03.2017 WO17044373**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.09.2016 E 16767425 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.03.2020 EP 3347187**

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

30 Prioridad:

09.09.2015 US 201514848395

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.11.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GRECO, JEFFREY F.;
YANG, QING;
ROHATGI, VIVEK;
HLAVINKA, MARK L. y
ASKEW, JIM B.**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 793 349 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 mejorado para aplicaciones de moldeo por soplado

5 Antecedentes de la invención

Las poliolefinas, tales como el homopolímero y el copolímero de polietileno de alta densidad (HDPE) pueden producirse mediante el uso de varias combinaciones de sistemas catalíticos y procesos de polimerización. Los sistemas catalíticos a base de cromo pueden producir, por ejemplo, polímeros de olefina que tienen buena procesabilidad por 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 la procesabilidad, hinchamiento en la matriz y resistencia a la fusión similar a la de un polímero de etileno producido a partir de un sistema catalítico a base de cromo, así como mejoras en la tenacidad, resistencia de carga superior y resistencia al agrietamiento por esfuerzo ambiental (ESCR) a densidades de polímero equivalentes o más altas. En consecuencia, es a estos fines a los que se dirige la presente invención.

Resumen de la invención

Se proporciona este resumen para introducir una selección de conceptos de forma simplificada que se describe más a fondo a continuación en la descripción detallada. Este resumen no pretende identificar las características necesarias o esenciales del objeto reivindicado. Tampoco se pretende que este resumen limite el alcance del objeto reivindicado.

La presente invención generalmente se refiere a polímeros de etileno (por ejemplo, copolímeros de etileno/a-olefina) caracterizados por una densidad mayor que o igual a aproximadamente 0,954 g/cm³, un índice de fusión con carga pesada (HLMI) en un intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 45 g/10 minutos, una relación de índice de fusión con carga pesada con respecto al índice de fusión (HLMI/MI) en un intervalo de aproximadamente 175 a aproximadamente 600, una pendiente de un gráfico de la viscosidad (en Pa·seg) frente a velocidad de cizallamiento (en seg⁻¹) del polímero de etileno a 100 seg⁻¹ en un intervalo de aproximadamente 0,15 a aproximadamente 0,30, y una resistencia al agrietamiento por esfuerzo ambiental (ESCR, igepal al 10 %) mayor que o igual a aproximadamente 800 horas.

En algunos aspectos, el polímero de etileno puede tener una densidad en un intervalo de aproximadamente 0,954 a aproximadamente 0,962 g/cm³ (o de aproximadamente 0,9545 a aproximadamente 0,962 g/cm³ o de aproximadamente 0,955 a aproximadamente 0,960 g/cm³), un HLMI en un intervalo de aproximadamente 15 a aproximadamente 40 g/10 min (o de aproximadamente 15 a aproximadamente 38 g/10 min, o de aproximadamente 15 a aproximadamente 35 g/10 min), una relación de HLMI/MI en un intervalo de aproximadamente 190 a aproximadamente 550 (o de aproximadamente 200 a aproximadamente 500, o de aproximadamente 210 a aproximadamente 480), una pendiente de un gráfico de la viscosidad (en Pa·seg) frente a una velocidad de cizallamiento (en seg⁻¹) del polímero de etileno a 100 seg⁻¹ en un intervalo de aproximadamente 0,15 a aproximadamente 0,28 (o de aproximadamente 0,16 a aproximadamente 0,28, o de aproximadamente 0,17 a aproximadamente 0,27), y una resistencia al agrietamiento por esfuerzo ambiental (ESCR, igepal al 10 %) mayor que o igual a aproximadamente 1000 horas (o mayor que o igual a aproximadamente 1100 horas, o mayor que o igual a aproximadamente 1200 horas).

Estos polímeros, en aspectos adicionales, pueden caracterizarse por un índice de fusión (MI) en un intervalo de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,5 g/10 min, y/o menos de aproximadamente 0,008 ramificaciones de cadena larga (LCB) por 1000 átomos de carbono totales, y/o una distribución de comonomero inversa, y/o un Mw en un intervalo de aproximadamente 200 000 a aproximadamente 400 000 g/mol, y/o un Mn en un intervalo de aproximadamente 10 000 a aproximadamente 40 000 g/mol, y/o un Mz en un intervalo de aproximadamente 1 400 000 a aproximadamente 3 000 000 g/mol, y/o una relación de Mw/Mn en un intervalo de aproximadamente 8 a aproximadamente 25, y/o una relación de Mz/Mw en un intervalo de aproximadamente 4,5 a aproximadamente 8,5, y/o una viscosidad de cizallamiento cero (mediante el uso del modelo Carreau-Yasuda con ajuste de fluencia) en un intervalo de aproximadamente 1 x 10⁵ a aproximadamente 1 x 10⁷ Pa·seg, y/o una viscosidad a 100 seg⁻¹ en un intervalo de aproximadamente 800 a aproximadamente 2000 Pa·seg, y/o un hinchamiento en la matriz en un intervalo de aproximadamente 28 a aproximadamente 43 %, y/o una resistencia de carga superior de la botella en un intervalo de aproximadamente 150 a aproximadamente 200 libras, y/o distribución de peso molecular bimodal.

Además, estos polímeros pueden contener un componente de peso molecular alto o mayor (HMW) y un componente de peso molecular bajo o menor (LMW) y, en consecuencia, pueden caracterizarse adicionalmente por un componente de HMW que tiene un Mp en un intervalo de aproximadamente 800 000 a aproximadamente 1 200 000 g/mol, y/o un Mw en un intervalo de aproximadamente 1 000 000 a aproximadamente 1 500 000 g/mol, y/o un Mn en un intervalo de aproximadamente 400 000 a aproximadamente 800 000 g/mol, y/o una relación de Mz/Mw en un intervalo de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 2,2, y/o una relación de Mw/Mn en un intervalo de

aproximadamente 1,8 a aproximadamente 2,7; y un componente de LMW que tiene un M_p en un intervalo de aproximadamente 40 000 a aproximadamente 75 000 g/mol, y/o un M_w en un intervalo de aproximadamente 42 000 a aproximadamente 80 000 g/mol, y/o un M_n en un intervalo de aproximadamente 8000 a aproximadamente 25 000 g/mol, y/o una relación de M_z/M_w en un intervalo de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 2,8, y/o una relación de M_w/M_n en un intervalo de aproximadamente 3 a aproximadamente 6. La cantidad del componente de HMW, basado en el polímero total (% en peso), puede variar de aproximadamente 10 a aproximadamente 26 %, de aproximadamente 12 a aproximadamente 30 % o de aproximadamente 12 a aproximadamente 24 %.

Estos polímeros de etileno pueden usarse para producir diversos artículos de fabricación, tales como películas, láminas, tuberías, geomembranas y botellas moldeadas por soplado.

Tanto el resumen anterior como la siguiente descripción detallada proporcionan ejemplos y son solo explicativos. En consecuencia, el resumen anterior y la siguiente descripción detallada no deben considerarse restrictivos. Además, pueden proporcionarse características o variaciones adicionales a lo establecido en la presente descripción. Por ejemplo, determinados aspectos y modalidades pueden dirigirse a diversas combinaciones y subcombinaciones de características descritas en la descripción detallada.

Breve descripción de la figura

La Figura 1 presenta un gráfico de las distribuciones de peso molecular de los polímeros del Ejemplo 1 y 3-5.

Definiciones

Para definir de forma más clara los términos usados en la presente descripción, se proporcionan las siguientes definiciones. A menos que se indique lo contrario, 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 que se incorpore en la presente descripción como referencia contradiga la definición o el uso proporcionado en la presente descripción, regirán 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 lo contrario. 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; componente catalítico I, componente catalítico II, un activador y opcionalmente, un cocatalizador.

Los términos "un", "una", "el", "la", etc., están destinados a incluir las alternativas plurales, por ejemplo, al menos uno, a menos que se especifique lo contrario. Por ejemplo, la descripción de "un soporte activador" o "un compuesto de metaloceno" pretende abarcar uno, o mezclas o combinaciones de más de un soporte activador o compuesto de metaloceno, respectivamente, a menos que se especifique lo contrario.

En general, los grupos de elementos se indican mediante 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, se puede indicar 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 lo contrario. 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 presentados 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 resto distinto 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 el que el resto distinto de 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 memoria descriptiva 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, etc. 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, etc. 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, etc. En consecuencia, 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 "cocatalizador" 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 soporte activador. El término "cocatalizador" se usa sin tener en cuenta la función real del compuesto o cualquier mecanismo químico por el que pueda operar el compuesto.

Las expresiones "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 Brønsted y que ha sido tratado con un componente electroaceptor, típicamente un anión, y que se calcina. El componente electroaceptor es típicamente un compuesto fuente de aniones electroaceptores. Así, 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 electroaceptores. Típicamente, el óxido sólido tratado químicamente comprende al menos un compuesto de óxido sólido ácido. El "soporte activador" de la presente invención puede ser un óxido sólido tratado químicamente. Los términos "soporte" y "soporte activador" no se usan para insinuar 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 metaloceno en un catalizador que puede polimerizar olefinas o convertir un producto de contacto de un componente de metaloceno y un componente que proporcione un ligando activable (por ejemplo, un alquilo, un hidruro) al metaloceno, cuando el compuesto de metaloceno 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 soportes activadores, 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 refieren en general como activadores si se usan en una composición catalítica en la que no hay un soporte activador. Si la composición catalítica contiene un soporte activador, entonces los materiales de aluminóxano, organoboro u organoborato e iónicos ionizantes se refieren típicamente como cocatalizadores.

El término "metaloceno", tal como se usa en la presente descripción, describe compuestos que comprenden al menos un resto tipo η^3 a η^5 -cicloalcadienilo, en donde los restos η^3 a η^5 -cicloalcadienilo incluyen ligandos ciclopentadienilo, ligandos indenilo, ligandos fluorenilo y similares, incluyendo análogos o derivados parcialmente saturados o sustituidos de cualquiera de estos. Los posibles sustituyentes en estos ligandos pueden incluir H, por lo tanto, esta invención 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 metaloceno simplemente como el "catalizador", en la misma forma que se puede usar el término "cocatalizador" 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 cocatalizador, el(los) compuesto(s) de metaloceno, o el activador (por ejemplo, soporte activador), 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. Las expresiones "composición catalítica", "mezcla catalítica", "sistema catalítico", y similares pueden usarse de forma indistinta en toda esta descripción.

La expresión "producto de contacto" se usa en la presente descripción para describir composiciones en donde los componentes se ponen en contacto entre sí en cualquier orden, de cualquier forma y durante cualquier período de tiempo, a menos que se especifique lo contrario. Por ejemplo, se pueden poner en contacto los componentes mediante combinación o mezcla. Además, el contacto de cualquier componente puede producirse 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 pueden usarse 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.

Todas las publicaciones y patentes mencionadas en la presente descripción se incorporan en la presente descripción mediante esta referencia con el fin de describir y divulgar, por ejemplo, las construcciones y las metodologías descritas en las publicaciones que se podrían utilizar en relación con la presente invención descrita.

Se describen varios tipos de intervalos en la presente invención. Cuando se describe o reivindica un intervalo de cualquier tipo, la intención es describir o reivindicar individualmente cada número posible que dicho intervalo pueda abarcar de forma razonable, lo que incluye los extremos del intervalo, así como cualesquiera sub-intervalos y combinaciones de sub-intervalos abarcados en el mismo. Por ejemplo, cuando se describe o reivindica un resto químico que tiene una cantidad determinada de átomos de carbono, la intención es describir o reivindicar individualmente cada número posible que tal intervalo podría abarcar, consistente con la descripción en la presente descripción. Por ejemplo, la descripción de que un resto es un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} , o, en lenguaje alternativo, un grupo hidrocarbilo que tiene 1 a 18 átomos de carbono, tal como se usa en la presente descripción, se refiere a un resto 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 uno 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 8 a aproximadamente 25, la intención es indicar que la relación de Mw/Mn puede ser cualquier relación en el intervalo y, por ejemplo, puede ser igual a aproximadamente 8, aproximadamente 9, aproximadamente 10, aproximadamente 11, aproximadamente 12, aproximadamente 13, aproximadamente 14, aproximadamente 15, aproximadamente 16, aproximadamente 17, aproximadamente 18, aproximadamente 19, aproximadamente 20, aproximadamente 21, aproximadamente 22, aproximadamente 23, aproximadamente 24, o aproximadamente 25. De manera adicional, la relación de Mw/Mn puede encontrarse en cualquier intervalo de aproximadamente 8 a aproximadamente 25 (por ejemplo, de aproximadamente 11 a aproximadamente 21) y esto también incluye cualquier combinación de intervalos entre aproximadamente 8 y aproximadamente 25 (por ejemplo, la relación de Mw/Mn puede encontrarse en un intervalo de aproximadamente 8 a aproximadamente 12, o de aproximadamente 15 a aproximadamente 20). Asimismo, todos los otros intervalos descritos en la presente descripción se deberían interpretar de forma similar a estos ejemplos.

Descripción detallada de la invención

La presente invención está dirigida generalmente a polímeros a base de etileno de mayor densidad que tienen un hinchamiento en la matriz reducido y una tenacidad, resistencia de carga superior y resistencia al agrietamiento por esfuerzo ambiental (ESCR) mejoradas. Los artículos producidos a partir de estos polímeros a base de etileno, por ejemplo, mediante 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, etc., de etileno y al menos un comonomero de olefina. Los comonomeros que se pueden copolimerizar con etileno con frecuencia 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, etileno, 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; alternatively, el comonomero de olefina puede comprender una olefina C₃-C₁₀; alternatively, el comonomero de olefina puede comprender una olefina C₄-C₁₀; alternatively, el comonomero de olefina puede comprender una α -olefina C₃-C₁₀; o alternatively, 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 limitan a, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, y similares, o combinaciones de estos. Todavía en otro aspecto, el comonomero puede comprender 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, o cualquier combinación de estos. Aún en otro aspecto, el comonomero puede comprender 1-buteno; alternatively, 1-hexeno; o alternatively, 1-octeno. Típicamente, la cantidad del comonomero, basado en el peso total del 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/a-olefina. Por ejemplo, el polímero de etileno puede comprender 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 comprender 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 mediante 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, hinchamiento en la matriz aceptable, alta resistencia al fundido y, en general, excelente procesabilidad en una amplia gama de maquinaria de moldeo por soplado. A pesar de estos beneficios, se desean mejoras en la tenacidad, la resistencia de carga superior, 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 negro, 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, hinchamiento en la matriz aceptable, alta resistencia a la fusión, etc.), junto con mejoras en la dureza, rigidez (por ejemplo, mayor densidad), resistencia de carga superior 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 partes o artículos moldeados por soplado, lo que da como resultado un menor uso de resina y una reducción de costos.

Un ejemplo ilustrativo y no limitante de un polímero de etileno (por ejemplo, un copolímero de etileno) de la presente invención puede tener una densidad mayor que o igual a aproximadamente 0,954 g/cm³, un índice de fusión con carga pesada (HLMI) es un intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 45 g/10 minutos, una relación de índice de fusión con carga pesada con respecto a índice de fusión (HLMI/MI) en un intervalo de aproximadamente 175 a aproximadamente 600, una pendiente de un gráfico de la viscosidad (en Pa·seg) frente a una velocidad de cizallamiento (en seg⁻¹) del polímero de etileno a 100 seg⁻¹ en un intervalo de aproximadamente 0,15 a aproximadamente 0,30, y una resistencia al agrietamiento por esfuerzo ambiental (ESCR, igepal al 10 %) o mayor que o igual a aproximadamente 800 horas.

Otro ejemplo ilustrativo y no limitante de un polímero de etileno de la presente invención puede tener una densidad en un intervalo de aproximadamente 0,954 a aproximadamente 0,962 g/cm³ (o de aproximadamente 0,9545 a aproximadamente 0,962 g/cm³, o de aproximadamente 0,955 a aproximadamente 0,960 g/cm³), un HLMI en un intervalo de aproximadamente 15 a aproximadamente 40 g/10 min (o de aproximadamente 15 a aproximadamente 38 g/10 min, o de aproximadamente 15 a aproximadamente 35 g/10 min), una relación de HLMI/MI en un intervalo de aproximadamente 190 a aproximadamente 550 (o de aproximadamente 200 a aproximadamente 500, o de aproximadamente 210 a aproximadamente 480), una pendiente de un gráfico de la viscosidad (en Pa·seg) frente a la velocidad de cizallamiento (en seg⁻¹) del polímero de etileno a 100 seg⁻¹ en un intervalo de aproximadamente 0,15 a aproximadamente 0,28 (o de aproximadamente 0,16 a aproximadamente 0,28, o de aproximadamente 0,17 a aproximadamente 0,27), y una resistencia al agrietamiento por esfuerzo ambiental (ESCR, igepal al 10 %) mayor

que o igual a aproximadamente 1000 horas (o mayor que o igual a aproximadamente 1100 horas, o mayor que o igual a aproximadamente 1200 horas). Estos ejemplos ilustrativos y no limitantes de polímeros de etileno consistentes con la presente invención también pueden tener cualquiera de las propiedades de polímero enumeradas a continuación y en cualquier combinación.

5 Las densidades de polímeros a base de etileno descritos en la presente descripción frecuentemente son mayores o iguales a aproximadamente $0,954 \text{ g/cm}^3$, por ejemplo, mayores que o iguales a aproximadamente $0,9545 \text{ g/cm}^3$, o mayor que o igual a aproximadamente $0,955 \text{ g/cm}^3$, y frecuentemente pueden variar hasta aproximadamente $0,968 \text{ g/cm}^3$. Aun, en aspectos particulares, la densidad puede estar en un intervalo de aproximadamente $0,954$ a
10 aproximadamente $0,965$, de aproximadamente $0,9545$ a aproximadamente $0,962$, de aproximadamente $0,955$ a aproximadamente $0,965$, de aproximadamente $0,954$ a aproximadamente $0,962$, o de aproximadamente $0,955$ a aproximadamente $0,960 \text{ g/cm}^3$.

15 Consistente con ciertos aspectos de esta invención, los polímeros de etileno descritos en la presente descripción pueden tener un índice de fusión con carga pesada (HLMI) relativamente bajo en un intervalo de aproximadamente de 10 a aproximadamente 45, de aproximadamente 12 a aproximadamente 42, de aproximadamente 15 a aproximadamente 40, o de aproximadamente 15 a aproximadamente 38 g/10 min. En aspectos adicionales, los polímeros de etileno descritos en la presente descripción pueden tener un HLMI en un intervalo de aproximadamente 15 a aproximadamente 35, de aproximadamente 16 a aproximadamente 40, 16 a aproximadamente 38, de
20 aproximadamente 16 a aproximadamente 35, o de aproximadamente 17 a aproximadamente 38 g/10 min.

Los polímeros de etileno de acuerdo con esta invención pueden tener una relación de fluidez relativamente alta, es decir, la relación de HLMI/MI puede caer dentro de un intervalo de aproximadamente 175 a aproximadamente 600, de aproximadamente 190 a aproximadamente 550 o de aproximadamente 200 y aproximadamente 500. Otros
25 intervalos adecuados para HLMI/MI pueden incluir, pero no se limitan a, de aproximadamente 210 a aproximadamente 500, de aproximadamente 210 a aproximadamente 480, de aproximadamente 200 a aproximadamente 480, de aproximadamente 200 a aproximadamente 460, o de aproximadamente 210 a aproximadamente 460.

30 Inesperadamente, los solicitantes determinaron que el hinchamiento 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) frente a la velocidad de cizallamiento (seg^{-1}) a 100 seg^{-1} para el polímero de etileno a 190°C , y esto puede ser beneficioso para que este parámetro de pendiente reológica sea menor que o igual a aproximadamente 0,30. En un aspecto, el polímero de etileno puede tener una pendiente de un
35 gráfico de la viscosidad (Pa-seg) frente a la velocidad de cizallamiento (seg^{-1}) a 100 seg^{-1} y 190°C (el parámetro de pendiente reológica) en un intervalo de aproximadamente 0,15 a aproximadamente 0,30, tal como, por ejemplo, de aproximadamente 0,15 a aproximadamente 0,28, de aproximadamente 0,15 a aproximadamente 0,27, de aproximadamente 0,16 a aproximadamente 0,30, de aproximadamente 0,16 a aproximadamente 0,28, o de aproximadamente 0,17 a aproximadamente 0,27. El parámetro de pendiente reológica se determina a partir de los
40 datos de viscosidad medidos a 190°C y mediante el uso del modelo empírico Carreau-Yasuda (CY) como se describe en la presente descripción con ajuste de fluencia.

Los polímeros de etileno descritos han mejorado significativamente la resistencia al agrietamiento por esfuerzo ambiental (ESCR) sobre los polímeros comparables (por ejemplo, densidad equivalente, índice de fusión, peso
45 molecular, etc.) producidos mediante el uso de un sistema catalítico a base de cromo. La prueba de ESCR y los resultados de la prueba descritos en la presente descripción son de ASTM D1693, condición B, con igepal al 10 % (la prueba de ESCR con igepal al 10 % es una prueba mucho más estricta que la prueba de ESCR realizada mediante el uso de una solución de igepal al 100 %). En algunos aspectos, los polímeros de etileno descritos en la presente descripción pueden tener un ESCR (que usa igepal al 10 %) mayor que o igual a aproximadamente 600
50 horas, mayor que o igual a aproximadamente 800 horas, o mayor que o igual a aproximadamente 1000 horas. En otros aspectos, los polímeros de etileno descritos en la presente descripción pueden tener un ESCR (mediante el uso de igepal al 10 %) mayor que o igual a aproximadamente 1100 horas, mayor que o igual a aproximadamente 1200 horas, o mayor que o igual a aproximadamente 1300 horas, y frecuentemente puede variar hasta 1500-2500 horas. La prueba de ESCR generalmente se detiene después de alcanzar un cierto número de horas, y dada la larga
55 duración de la prueba, el límite superior de ESCR (en horas) generalmente no se determina.

Los polímeros de etileno (homopolímeros, copolímeros, etc.) de esta invención generalmente pueden tener un índice de fusión (MI) relativamente bajo, pero mayor que cero. Los índices de fusión en el intervalo de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,5, de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,25, o de aproximadamente 0,01 a
60 aproximadamente 0,2, se contemplan en aspectos de esta invención. Por ejemplo, un polímero de la presente invención puede tener un MI en un intervalo de aproximadamente 0,02 a aproximadamente 0,25, o de aproximadamente 0,02 a aproximadamente 0,2 g/10 min.

En general, los polímeros en aspectos de la presente invención tienen bajos niveles de ramificación de cadena larga, típicamente con menos de aproximadamente 0,01 ramificaciones de cadena larga (LCB) por 1000 átomos de
65 carbono totales, y de manera similar 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, que se incorporan en la presente descripción como referencia en su totalidad. 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.

Los copolímeros de etileno descritos en la presente descripción, en algunos aspectos, pueden tener una distribución de comonómeros no convencional (inversa), generalmente, las porciones de menor peso molecular del polímero tienen una mayor incorporación de comonómero que las porciones de menor peso molecular. Típicamente, hay un incremento de la incorporación de comonómeros con el incremento del peso molecular. En un aspecto, el número de ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1000 átomos de carbono totales del polímero a M_w es mayor que el número a M_n . En otro aspecto, el número de ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1000 átomos de carbono totales del polímero a M_z es mayor que el número a M_w . Aún en otro aspecto, el número de SCB por 1000 átomos de carbono totales del polímero a M_z es mayor que el número a M_n . Todavía 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 que el número a un peso molecular de 10^5 .

En un aspecto, los polímeros de etileno descritos en la presente descripción pueden tener una relación de M_w/M_n , o el índice de polidispersión, en un intervalo de aproximadamente de 8 a aproximadamente 25, de aproximadamente 8 a aproximadamente 22, de aproximadamente 10 a aproximadamente 25, o de aproximadamente 12 a aproximadamente 25. En otro aspecto, los polímeros de etileno descritos en la presente descripción pueden tener un M_w/M_n en un intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 22, de aproximadamente 11 a aproximadamente 21 o de aproximadamente 12 a aproximadamente 21.

En un aspecto, los polímeros de etileno descritos en la presente descripción pueden tener una relación de M_z/M_w en un intervalo de aproximadamente 4 a aproximadamente 9, de aproximadamente 4,5 a aproximadamente 8,5, de aproximadamente 5 a aproximadamente 9 o de aproximadamente 5 a aproximadamente 8,5. En otro aspecto, los polímeros de etileno descritos en la presente descripción pueden tener un M_z/M_w en un intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 8, de aproximadamente 6 a aproximadamente 8 o de aproximadamente 6,5 a aproximadamente 7,5.

En un aspecto, los polímeros de etileno descritos en la presente descripción pueden tener un peso molecular promedio en peso (M_w) en un intervalo de aproximadamente 150 000 a aproximadamente 425 000, de aproximadamente 200 000 a aproximadamente 400 000, de aproximadamente 225 000 a aproximadamente 400 000, o de aproximadamente 250 000 a aproximadamente 400 000 g/mol. En otro aspecto, los polímeros de etileno descritos en la presente descripción pueden tener un M_n en un intervalo de aproximadamente 250 000 a aproximadamente 350 000, de aproximadamente 240 000 a aproximadamente 360 000 o de aproximadamente 240 000 a aproximadamente 300 000 g/mol.

En un aspecto, los polímeros de etileno descritos en la presente descripción pueden tener un peso molecular promedio en número (M_n) en un intervalo de aproximadamente 10 000 a aproximadamente 40 000, de aproximadamente 10 000 a aproximadamente 35 000, o de aproximadamente 10 000 a aproximadamente 30 000 g/mol. En otro aspecto, los polímeros de etileno descritos en la presente descripción pueden tener un M_n en un intervalo de aproximadamente 10 000 a aproximadamente 20 000, de aproximadamente 11 000 a aproximadamente 30 000, o de aproximadamente 11 000 a aproximadamente 25 000 g/mol.

En un aspecto, los polímeros de etileno descritos en la presente descripción pueden tener un peso molecular promedio z (M_z) en un intervalo de aproximadamente 1 400 000 a aproximadamente 3 500 000, de aproximadamente 1 400 000 a aproximadamente 3 000 000, o de aproximadamente 1 500 000 a aproximadamente 3 000 000 g/mol. En otro aspecto, los polímeros de etileno descritos en la presente descripción pueden tener un M_z en un intervalo de aproximadamente 1 500 000 a aproximadamente 2 500 000, de aproximadamente 1 500 000 a aproximadamente 2 000 000, de aproximadamente 1 400 000 a aproximadamente 2 400 000, o de aproximadamente 1 600 000 a aproximadamente 2 200 000 g/mol.

En algunos aspectos, los polímeros de etileno descritos en la presente descripción pueden tener una viscosidad de cizallamiento cero a 190 °C mayor o igual que aproximadamente 1×10^5 , mayor o igual que aproximadamente 2×10^5 , en un intervalo de aproximadamente 1×10^5 a aproximadamente 1×10^7 , o en un intervalo de aproximadamente 2×10^5 a aproximadamente 1×10^7 Pa-seg. En estos y otros aspectos, los polímeros de etileno descritos en la presente descripción pueden tener una viscosidad de cizallamiento cero en un intervalo de aproximadamente 5×10^5 a aproximadamente 5×10^6 , o en un intervalo de aproximadamente 6×10^5 a aproximadamente 2×10^6 Pa-seg. Estas viscosidades se determinan mediante el uso del modelo Carreau Yasuda con ajuste de fluencia. Si desear limitarse a la teoría, los solicitantes consideran que una mayor viscosidad de cizallamiento cero puede correlacionarse con una mayor resistencia a la fusión del polímero (por ejemplo, una mejor resistencia a la fusión y procesabilidad en el moldeo por soplado).

Adicionalmente o alternativamente, los polímeros de etileno descritos en la presente descripción pueden tener una viscosidad a 100 seg^{-1} ($\eta_a @ 100$ o $\eta_s @ 100$) a 190 °C en un intervalo de aproximadamente 800 a

aproximadamente 2000, de aproximadamente 800 a aproximadamente 1800, de aproximadamente 800 a aproximadamente 1700, de aproximadamente 900 a aproximadamente 1800, de aproximadamente 1000 a aproximadamente 2000, o de aproximadamente 1000 a aproximadamente 1800 Pa-seg. Este parámetro reológico se determina a 190 °C mediante el uso del modelo empírico Carreau-Yasuda (CY) con ajuste de fluencia como se describe en la presente descripción.

En general, los polímeros de etileno consistentes con ciertos aspectos de la invención pueden tener una distribución de peso molecular bimodal (tal como se determinó mediante el uso de la cromatografía de permeación 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 puede caracterizarse por tener un componente (o distribución) de peso molecular alto o mayor identificable y un componente (o distribución) de peso molecular bajo o menor identificable. Las curvas de MWD unimodales ilustrativas y las curvas de MWD bimodales se muestran en la patente de los Estados Unidos núm. 8,383,754, incorporada en la presente descripción como referencia en su totalidad.

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, no 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/olefina) pueden tener un componente de peso molecular bajo o menor (LMW) y un componente de peso molecular alto o mayor (HMW). Estos términos de componentes son relativos, se usan en referencia entre sí y no se limitan a los pesos moleculares reales de los componentes respectivos. Las características de peso molecular y las cantidades relativas de estos componentes de LMW y HMW se determinan desconvolucionando la distribución de peso molecular del compuesto (polímero global) (por ejemplo, determinada mediante el uso de cromatografía de permeación en gel). La cantidad del componente de HMW, basada en el peso del polímero total, no está limitada a ningún intervalo particular. En general, sin embargo, la cantidad del componente de HMW puede ser menor que o igual a 30 %, menor que o igual a aproximadamente 26 %, menor que o igual a aproximadamente 24 %, menor que o igual a aproximadamente 22 %. Los intervalos no limitantes adecuados para la cantidad del componente de HMW, basado en el peso del polímero total, incluyen de aproximadamente 10 a aproximadamente 26 %, de aproximadamente 10 a aproximadamente 24 %, de aproximadamente 12 a aproximadamente 30 %, de aproximadamente 12 a aproximadamente 26 %, de aproximadamente 12 a aproximadamente 24 %, de aproximadamente 14 a aproximadamente 28 %, o de aproximadamente 14 a aproximadamente 24 %.

De acuerdo con aspectos de esta invención, el componente de HMW puede tener un Mp en un intervalo de aproximadamente 800 000 a aproximadamente 1 200 000, de aproximadamente 850 000 a aproximadamente 1 100 000, de aproximadamente 900 000 a aproximadamente 1 200 000 o de aproximadamente 900 000 a aproximadamente 1 100 000 g/mol. Adicionalmente o alternativamente, el componente de HMW puede tener un Mw relativamente alto, típicamente en un intervalo de aproximadamente 1 000 000 a aproximadamente 1 500 000, de aproximadamente 1 000 000 a aproximadamente 1 400 000, de aproximadamente 1 100 000 a aproximadamente 1 400 000 o de aproximadamente 1 050 000 a aproximadamente 1 350 000 g/mol. Adicionalmente o alternativamente, el componente de HMW puede tener un Mn en un intervalo de aproximadamente 400 000 a aproximadamente 800 000, de aproximadamente 400 000 a aproximadamente 700 000, de aproximadamente 450 000 a aproximadamente 800 000 o de aproximadamente 450 000 a aproximadamente 700 000 g/mol. Adicionalmente o alternativamente, el componente de HMW puede tener una relación de Mz/Mw menor que o igual a aproximadamente 2,5, menor que o igual a aproximadamente 2,2, de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 2,2 o de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 2. Adicionalmente o alternativamente, el componente de HMW puede tener una distribución de peso molecular relativamente estrecha, como se refleja por una relación de Mw/Mn menor que o igual a aproximadamente 3, menor que o igual a aproximadamente 2,5, de aproximadamente 1,8 a aproximadamente 2,7, o de aproximadamente 1,8 a aproximadamente 2,5.

De acuerdo con aspectos de esta invención, el componente de LMW puede tener 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 o de aproximadamente 45 000 a aproximadamente 65 000 g/mol. Adicionalmente o alternativamente, el componente de LMW puede tener un Mn relativamente alto, típicamente en un intervalo de aproximadamente 42 000 a aproximadamente 80 000, de aproximadamente 42 000 a aproximadamente 75 000, de aproximadamente 50 000 a aproximadamente 80 000 o de aproximadamente 50 000 a aproximadamente 70 000 g/mol. Adicionalmente o alternativamente, el componente de LMW puede tener un Mn en un intervalo de aproximadamente 8000 a aproximadamente 25 000, de aproximadamente 10 000 a aproximadamente 25 000, de aproximadamente 10 000 a aproximadamente 20 000 o de aproximadamente 10 000 a aproximadamente 18 000 g/mol. Adicionalmente o alternativamente, el componente de LMW puede tener una relación de Mz/Mw, típicamente menor que o igual a aproximadamente 2,8, de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 2,8, de aproximadamente 1,6 a aproximadamente 2,5, de aproximadamente 1,6 a aproximadamente 2,5, de aproximadamente 1,6 a aproximadamente 2,4 o de aproximadamente 1,7 a

aproximadamente 2,3. Adicionalmente o alternativamente, el componente de LMW puede tener una relación de Mw/Mn en un intervalo de aproximadamente 3 a aproximadamente 6, de aproximadamente 3,5 a aproximadamente 5,5 o de aproximadamente 4 a aproximadamente 5.

- 5 Los aspectos de esta invención también están dirigidos al rendimiento del polímero de etileno (por ejemplo, un copolímero de etileno/1-hexeno) en un equipo de moldeo por soplado representativo, como se describe más adelante. Los polímeros de etileno descritos en la presente descripción pueden tener un hinchamiento en la matriz sorprendentemente bajo, típicamente dentro de un intervalo de aproximadamente 28 a aproximadamente 43 %, de aproximadamente 28 a aproximadamente 40 %, de aproximadamente 30 a aproximadamente 40 %, de
- 10 aproximadamente 32 a aproximadamente 42 %, de aproximadamente 34 a aproximadamente 42 %, o de aproximadamente 34 a aproximadamente 40 %. Las propiedades de resistencia mejoradas de los polímeros de etileno descritos se reflejan en la resistencia de carga superior de la botella. La resistencia de carga superior de la botella frecuentemente puede variar de aproximadamente 150 a aproximadamente 200, de aproximadamente 160 a aproximadamente 200, de aproximadamente 170 a aproximadamente 200, de aproximadamente 170 a
- 15 aproximadamente 195, o de aproximadamente 170 a aproximadamente 190 libras.

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, son abarcados en la presente descripción. Por ejemplo, los artículos que pueden comprender polímeros de etileno de esta invención pueden incluir, pero no se limitan a, una película agrícola, una
- 20 parte de automóvil, una botella, un recipiente para productos químicos, un tambor, una fibra o tela, una película o un recipiente para envasar alimentos, un artículo de servicios alimenticios, un tanque de combustible, una geomembrana, un recipiente doméstico, un revestimiento, un producto moldeado, un dispositivo o material médico,
- 25 un producto de almacenamiento exterior, equipamiento de juegos para el exterior, una tubería, una lámina o cinta, un juguete o una barrera de tráfico, y similares.

- Pueden emplearse varios procesos para conformar estos artículos. Ejemplos no limitantes de estos procesos incluyen moldeo por inyección, moldeo por soplado, moldeo rotacional, extrusión de película, extrusión de lámina,
- 30 extrusión de perfil, termoconformación y similares. Adicionalmente, los aditivos y modificadores se añaden frecuentemente a estos polímeros para proporcionar un 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; cuyas descripciones se incorporan en la presente descripción como referencia en su totalidad. En
- 35 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 una botella moldeada por soplado.

- Los solicitantes también contemplan un método para conformar o preparar un artículo de fabricación que comprende cualquier polímero de etileno descrito en la presente descripción. Por ejemplo, un método puede comprender (i)
- 40 poner en contacto una composición catalítica con etileno y un comonómero 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 un componente catalítico I, componente catalítico II, un activador (por ejemplo, un soporte activador que comprende un óxido sólido tratado con un anión electroceptor), y un cocatalizador opcional (por ejemplo, un compuesto de organoaluminio); y (ii) conformar un artículo de fabricación
- 45 que comprende el polímero de etileno. La etapa de conformación puede comprender el mezclado, procesamiento por fundición, extrusión, moldeo (por ejemplo, moldeo por soplado), o termoconformación y similares, incluyendo combinaciones de estos.

SISTEMAS CATALÍTICOS Y PROCESOS DE POLIMERIZACIÓN

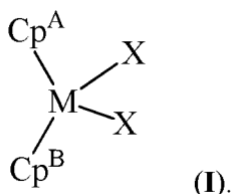
- 50 De acuerdo con algunos aspectos de la presente invención, el polímero de etileno puede producirse mediante el uso de un sistema catalítico del tipo Ziegler-Natta. De acuerdo con otros aspectos de la presente invención, el polímero de etileno puede producirse mediante el uso de un sistema catalítico a base de metaloceno. De acuerdo con aspectos adicionales de la presente invención, el polímero de etileno puede producirse mediante el uso de un
- 55 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 zirconio o hafnio que contiene dos grupos ciclopentadienilo, dos grupos indenilo o un grupo ciclopentadienilo y uno indenilo. El componente catalítico II puede comprender un compuesto de metaloceno puenteado, por ejemplo, un compuesto de metaloceno puenteado a base de zirconio o hafnio con un grupo ciclopentadienilo y un grupo
- 60 fluorenilo y con un sustituyente alquenilo en el grupo formador de puentes y/o en el grupo ciclopentadienilo.

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

punteado a base de zirconio o hafnio que contiene dos grupos ciclopentadienilo. En otro aspecto, el componente catalítico I puede comprender un compuesto de metaloceno no puenteado a base de zirconio o hafnio que contiene dos grupos indenilo. Todavía en otro aspecto, el componente catalítico I puede comprender un compuesto de metaloceno no puenteado a base de zirconio o hafnio que contiene grupo ciclopentadienilo y uno indenilo.

En algunos aspectos, el componente catalítico I puede comprender un compuesto de metaloceno no puenteado a base de zirconio 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 alqueno.

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



Dentro de 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 que tiene la fórmula (I) mediante el uso de cualquier combinación de M, Cp^A, Cp^B y X descritos en la presente descripción.

A menos que se especifique lo contrario, la fórmula (I) anterior, cualesquiera 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 los diferentes restos (por ejemplo, no se pretende que estas fórmulas exhiban isómeros cis o trans, o los diastereómeros R o S), aunque estas fórmulas y/o estructuras contemplan y abarcan tales 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; alternatively, M puede ser Zr; o alternatively, 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 hidrocarbaminilo C₁ a C₃₆, un grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₃₆, un grupo hidrocarbaminilsililo C₁ a C₃₆, -OBR¹₂, o -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 hidrocarbaminilo c₁ a C₁₈, un grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₁₈ o un grupo hidrocarbaminilsililo c₁ a C₁₈. Alternatively, 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 hidrocarbaminilo c₁ a C₁₂, un grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₁₂, un grupo hidrocarbaminilsililo 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 hidrocarbaminilo C₁ a C₁₀, un grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₁₀, un grupo hidrocarbaminilsililo 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 C₁ a C₈, un grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₈, un grupo hidrocarbaminilsililo C₁ a C₈, OBR¹₂ u OSO₂R¹, en donde R¹ es un grupo hidrocarbilo C₁ a C₈. Todavía en otro aspecto, cada X puede ser independientemente un haluro o un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₈. Por ejemplo, X puede ser Cl.

En un aspecto, cada X puede ser independientemente H, BH₄, un haluro o un grupo hidrocarbilo C₁ a C₃₆, un grupo hidrocarboxi, un grupo hidrocarbaminilo, un grupo hidrocarbilsililo, un grupo hidrocarbaminilsililo, mientras en otro aspecto, cada X puede ser independientemente H, BH₄, o un grupo hidrocarboxi C₁ a C₁₈, un grupo hidrocarbaminilo, un grupo hidrocarbilsililo, o un grupo hidrocarbaminilsililo. Aún en otro aspecto, cada X puede ser independientemente: un haluro; alternatively, un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₈; alternatively, un grupo hidrocarboxi C₁ a C₁₈; alternatively, un grupo hidrocarbaminilo C₁ a C₁₈; alternatively, un grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₁₈; o alternatively, un grupo hidrocarbaminilsililo C₁ a C₁₈. Todavía en otro aspecto, cada X puede ser H; alternatively, F; alternatively, Cl; alternatively, Br; alternatively, I; alternatively

BH₄; alternativamente, un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₈; alternativamente, un grupo hidrocarboxi C₁ a C₁₈; alternativamente, un grupo hidrocarbilaminilo C₁ a C₁₈; alternativamente, un grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₁₈; o alternativamente, un grupo hidrocarbilaminilsililo C₁ a C₁₈.

- 5 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 hidrocarbilaminilsililo; 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 hidrocarbilaminilsililo; alternativamente, H o un haluro; alternativamente, metilo, fenilo, bencilo, un
10 alcoxi, un ariloxi, acetilacetato, un alquilaminilo o un dialquilaminilo; alternativamente, H; alternativamente, un haluro; alternativamente, metilo; alternativamente, fenilo; alternativamente, bencilo; alternativamente, un alcoxi; alternativamente, un ariloxi; alternativamente, acetilacetato; alternativamente, un alquilaminilo; alternativamente, un dialquilaminilo; alternativamente, un trihidrocarbilsililo; o alternativamente, un hidrocarbilaminilsililo. En estos y otros aspectos, alcoxi, ariloxi, alquilaminilo, dialquilaminilo, trihidrocarbilsililo e hidrocarbilaminilsililo pueden ser un
15 alcoxi, ariloxi, alquilaminilo, dialquilaminilo, trihidrocarbilsililo e hidrocarbilaminilsililo C₁ a C₃₆, C₁ a C₁₈, C₁ a C₁₂ o C₁ a C₈.

Además, cada X puede ser independientemente, en determinados aspectos, un haluro o un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₈; alternativamente, un haluro o un grupo hidrocarbilo C₁ a C₈; alternativamente, F, Cl, Br, I, metilo, bencilo o fenilo;
20 alternativamente, Cl, metilo, bencilo o fenilo; alternativamente, un grupo alcoxi, ariloxi, alquilaminilo, dialquilaminilo, trihidrocarbilsililo o hidrocarbilaminilsililo C₁ a C₁₈; alternativamente, un grupo alcoxi, ariloxi, alquilaminilo, dialquilaminilo, trihidrocarbilsililo o hidrocarbilaminilsililo C₁ a C₈; 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.

25 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 indenilo o ciclopentadienilo sustituido, por ejemplo, que tienen hasta 5 sustituyentes.

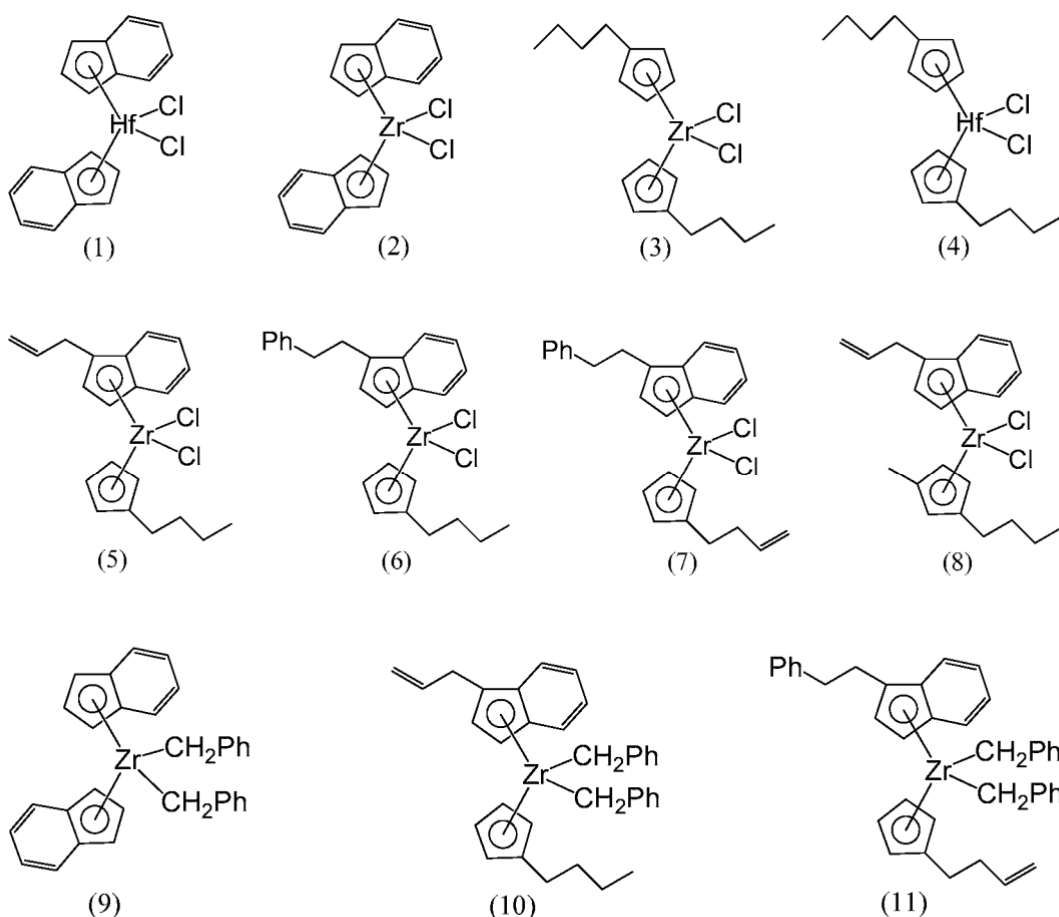
30 Si está presente, cada sustituyente en Cp^A y Cp^B puede ser independientemente H, un haluro, un grupo hidrocarbilo C₁ a C₃₆, un grupo hidrocarbilo halogenado C₁ a C₃₆, un grupo hidrocarboxi C₁ a C₃₆, o un grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₃₆. Cabe destacar que cada sustituyente en Cp^A y/o Cp^B puede ser ya sea el mismo o un grupo sustituyente diferente. Además, cada sustituyente puede encontrarse en cualquier posición en la estructura anular de
35 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 en Cp^B no dependen unos de otros. Por ejemplo, dos o más sustituyentes en Cp^A pueden ser diferentes o, alternativamente, todos los sustituyentes en Cp^A pueden ser iguales. Adicionalmente o alternativamente, dos o más sustituyentes en Cp^B pueden ser diferentes o, alternativamente, todos los sustituyentes en Cp^B pueden ser iguales. En otro aspecto, uno o
40 más de los sustituyentes en Cp^A pueden ser diferentes a 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 puede encontrarse en cualquier posición en la estructura anular de indenilo o ciclopentadienilo respectiva. Si se sustituyen, Cp^A y/o Cp^B pueden tener independientemente un sustituyente, dos sustituyentes, tres sustituyentes, cuatro sustituyentes, etc.

45 En la fórmula (II), cada sustituyente en Cp^A y/o en Cp^B puede ser independientemente: H, un haluro, un grupo hidrocarbilo C₁ a C₃₆, un grupo hidrocarbilo halogenado C₁ a C₃₆, un grupo hidrocarboxi C₁ a C₃₆, o un grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₃₆. En algunos aspectos, cada sustituyente puede ser independientemente H; alternativamente, un haluro; alternativamente, un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₈; alternativamente, un grupo hidrocarbilo halogenado C₁ a C₁₈; alternativamente, un grupo hidrocarboxi C₁ a C₁₈; alternativamente, un grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₁₈; alternativamente, un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₂ o un grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₁₂; o alternativamente, un grupo alquilo C₁ a C₈ o un grupo alqueno C₃ a C₈. El haluro, el grupo hidrocarbilo C₁ a C₃₆, el grupo hidrocarboxi C₁ a C₃₆, y el grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₃₆, que pueden ser un sustituyente en Cp^A y/o en Cp^B en la fórmula (I) pueden ser
50 cualquier haluro, grupo hidrocarbilo C₁ a C₃₆, grupo hidrocarboxi C₁ a C₃₆ y grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₃₆, descrito 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 (I) puede ser, en ciertos aspectos, un grupo hidrocarbilo halogenado C₁ a C₃₆, 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
60 un grupo aralquilo halogenado. Los grupos hidrocarbilo halogenado representativos y no limitativos incluyen pentafluorofenilo, trifluorometilo (CF₃) y similares.

Como un ejemplo no limitante, si están presentes, cada sustituyente en Cp^A y/o Cp^B puede ser independientemente:
65 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

- 5 nonenilo, un grupo decenilo, un grupo fenilo, un grupo tolilo (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 tolilo; 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.

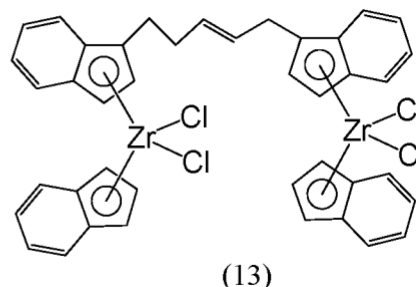
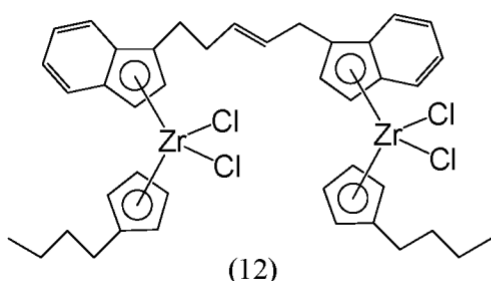
- 15 Los ejemplos ilustrativos y no limitantes de compuestos de metaloceno no puenteados que tienen la fórmula (I) y/o adecuados para uso como componente catalítico I pueden incluir los siguientes compuestos (Ph = fenilo):



- 20 y similares, así como combinaciones de estos.

- El componente catalítico I no se limita solamente 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 núms. 7,199,073, 7,226,886, 7,312,283, y 7,619,047, que se incorporan en la presente descripción como referencia en su totalidad. Por ejemplo, el componente catalítico I puede comprender un compuesto de metaloceno no puentado dinuclear a base de zirconio y/o hafnio. En un aspecto, el componente catalítico I puede comprender un compuesto de metaloceno no puentado homodinuclear a base de zirconio. En otro aspecto, el componente catalítico I puede comprender un compuesto de metaloceno no puentado heterodinuclear a base de zirconio y/o hafnio (es decir, un compuesto dinuclear con dos hafnios o dos zirconios, o un zirconio y un hafnio). El componente catalítico I puede comprender metalocenos no puentados dinucleares tales como los descritos en las patentes de Estados Unidos núms. 7,919,639 y 8,080,681, cuyas

descripciones se incorporan en la presente descripción como referencia en su totalidad. Los ejemplos ilustrativos no limitantes de compuestos de metaloceno dinucleares adecuados para uso como componente catalítico I pueden incluir los siguientes compuestos:



5

y similares, así como combinaciones de estos.

10

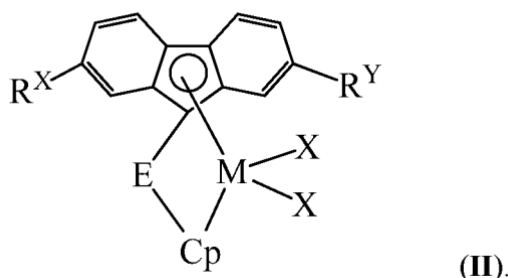
En general, el componente catalítico II puede comprender un compuesto de metaloceno puenteado. En un aspecto, por ejemplo, el componente catalítico I puede comprender un compuesto de metaloceno puenteado a base zirconio o hafnio. En otro aspecto, el componente catalítico II puede comprender un compuesto de metaloceno puenteado a base de zirconio o hafnio con un sustituyente alquenilo. Aún en otro aspecto, el componente catalítico II puede comprender un compuesto de metaloceno puenteado a base de zirconio o hafnio con un sustituyente alquenilo y un grupo fluorenilo. Aún en otro aspecto, por ejemplo, el componente catalítico II puede comprender un compuesto de metaloceno puenteado 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.

15

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

20

El componente catalítico II puede comprender, en aspectos particulares de esta invención, un compuesto de metaloceno puenteado que tiene la fórmula (II):



25

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

30

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, mientras que, en otro aspecto, Cp puede ser un grupo indenilo sustituido.

35

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, etc. Si están presentes, 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 hidrocarboxi C₁ a C₃₆ o un grupo hidrocarbilsililo C₁ a C₃₆.

40

Cabe destacar que cada sustituyente en Cp puede ser el mismo o un grupo sustituyente diferente. Además, cada sustituyente puede encontrarse en cualquier posición en la estructura anular de ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo respectiva conforme con 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 C_1 a C_{12} o un grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{12} . En otro aspecto, cada sustituyente en Cp puede ser independientemente un grupo alquilo C_1 a C_8 o un grupo alquenilo C_3 a C_8 . Aún en otro aspecto, cada sustituyente en Cp puede ser independientemente H, Cl, CF_3 , 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 tolilo, 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 C_1 a C_{36} , el grupo hidrocarbilo halogenado C_1 a C_{36} , el grupo hidrocarboxi C_1 a C_{36} o el grupo hidrocarbilsililo C_1 a C_{36} descritos en la presente descripción (por ejemplo, que pertenecen 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 C_1 a C_{12} . En otro aspecto, R^X y R^Y pueden ser independientemente un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{10} . Aún en otro aspecto, R^X y R^Y pueden ser independientemente H, Cl, CF_3 , 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 tolilo, un grupo bencilo, un grupo naftilo, un grupo trimetilsililo, un grupo triisopropilsililo, un grupo trifenilsililo o un grupo alildimetilsililo, y similares. Aún 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 tolilo o un grupo bencilo.

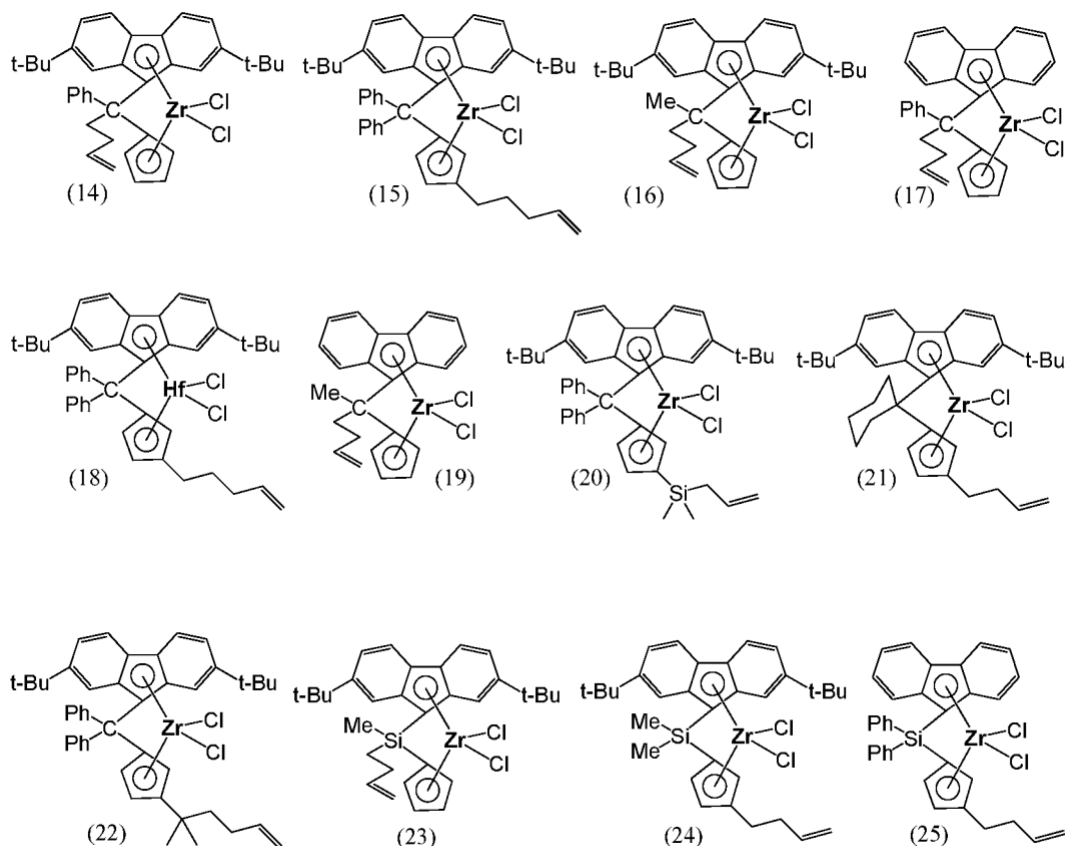
El grupo E formador de puente en la fórmula (II) puede ser (i) un grupo formador de puentes que tiene la fórmula $>E^A R^A R^B$, en donde E^A puede ser C, Si o Ge, y R^A y R^B pueden ser independientemente H o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} , (ii) un grupo formador de puentes que tiene la fórmula $-CR^C R^D-CR^E R^F-$, en donde R^C , R^D , R^E y R^F pueden ser independientemente H o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} o (iii) un grupo formador de puentes que tiene la fórmula $-SiR^G R^H-E^5 R^I R^J-$, en donde E^5 puede ser C o Si, y R^G , R^H , R^I y R^J pueden ser independientemente H o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} .

En la primera opción, el grupo E formador de puentes puede tener la fórmula $>E^A R^A R^B$, en donde E^A puede ser C, Si o Ge, y R^A y R^B pueden ser independientemente H o cualquier grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} descrito en la presente descripción. En algunos aspectos de esta invención, R^A y R^B pueden ser independientemente un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{12} ; alternativamente, R^A y R^B pueden ser independientemente un grupo hidrocarbilo C_1 a C_8 ; alternativamente, R^A y R^B pueden ser independientemente un grupo fenilo, un grupo alquilo C_1 a C_8 o un grupo alquenilo C_3 a C_8 ; 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 tolilo, 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 o un grupo hexenilo, un grupo fenilo, o un grupo bencilo. En estos y otros aspectos, R^A y R^B pueden ser ya sea iguales o diferentes.

En la segunda opción, el grupo E formador de puente puede tener la fórmula $-CR^C R^D-CR^E R^F-$, en donde R^C , R^D , R^E y R^F pueden ser independientemente H o cualquier grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} descrito en la presente descripción. Por ejemplo, R^C , R^D , R^E y R^F pueden ser independientemente H o un grupo metilo.

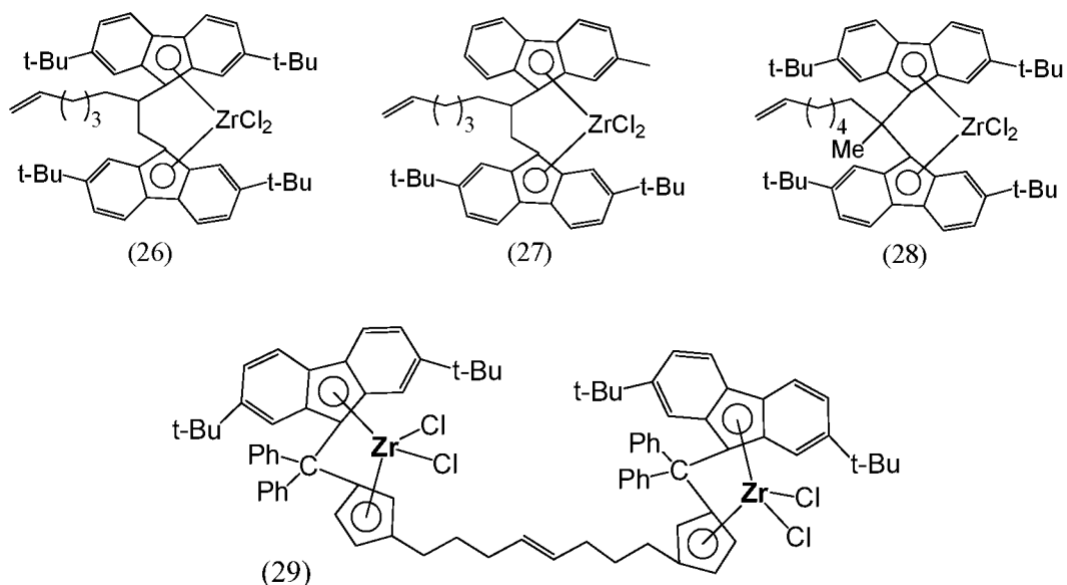
En la tercera opción, el grupo E formador de puente puede tener la fórmula $-SiR^G R^H-E^5 R^I R^J-$, en donde E^5 puede ser C o Si, y R^G , R^H , R^I y R^J pueden ser independientemente H o cualquier grupo hidrocarbilo C_1 a C_{18} descrito en la presente descripción. Por ejemplo, E^5 puede ser Si, 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 metalloceno puenteado que tiene 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 estos.

- 5 Los ejemplos adicionales de compuestos de metaloceno puenteado que tienen la fórmula (II) y/o adecuados para uso como componente catalítico II pueden incluir, pero sin limitarse a, los siguientes compuestos:



y similares, así como combinaciones de estos.

10

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

presente descripción como referencia en su totalidad.

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 soporte activador, un compuesto de aluminóxano, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante y similares o cualquier combinación de estos. El sistema catalítico puede contener uno o más de un activador.

Es un aspecto, el sistema catalítico puede comprender un compuesto de aluminóxano, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante y similares, o cualquier combinación de estos. Se describen ejemplos de tales activadores, por ejemplo, en las patentes de los 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, cuyas descripciones se incorporan en la presente descripción como referencia en su totalidad. En otro aspecto, el sistema catalítico puede comprender un compuesto de aluminóxano.

Aún en otro aspecto, el sistema catalítico puede comprender un compuesto de organoboro y organoborato. Todavía en otro aspecto, el sistema catalítico puede comprender un compuesto iónico ionizante.

En otros aspectos, el sistema catalítico puede comprender un soporte activador, por ejemplo, un soporte activador que comprende un óxido sólido tratado con un anión electroaceptor. Se describen ejemplos de tales materias, por ejemplo, en las patentes de los Estados Unidos núms. 7,294,599, 7,601,665, 7,884,163, 8,309,485, 8,623,973, y 9,023,959, que se incorporan en la presente descripción como referencia en su totalidad. Por ejemplo, el soporte activador 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-clorada, alúmina recubierta de sílice fluorada, alúmina recubierta de sílice sulfatada, alúmina recubierta de sílice fosfatada, y similares, así como cualquier combinación de estas. En algunos aspectos, el soporte activador 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 cocatalizador. Cuando está presente, el cocatalizador puede incluir, pero no se limita a, cocatalizadores 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 cocatalizador, o una combinación de cocatalizadores. Por ejemplo, los compuestos de alquil boro y/o alquil aluminio frecuentemente pueden usarse como cocatalizadores en tales sistemas catalíticos. Los compuestos de boro representativos pueden incluir, pero sin limitarse a, tri-n-butil borano, tripropilborano, trietilborano y similares, y esto incluye combinaciones de dos o más de estos materiales. Si bien no se limita a los mismos, los compuestos de aluminio representativos (por ejemplo, compuestos de organoaluminio) pueden incluir, trietilaluminio, trimetilaluminio, 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 estos.

Los polímeros de etileno pueden producirse mediante el uso de cualquier proceso de polimerización de olefinas adecuado mediante 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 que pueden denominarse un reactor por lotes, reactor de suspensión, reactor de fase gaseosa, reactor de disolución, reactor a presión elevada, reactor tubular, reactor autoclave y similares o combinaciones de estos. Los expertos en la técnica conocen las condiciones de polimerización para los diversos tipos de reactores. Los reactores de fase gaseosa pueden comprender reactores de lecho fluidizado o reactores horizontales por etapas. Los reactores de suspensión pueden comprender bucles verticales u horizontales. Los reactores a presión elevada pueden comprender reactores tubulares o autoclaves. Los tipos de reactores pueden incluir procesos por lotes o continuos. Los procesos continuos pueden usar descarga de productos intermitente o continua. Los sistemas y procesos de reactores de polimerización también pueden incluir reciclaje parcial o directo total de monómero sin reaccionar, comonómero sin reaccionar y/o diluyente.

Un sistema de reactor de polimerización puede comprender un reactor único o múltiples reactores (2 reactores, más de 2 reactores, etc.) del mismo tipo o de tipo diferente. Por ejemplo, el sistema de reactor de polimerización puede comprender un reactor en suspensión, un reactor de fase gaseosa, un reactor de disolución o una combinación 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(de 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 de reactores

- 5 pueden incluir cualquier combinación que incluye, pero no se limita a, reactores con bucles múltiples, reactores de fase gaseosa múltiples, una combinación de reactores de fase gaseosa y de bucle, múltiples reactores a presión elevada o una combinación de reactores a presión elevada tipo bucle y/o de fase gaseosa. Los reactores múltiples pueden operar en serie, en paralelo o ambos.
- 10 De acuerdo con un aspecto, el sistema de reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor en suspensión con bucles 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 con bucles. 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
- 15 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.
- 20

Un proceso de polimerización en suspensión típico (también conocido como el proceso de formación de partículas) se describe, por ejemplo, en las patentes de los 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 cada una de las cuales se incorpora en la presente descripción como referencia en su totalidad.

- 25
- 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 bucles pueden ocurrir en condiciones masivas donde no se usa diluyente.
- 30

Aún de acuerdo con otro aspecto, el sistema de reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de fase gaseosa (por ejemplo, un reactor de lecho fluidizado). Tales sistemas pueden emplear una corriente de reciclado continua que contiene uno o más monómeros que se hace circular de 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 puede añadirse un monómero nuevo o fresco para reemplazar el monómero polimerizado. Tales reactores de fase gaseosa pueden comprender un proceso de polimerización en fase gas de varias etapas de olefinas en el que 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 gaseosa se describe en las patentes de los Estados Unidos núms. 5,352,749, 4,588,790 y 5,436,304, que se incorpora como referencia en la presente descripción en su totalidad.

- 45
- Todavía de acuerdo con otro aspecto, el sistema de reactor de polimerización puede comprender un reactor de polimerización de alta presión, por ejemplo, puede comprender 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.
- 50

Aún de acuerdo con otro aspecto, el sistema de 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 darán como resultado la formación de una disolución del polímero en un medio de reacción. Se puede emplear agitación para obtener mejor control de la temperatura y para mantener uniforme las mezclas de polimerización en toda la zona de polimerización. Se utilizan medios adecuados para disipar el calor exotérmico de la polimerización.

- 60
- El sistema de reactores 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 de reactores adecuados pueden
- 65

comprender adicionalmente sistemas de purificación de materia prima, almacenamiento y preparación de catalizadores, extrusión, enfriamiento del reactor, recuperación del polímero, fraccionamiento, reciclado, almacenamiento, carga, análisis de laboratorio y control de procesos. Dependiendo de las propiedades deseadas del polímero de olefina, puede añadirse hidrógeno al reactor de polimerización según sea necesario (por ejemplo, de forma continua, pulsada, etc.).

Las condiciones de polimerización que pueden controlarse 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 aproximadamente 60 °C a aproximadamente 120 °C, dependiendo del tipo de reactor de polimerización. En algunos sistemas de 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. Típicamente, la presión para las polimerizaciones en fase líquida en un reactor con bucles puede ser menor que 1000 psig. La presión para la polimerización en fase gaseosa puede encontrarse en el intervalo de 200 a 500 psig. En general, la polimerización a presión alta en reactores tubulares o autoclaves puede realizarse a aproximadamente 20 000 a 75 000 psig. Los reactores de polimerización también pueden operarse en una región supercrítica que ocurre generalmente a mayores temperaturas y presiones. La operación por encima del punto crítico 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 como limitaciones al alcance de esta invención. Después de la lectura de la descripción del presente documento, diversos aspectos, modalidades, modificaciones y equivalentes de la misma se le pueden ocurrir a un experto en la técnica sin apartarse del espíritu de la presente invención y/o el alcance de las reivindicaciones adjuntas.

Se determinó el índice de fusión (MI, g/10 min, sedimento) de acuerdo con la norma ASTM D1238 a 190 °C con un peso de 2160 gramos, y el índice de fusión con carga pesada (HLMI, g/10 min, sedimento) se determinó de acuerdo con ASTM D1238 a 190 °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. El ESCR se determinó de acuerdo con la norma ASTM D1693, condición B, con igepal al 10 %.

Los pesos moleculares y las distribuciones de pesos moleculares se obtuvieron mediante el uso de un sistema PL-GPC 220 (Polymer Labs, 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 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 las distribuciones de peso molecular mediante el uso de una resina de polietileno HDPE de Chevron Phillips Chemical Company, MARLEX® BHB5003, como el 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 z 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 de baja deformación (10 %) se realizaron en un reómetro ARES de Rheometrics Scientific, Inc. mediante el uso de geometría de placa paralela. Todas las pruebas reológicas se realizaron a 190 °C. Los datos de viscosidad compleja $|\eta^*|$ frente a los de frecuencia (ω) después se ajustaron a la curva mediante el uso del modelo empírico modificado de Carreau-Yasuda (CY) de tres parámetros para obtener la viscosidad de cizallamiento cero - η_0 , el tiempo de relajación viscoso característico - τ_η y el parámetro de amplitud - a. El modelo empírico simplificado de Carreau-Yasuda (CY) es de la siguiente manera.

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

en donde:

- 5 $|\eta^*(\omega)|$ = magnitud de la viscosidad de cizallamiento compleja;
 η_0 = viscosidad de cizallamiento cero;
 τ_η = tiempo de relajación viscoso ($\tau_\eta(\eta)$);
 a = parámetro de "amplitud" (parámetro CY-a);
 n = fija la pendiente de la ley de potencia final, fijada a 2/11; y
10 ω = frecuencia angular de deformación por cizallamiento oscilatorio.

Los detalles de la significancia e interpretación del modelo CY y los 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, 2ª Edición, John Wiley & Sons (1987); cada uno de los cuales se incorpora en la presente descripción como referencia en su totalidad.

Se usó un ajuste de fluencia para extender el intervalo de baja frecuencia de caracterización reológica a 10^{-4} seg^{-1} . En la prueba de fluencia, se aplicó un esfuerzo de cizallamiento constante σ_0 a la muestra y se registró la deformación por cizallamiento y como una función del tiempo de fluencia t . Aunque los datos dependientes del tiempo generados por la fluencia y las pruebas de 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 la misma información reológica, de manera que los datos de capacitancia de fluencia dependientes del tiempo pueden transformarse en datos dinámicos dependientes de 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 la capacitancia de fluencia dependiente del tiempo $J(t) = \gamma(t)/\sigma_0$ en términos de un espectro discreto J_k de tiempos de retardo τ_k y viscosidad de velocidad de cizallamiento cero η_0 .

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

Si el espectro de retardo discreto describe con precisión los datos de capacitancia, la teoría de la viscoelasticidad lineal permite una descripción cuantitativa de otros tipos de datos experimentales, por ejemplo, el almacenamiento y la capacitancia 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 la capacitancia compleja, el módulo de almacenamiento y de pérdida de datos de barrido de frecuencia dinámica pueden obtenerse 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 retardo, la herramienta Microsoft Excel Solver puede usarse 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 los datos dinámicos dependientes de 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 la capacitancia de fluencia alcance el estado estable, también puede calcularse la función exacta de los espectros de retardo 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 manera 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 moldeado durante 2 minutos adicionales. Las muestras moldeadas se enfriaron después 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 mediante el uso de un reómetro de esfuerzo controlado equipado con un sistema que porta aire (Physica MCR-500, Anton Paar). La cámara de prueba del reómetro se purgó con nitrógeno para minimizar la degradación oxidativa. Tras la equilibración térmica, los especímenes se comprimieron entre las placas hasta un espesor 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 cizallamiento oscilatorio de pequeña deformación (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 seg (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 de tiempo en datos dinámicos dependientes de frecuencia, el intervalo de baja frecuencia se extendió a 10^{-4} rad/seg, dos órdenes de magnitud inferiores al intervalo de frecuencia de la prueba dinámica. Los datos de viscosidad compleja ($|\eta^*|$) frente a los de frecuencia (ω) se ajustaron a la curva 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 apreciablemente durante la medición, lo que puede tomar varias horas en realizarse. Si una muestra de polímero se calienta durante un período de tiempo prolongado sin una estabilización térmica apropiada (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 que se están probando deben tener estabilidad térmica durante al menos 4-5 horas a 190 °C bajo nitrógeno; por ejemplo, polímeros de etileno que contienen al menos 0,4 % en peso. Se encontró que el % de antioxidantes era lo suficientemente estable como para obtener datos de ajuste de fluencia válidos.

Para la medición reológica en las placas paralelas, el espécimen se comprimió entre las placas hasta un espesor de 1,6 mm y después el exceso se recortó. Cuando la muestra se recortó con grandes fuerzas en una dirección, se generó algo de esfuerzo residual para provocar que la deformación se desviara. Por lo tanto, debe evitarse realizar la prueba de fluencia justo después del recorte de la muestra, porque el esfuerzo 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 seg de tiempo de espera, para permitir la relajación de cualquier esfuerzo residual.

La magnitud apropiada del esfuerzo aplicado σ_0 es importante para determinar los datos de fluencia confiables. El esfuerzo σ_0 debe ser lo suficientemente pequeña como para que la deformación permanezca dentro del régimen viscoelástico lineal, y debe ser lo suficientemente grande de manera 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, un esfuerzo aplicado adecuado 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 pueden calcularse mediante 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, descrito anteriormente), y los valores medidos de M_w obtenidos mediante el uso de un detector de dispersión de luz multi-ángulo Dawn EOS (Wyatt). Ver también la patente de los Estados Unidos núm. 8,114,946; J. Phys. Chem. 1980, 84, 649; y Y. Yu, D. C. Rohlfling, G. R Hawley, y P. J. DesLauriers, Polymer Preprint, 44, 49-50, (2003). Estas referencias se incorporan en la presente descripción como referencia en su totalidad.

El contenido de ramificaciones de cadena corta (SCB) y la distribución de ramificación de cadena corta (SCBD) en la distribución de peso molecular pueden determinarse a través de un sistema GPC con detección IR5 (IR5-GPC), en

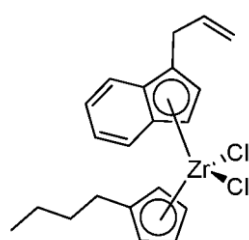
donde el sistema GPC es un sistema PL220 GPC/SEC (Polymer Labs, una empresa de Agilent) equipado con tres columnas HMW-6E Styragel (Waters, MA) para la separación de polímeros. Un detector IR5 MCT de refrigeración termoeléctrica (IR5) (Polymer Char, España) se conectó a las columnas GPC a través de una 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 mediante el uso de una resina MWD HDPE Marlex™ BHB5003 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 mediante el uso de la relación de intensidad de CH₃ (I_{CH3}) a CH₂ (I_{CH2}) acoplado con una curva de calibración. La curva de calibración es un gráfico del contenido de SCB (x_{SCB}) en función de la relación de intensidad de I_{CH3}/I_{CH2}. 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 planas predeterminados por separado por NMR y el fraccionamiento con gradiente de disolvente acoplado con métodos de NMR (SGF-NMR). Mediante 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 relación entre la relación de intensidad y el volumen de elución se convirtió en la distribución de SCB como una función de MWD mediante el uso de una curva de calibración de SCB predeterminada (es decir, relación de intensidad de I_{CH3}/I_{CH2} frente al contenido de SCB) y la curva de calibración de MW (es decir, peso molecular frente al tiempo de elución) para convertir la relación de intensidad de I_{CH3}/I_{CH2} y el tiempo de elución en contenido de SCB y el peso molecular, respectivamente.

Se prepararon soportes activadores de alúmina sulfatada usados en los Ejemplos 1-6 de la siguiente manera. La bohemita se obtuvo de W.R. Grace & Company con la designación "Alúmina A". Este material se impregnó a una humedad incipiente con una solución acuosa de sulfato de amonio para igualar aproximadamente el 15 % de sulfato. Después, esta mezcla se colocó en una bandeja plana y se dejó secar a vacío a aproximadamente 110 °C durante aproximadamente 16 horas. Para calcinar la mezcla en polvo resultante, el material se fluidizó en una corriente de aire seco a aproximadamente 550 °C durante aproximadamente 6 horas. Después, se recolectó la alúmina sulfatada y se almacenó en nitrógeno seco, y se usó sin exposición a la atmósfera.

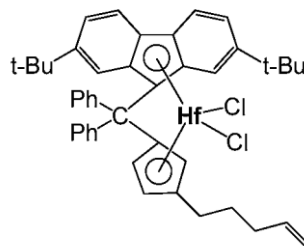
Las polimerizaciones de la planta piloto se llevaron a cabo en un reactor con bucles en suspensión de 30 galones a una velocidad de producción de aproximadamente 30 libras de polímero por hora. Las ejecuciones de polimerización se llevaron a cabo en condiciones de proceso de forma continua de partículas en un reactor con bucles (también denominado proceso en suspensión) poniendo en contacto soluciones de metaloceno separadas, una solución de organoaluminio (triisobutilaluminio, TIBA) y un soporte activador (alúmina sulfatada) en un autoclave agitado de 1 litro (tiempo de residencia de 30 minutos) con salida al reactor tipo bucle. La relación en peso del soporte activador con respecto al metaloceno total (compuestos de primer metaloceno y segundo metaloceno) fue de aproximadamente 1,6:1.

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

Ciertas condiciones de polimerización para los Ejemplos 1-6 se proporcionan en la **Tabla I** a continuación (% 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 590 psig, una temperatura de polimerización de 90 °C, una velocidad de alimentación de 37-43 lb/hr de etileno y 2,9-4,0 ppm total de MET 1 y MET 2 (basado en el peso de diluyente de isobutano). Las estructuras para MET 1 y MET 2, usados en los Ejemplos 1-6, se muestran a continuación:



MET 1



MET 2

Tabla I. Ejemplos 1-6 - Condiciones de polimerización.

Ejemplo	1-Hexeno	H ₂	Relación en peso	C ₂ H ₄	TIBA
	(lb/hr)	(lb/hr)	MET 1/MET2	% en mol	ppm
1	0,28	0,0041	1,03	11,77	143
2	0,24	0,0039	1,31	11,78	129
3	0,26	0,0037	1,34	11,99	109
4	0,30	0,0037	1,20	11,90	117
5	0,23	0,0037	1,27	11,71	110
6	0,28	0,0037	1,27	11,93	118

5 Para los Ejemplos 1-8, se produjeron recipientes de 1 galón moldeados por soplado a partir de las resinas de polímero en las condiciones enumeradas en la **Tabla II** en una máquina de moldeo por soplado alternativa Uniloy con un diámetro de tornillo extrusor de 2,5" y una Relación de L/D de 20:1. El paresón se extruyó mediante el uso de una matriz divergente de 2,5" y después se sopló en un molde para producir botellas industriales de 1 galón que pesaban aproximadamente 105 g.

10 La resistencia de carga superior de la botella se determinó de acuerdo con la norma ASTM D2659, pero con botellas de 1 galón (105 g de peso vacío), llenas de agua y con tapas. Las botellas se envejecieron durante 24 horas a temperatura ambiente antes de probar la resistencia de carga superior, y las botellas se probaron a una velocidad de prueba de 1 pulgada/min y con una deflexión de 0,40 pulgadas. Se probaron cuatro botellas para cada muestra y se registró el promedio.

15 El hinchamiento en la matriz (%) es el tamaño relativo del paresón frente al tamaño de la matriz, y se determinó de la siguiente manera. Se midió el ancho del tapajuntas en el fondo de la botella (fondo plano, LF) y se convirtió en % de hinchamiento en la matriz (diámetro) mediante el uso de las siguientes conversiones:

- 20
- Circunferencia máxima de paresón (PC) = 2 x LF
 - Diámetro máximo de paresón (PD) = PC/π
 - PD = 2 x LF/π
 - Hinchamiento en la matriz (%) = (PD/DD - 1) x 100 %, donde DD es el diámetro de la matriz (2,5")
- 25
- Hinchamiento en la matriz (%) = (((2 x EP/π)/2,5) - 1) x 100 %

EJEMPLOS 1-8

30 La **Figura 1** ilustra las distribuciones de peso molecular bimodal (cantidad de polímero frente al logaritmo de peso molecular) y de los polímeros de los Ejemplos 1 y 3-5, y la **Tabla III** resume las características de peso molecular de los polímeros de los Ejemplos 1-6. Los polímeros de los Ejemplos 1-6 tenían valores de M_z que variaban de 1 600 000 a 2 300 000 g/mol, valores de M_w que variaban de 260 000 a aproximadamente 370 000 g/mol, valores de M_n que variaban de 13 000 a 21 000 g/mol, valores de M_w/M_n que variaban de 12 a 21, y valores de M_z/M_w que variaban de 5 a 8.

35 La **Tabla IV** resume las propiedades del componente de LMW y el componente de HMW de los polímeros de los Ejemplos 1 y 3-5. Las propiedades respectivas del componente de LMW y HMW se determinaron desconvolucionando la distribución de peso molecular (ver, por ejemplo, la **Figura 1**) de cada polímero. Las cantidades relativas de los componentes de LMW y HMW (porcentajes en peso) en el polímero, y el M_p del componente de LMW y el M_p del componente de HMW, se determinaron mediante el uso de un programa de

40

software comercial (Systat Software, Inc., Peak Fit™ v. 4.05). Los otros parámetros de peso molecular para los componentes de LMW y HMW (por ejemplo, Mn, Mw, Mz, etc., de cada componente) se determinaron mediante el uso de los datos deconvolucionados del programa Peak Fit™ y aplicando una función matemática de distribución de Schulz-Flory y un ajuste de pico gaussiano, como se describe generalmente en la patente de Estados Unidos núm. 7,300,983, que se incorpora en la presente descripción como referencia en su totalidad. Como se muestra en la **Tabla IV**, el % en peso del componente de HMW varió de aproximadamente 17 a 25 % en peso, el Mw del componente de HMW varió de 1 200,000 a 1 300,000 g/mol, el Mw/Mn del componente de HMW varió de 2,0 a 2,4, el Mw del componente de LMW varió de 56 000 a 64 000 g/mol, y el Mz/Mw del componente de LMW varió de 1,8 a 2,1.

La **Tabla V** resume ciertas propiedades reológicas a 190 °C para los polímeros de los Ejemplos 1-6. Estos polímeros tenían altos valores de viscosidad de cizallamiento cero que variaban desde 6×10^5 a 2×10^6 Pa-seg para una buena resistencia de fusión en el moldeo por soplado, y viscosidades a 100 seg⁻¹ ($\eta @ 100$) que variaban entre 1100 y 1700 Pa-seg para una buena procesabilidad. Estos parámetros reológicos se determinaron mediante el uso del modelo Carreau-Yasuda con ajuste de fluencia.

El hinchamiento en la matriz del polímero parece correlacionarse 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 seg⁻¹ para el polímero de etileno a 190 °C. En general, cuanto más bajo es el parámetro de pendiente reológica, más bajo es el hinchamiento en la matriz. La **Tabla V** demuestra que los polímeros de los Ejemplos 1-6 tenían parámetros de pendiente reológica en el intervalo de 0,20-0,25, y por lo tanto habrían reducido el hinchamiento en la matriz en comparación con los polímeros con parámetros de pendiente reológica superiores a 0,3 o superiores a 0,4.

La **Tabla VI** resume el flujo de fusión, la densidad y ciertas propiedades de la botella de los Ejemplos 1-8. El Ejemplo comparativo 7 y el Ejemplo Comparativo 8 eran resinas de copolímero de etileno monomodal anchas producidas mediante el uso de un sistema catalítico basado en cromo (Chevron-Phillips Chemical Company LP). Los polímeros de los Ejemplos 1-6 tenían densidades que variaban de 0,956 a 0,958 g/cm³, MI que variaba de 0,04 a 0,18 g/10 min, HLMI que variaba de 17 a 38 g/10 min, y relaciones de HLMI/MI que variaban de 200 a 430. Los polímeros a base de cromo de los Ejemplos 7-8 tenían HLMI similares, pero MI más altos, relaciones más bajas de HLMI/MI y densidades más bajas. Inesperadamente, sin embargo, las propiedades de ESCR (igepal al 10 %) de los Ejemplos 1-6 fueron muy superiores a las de los Ejemplos 7-8; por ejemplo, las propiedades de ESCR de los Ejemplos 1-6 (mayores que 1300 h) fueron 5-10 veces mejores que las de los Ejemplos 7-8. Por lo tanto, los polímeros descritos en la presente descripción pueden proporcionar ESCR mejorado a una densidad equivalente (o mayor) y/o HLMI, en comparación con las resinas a base de cromo. Además, la resistencia de carga superior de la botella para los polímeros de los Ejemplos 1-6 varió de 173 a 184 lb, una mejora significativa en la resistencia sobre los polímeros de los Ejemplos 7-8 (147 a 1561b).

A pesar de los aumentos en los ESCR y las propiedades de resistencia mostradas en la **Tabla VI**, los polímeros de los Ejemplos 1-6 tenían características de hinchamiento en la matriz sorprendentemente comparables (31-38 %) a los polímeros a base de cromo de los Ejemplos 7-8 (28-43 %), como se muestra en la **Tabla II**, así como tiempos de ciclo comparables (velocidades de salida).

Tabla II. Procesamiento de moldeo por soplado de los Ejemplos 1-8

Ejemplo	Hinchamiento en la matriz (%)	Holgura de la matriz (pulgadas)	Carga del motor (amperios)	Contrapresión (psig)	Presión de descarga (psig)	Perfil de temperatura (°F)	Temperatura de fusión de la máquina (°F)	Fusión hasta desborde (°F)	Tiempo de ciclo (seg.)
1	31	0,024	31	60	4960	420	457	453	16,5
2	36	0,024	26	95	5008	420	454	457	16,2
3	36	0,022	29	165	4111	420	460	430	17,8
4	38	0,022	31	125	5448	420	458	457	16,1
5	37	0,022	29	190	3660	420	457	448	18,2
6	36	0,022	30	100	5288	420	458	463	16,6
7	28	0,024	32	230	4810	420	463	472	17,5
8	43	0,024	32	240	4896	420	460	475	17,0

Tabla III. Ejemplos 1 -6 - Caracterización del peso molecular (pesos moleculares en g/mol)

Ejemplo	Mn/1000	Mw/1000	Mz/1000	Mw/Mn	Mz/Mw
1	20,7	362,2	2250	17,5	6,2
2	21,0	269,6	1601	12,9	5,9
3	13,4	275,3	1922	20,6	7,0
4	20,3	287,2	1934	14,1	6,7
5	18,4	264,0	1892	14,4	7,2
6	19,8	292,7	1950	14,8	6,7

Tabla IV. Propiedades del componente de LMW y del componente de HMW de los ejemplos 1 y 3-5 (pesos moleculares en kg/mol)

Ejemplo	Propiedades del componente de LMW							Propiedades del componente de HMW						
	%	Mn	Mw	Mz	Mp	Mw/Mn	Mz/Mw	%	Mn	Mw	Mz	Mp	Mw/Mn	Mz/Mw
1	75	12,9	56,7	119	49,4	4,4	2,1	25	613	1282	2380	950	2,1	1,9
3	82	12,4	58,1	111	56,2	4,7	1,9	18	630	1274	2185	999	2,0	1,7
4	81	12,4	58,5	110	58,9	4,7	1,9	19	531	1202	2123	982	2,3	1,8
5	83	13,5	63,6	116	61,1	4,7	1,8	17	502	1203	2094	1021	2,4	1,7

Tabla V. Ejemplos 1-6 - Caracterización reológica a 190 °C

Ejemplo	Viscosidad de cizallamiento cero (η_0) (Pa-sec)	$\eta @ 0,1 \text{ seg}^{-1}$ (Pa-sec)	$\eta @ 100 \text{ seg}^{-1}$ (Pa-sec)	Parámetro de pendiente reológica @ 100 seg^{-1}
1	1,35E+06	2,03E+05	1680	0,208
2	6,56E+05	1,29E+05	1460	0,226
3	9,24E+05	1,15E+05	1200	0,229
4	1,15E+06	1,25E+05	1270	0,229
5	1,07E+06	9,70E+04	1160	0,249
6	1,07E+06	1,33E+05	1340	0,226

Tabla VI. Ejemplos 1-8 - Flujo de fusión, densidad y propiedades de la botella

Ejemplo	Densidad, (g/cc)	MI (g/10 min)	HLMI (g/10 min)	HLMI/MI	Resistencia de carga superior de la botella (lb)	ESCR (condición B, igepal al 10 %, hora)
1	0,9562	0,18	36,7	204	178	>1300
2	0,9568	0,10	32,2	322	173	>1300
3	0,9561	0,12	31,5	262	184	>1300
4	0,9573	0,10	29,2	292	178	>1300
5	0,9573	0,04	17,2	430	180	>1300
6	0,9565	0,10	37,1	371	177	>1300
7	0,955	0,31	32,4	105	156	125
8	0,954	0,32	31,7	99	147	225

La invención se describió anteriormente con referencia a numerosos aspectos y modalidades, y ejemplos específicos. Muchas variaciones sugerirán a los expertos en la técnica a la luz de la descripción detallada anterior. Todas de tales variaciones evidentes se encuentran comprendidas por el alcance pretendido total de las reivindicaciones adjuntas. Otras modalidades de la invención pueden incluir, pero no se limitan a, las siguientes (las modalidades se describen como "que comprenden" pero, alternativamente, pueden "consistir esencialmente en" o "consistir en"):

Modalidad 1. Un polímero de etileno que tiene una densidad mayor que o igual a aproximadamente 0,954 g/cm³, un índice de fusión con carga pesada (HLMI) en un intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 45 g/10 min, una relación de índice de fusión con alta carga con respecto al índice de fusión (HLMI/MI) en un intervalo de aproximadamente 175 a aproximadamente 600, una pendiente de un gráfico de la viscosidad (en Pa-sec) frente a la velocidad de cizallamiento (en seg⁻¹) del polímero de etileno a 100 seg⁻¹ en un intervalo de aproximadamente 0,15 a aproximadamente 0,30 y una resistencia al agrietamiento por esfuerzo ambiental (ESCR, igepal al 10 %) mayor que o igual a aproximadamente 800 horas.

Modalidad 2. El polímero definido en la modalidad 1, en donde el polímero de etileno tiene una densidad en cualquier intervalo descrito en la presente descripción, por ejemplo, mayor que o igual a aproximadamente 0,9545, mayor que o igual a aproximadamente 0,955, de aproximadamente 0,954 a aproximadamente 0,965, de aproximadamente 0,9545 a aproximadamente 0,962, de aproximadamente 0,955 a aproximadamente 0,965, de aproximadamente 0,954 a aproximadamente 0,962, de aproximadamente 0,955 a aproximadamente 0,960 g/cm³, etc.

Modalidad 3. El polímero definido en cualquiera de las modalidades anteriores, en donde el polímero de etileno tiene un HLMI en cualquier intervalo descrito en la presente descripción, por ejemplo, de aproximadamente 12 a aproximadamente 42, de aproximadamente 15 a aproximadamente 40, de aproximadamente 15 a aproximadamente 38, de aproximadamente 15 a aproximadamente 35, de aproximadamente 16 a aproximadamente 40, de aproximadamente 16 a aproximadamente 38, de aproximadamente 16 a aproximadamente 35, de aproximadamente 17 a aproximadamente 38 g/10 min, etc.

Modalidad 4. El polímero definido en cualquiera de las modalidades anteriores, en donde el polímero de etileno tiene una relación de HLMI/MI en cualquier intervalo descrito en la presente descripción, por ejemplo, de aproximadamente 190 a aproximadamente 550, de aproximadamente 200 a aproximadamente 500, de aproximadamente 210 a aproximadamente 500, de aproximadamente 210 a aproximadamente 480, de aproximadamente 200 a aproximadamente 480, de aproximadamente 200 a aproximadamente 460, de aproximadamente 210 a aproximadamente 460, etc.

Modalidad 5. El polímero definido en cualquiera de las modalidades anteriores, en donde el polímero de etileno tiene una pendiente de un gráfico de la viscosidad (en Pa-sec) frente a la velocidad de cizallamiento (en seg⁻¹)

del polímero de etileno a 100 seg^{-1} (y $190 \text{ }^{\circ}\text{C}$) en cualquier intervalo descrito en la presente descripción, por ejemplo, de aproximadamente 0,15 a aproximadamente 0,28, de aproximadamente 0,15 a aproximadamente 0,27, de aproximadamente 0,16 a aproximadamente 0,30, de aproximadamente 0,16 a aproximadamente 0,28, de aproximadamente 0,17 a aproximadamente 0,27, etc.

Modalidad 6. El polímero definido en cualquiera de las modalidades anteriores, en donde el polímero de etileno tiene una resistencia al agrietamiento por esfuerzo ambiental (ESCR, igepal al 10 %) en cualquier intervalo descrito en la presente descripción, por ejemplo, mayor que o igual a aproximadamente 1000 horas, mayor que o igual a aproximadamente 1100 horas, mayor que o igual a aproximadamente 1200 horas, mayor que o igual a aproximadamente 1300 horas, etc.

Modalidad 7. El polímero definido en cualquiera de las modalidades anteriores, en donde el polímero de etileno tiene una densidad en un intervalo de aproximadamente $0,954$ a aproximadamente $0,962 \text{ g/cm}^3$ (o de aproximadamente $0,9545$ a aproximadamente $0,962 \text{ g/cm}^3$, o de aproximadamente $0,955$ a aproximadamente $0,960 \text{ g/cm}^3$), un HLMI en un intervalo de aproximadamente 15 a aproximadamente 40 g/10 min (o de aproximadamente 15 a aproximadamente 38 g/10 min, o de aproximadamente 15 a aproximadamente 35 g/10 min), una relación de HLMI/MI en un intervalo de aproximadamente 190 a aproximadamente 550 (o de aproximadamente 200 a aproximadamente 500, o de aproximadamente 210 a aproximadamente 480), una pendiente de un gráfico de la viscosidad (en Pa·seg) frente a la velocidad de cizallamiento (en seg^{-1}) del polímero de etileno a 100 seg^{-1} en un intervalo de aproximadamente 0,15 a aproximadamente 0,28 (o de aproximadamente 0,16 a aproximadamente 0,28, o de aproximadamente 0,17 a aproximadamente 0,27), y una resistencia al agrietamiento por esfuerzo ambiental (ESCR, igepal al 10 %) mayor que o igual a aproximadamente 1000 horas (o mayor que o igual a aproximadamente 1100 horas, o mayor que o igual a aproximadamente 1200 horas).

Modalidad 8. El polímero definido en cualquiera de las modalidades anteriores, en donde el polímero de etileno tiene un MI en cualquier intervalo descrito en la presente descripción, por ejemplo, de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,5, de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,25, de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,2, de aproximadamente 0,02 a aproximadamente 0,25, de aproximadamente 0,02 a aproximadamente 0,2 g/10 min, etc.

Modalidad 9. El polímero definido en cualquiera de las modalidades anteriores, en donde el polímero de etileno tiene menos de aproximadamente 0,008 ramificaciones de cadena larga (LCB) por 1000 átomos de carbono totales, por ejemplo, menos de aproximadamente 0,005 LCB, menos de aproximadamente 0,003 LCB, etc.

Modalidad 10. El polímero definido en cualquiera de las modalidades anteriores, en donde el polímero de etileno tiene una distribución de comonomero no convencional (inversa), por ejemplo, el número de ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1000 átomos de carbono totales del polímero en M_w es mayor que el número en M_n , el número de ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1000 átomos de carbono totales del polímero en M_z es mayor que el número en M_w , el número de SCB por 1000 átomos de carbono totales del polímero en M_z es mayor que el número en M_n , 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 que el número a un peso molecular de 10^5 , etc.

Modalidad 11. El polímero definido en cualquiera de las modalidades anteriores, en donde el polímero de etileno tiene un M_w en cualquier intervalo descrito en la presente descripción, por ejemplo, de aproximadamente 200 000 a aproximadamente 400 000, de aproximadamente 225 000 a aproximadamente 400 000, de aproximadamente 250 000 a aproximadamente 400 000, de aproximadamente 250 000 a aproximadamente 350 000, de aproximadamente 240 000 a aproximadamente 360 000, de aproximadamente 240 000 a aproximadamente 300 000 g/mol, etc.

Modalidad 12. El polímero definido en cualquiera de las modalidades anteriores, en donde el polímero de etileno tiene un M_n en cualquier intervalo descrito en la presente descripción, por ejemplo, de aproximadamente 10 000 a aproximadamente 40 000, de aproximadamente 10 000 a aproximadamente 30 000, de aproximadamente 10 000 a aproximadamente 20 000, de aproximadamente 11 000 a aproximadamente 30 000, de aproximadamente 11 000 a aproximadamente 25 000 g/mol, etc.

Modalidad 13. El polímero definido en cualquiera de las modalidades anteriores, en donde el polímero de etileno tiene un peso molecular promedio z (M_z) en cualquier intervalo descrito en la presente descripción, por ejemplo, de aproximadamente 1 400 000 a aproximadamente 3 000 000, de aproximadamente 1 500 000 a aproximadamente 2 500 000, de aproximadamente 1 500 000 a aproximadamente 2 000 000, de aproximadamente 1 400 000 a aproximadamente 2 400 000, de aproximadamente 1 600 000 a aproximadamente 2 200 000 g/mol, etc.

Modalidad 14. El polímero definido en cualquiera de las modalidades anteriores, en donde el polímero de etileno tiene una relación de M_w/M_n en cualquier intervalo descrito en la presente descripción, por ejemplo, de aproximadamente 8 a aproximadamente 25, de aproximadamente 8 a aproximadamente 22, de aproximadamente 10 a aproximadamente 25, de aproximadamente 12 a aproximadamente 25, de aproximadamente 10 a aproximadamente 22, de aproximadamente 11 a aproximadamente 21, de aproximadamente 12 a aproximadamente 21, etc.

Modalidad 15. El polímero definido en cualquiera de las modalidades anteriores, en donde el polímero de etileno tiene una relación de M_z/M_w en cualquier intervalo descrito en la presente descripción, por ejemplo, de aproximadamente 4,5 a aproximadamente 8,5, de aproximadamente 5 a aproximadamente 8,5, de aproximadamente 5 a aproximadamente 8, de aproximadamente 6 a aproximadamente 8, de aproximadamente 6,5 a aproximadamente 7,5, etc.

Modalidad 16. El polímero definido en cualquiera de las modalidades anteriores, en donde el polímero de etileno

tiene una viscosidad de cizallamiento cero (mediante el uso del modelo Carreau-Yasuda con ajuste de fluencia) en cualquier intervalo descrito en la presente descripción, por ejemplo, mayor que o igual a aproximadamente 1×10^5 , mayor que o igual a aproximadamente 2×10^5 , en un intervalo de aproximadamente 1×10^5 a aproximadamente 1×10^7 , en un intervalo de aproximadamente 2×10^5 a aproximadamente 1×10^7 , en un intervalo de aproximadamente 5×10^5 a aproximadamente 5×10^6 , en un intervalo de aproximadamente 6×10^5 a aproximadamente 2×10^6 Pa-seg, etc.

Modalidad 17. El polímero definido en cualquiera de las modalidades anteriores, en donde el polímero de etileno tiene una viscosidad a 100 seg^{-1} ($\eta @ 100$ o $\eta @ 100$) en cualquier intervalo descrito en la presente descripción, por ejemplo, de aproximadamente 800 a aproximadamente 2000, de aproximadamente 800 a aproximadamente 1800, de aproximadamente 800 a aproximadamente 1700, de aproximadamente 900 a aproximadamente 1800, de aproximadamente 1000 a aproximadamente 2000, de aproximadamente 1000 a aproximadamente 1800 Pa-seg, etc.

Modalidad 18. El polímero definido en cualquiera de las modalidades anteriores, en donde el polímero de etileno comprende un componente de peso molecular alto o mayor (HMW) y un componente de peso molecular bajo o menor (LMW).

Modalidad 19. El polímero definido en cualquiera de las modalidades anteriores, en donde el polímero de etileno tiene una distribución de peso molecular bimodal.

Modalidad 20. El polímero definido en cualquiera de las modalidades 18-19, en donde el componente de HMW tiene un peso molecular pico (Mp) en cualquier intervalo descrito en la presente descripción, por ejemplo, de aproximadamente 800 000 a aproximadamente 1 200 000, de aproximadamente 850 000 a aproximadamente 1 100 000, de aproximadamente 900 000 a aproximadamente 1 200 000, de aproximadamente 900 000 a aproximadamente 1 100 000 g/mol, etc.

Modalidad 21. El polímero definido en cualquiera de las modalidades 18-20, en donde el componente de HMW tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) en cualquier intervalo descrito en la presente descripción, por ejemplo, de aproximadamente 1 000 000 a aproximadamente 1 500 000, de aproximadamente 1 000 000 a aproximadamente 1 400 000, de aproximadamente 1 100 000 a aproximadamente 1 400 000 g/mol, de aproximadamente 1 050 000 a aproximadamente 1 350 000 g/mol, etc.

Modalidad 22. El polímero definido en cualquiera de las modalidades 18-21, en donde el componente de HMW tiene un peso molecular promedio en número (Mn) en cualquier intervalo descrito en la presente descripción, por ejemplo, de aproximadamente 400 000 a aproximadamente 800 000, de aproximadamente 400 000 a aproximadamente 700 000, de aproximadamente 450 000 a aproximadamente 800 000, de aproximadamente 450 000 a aproximadamente 700 000 g/mol, etc.

Modalidad 23. El polímero definido en cualquiera de las modalidades 18-22, en donde el componente de HMW tiene una relación de M_z/M_w en cualquier intervalo descrito en la presente descripción, por ejemplo, menor que o igual a aproximadamente 2,5, menor que o igual a 2,2, de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 2,2, de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 2, etc.

Modalidad 24. El polímero definido en cualquiera de las modalidades 18-23, en donde el componente de HMW tiene una relación de M_w/M_n en cualquier intervalo descrito en la presente descripción, por ejemplo, menor que o igual a aproximadamente 3, menor que o igual a aproximadamente 2,5, de aproximadamente 1,8 a aproximadamente 2,7, de aproximadamente 1,8 a aproximadamente 2,5, etc.

Modalidad 25. El polímero definido en cualquiera de las modalidades 18-24, en donde el componente de LMW tiene un peso molecular máximo (Mp) en cualquier intervalo descrito en la presente descripción, por ejemplo, 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 65 000 g/mol, etc.

Modalidad 26. El polímero definido en cualquiera de las modalidades 18-25, en donde el componente de LMW tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) en cualquier intervalo descrito en la presente descripción, por ejemplo, de aproximadamente 42 000 a aproximadamente 80 000, de aproximadamente 42 000 a aproximadamente 75 000, de aproximadamente 50 000 a aproximadamente 80 000, de aproximadamente 50 000 a aproximadamente 70 000 g/mol, etc.

Modalidad 27. El polímero definido en cualquiera de las modalidades 18-26, en donde el componente de LMW tiene un peso molecular promedio en número (Mn) en cualquier intervalo descrito en la presente descripción, por ejemplo, de aproximadamente 8000 a aproximadamente 25 000, de aproximadamente 10 000 a aproximadamente 25 000, de aproximadamente 10 000 a aproximadamente 20 000, de aproximadamente 10 000 a aproximadamente 18 000 g/mol, etc.

Modalidad 28. El polímero definido en cualquiera de las modalidades 18-27, en donde el componente de LMW tiene una relación de M_z/M_w en cualquier intervalo descrito en la presente descripción, por ejemplo, menor que o igual a 2,8, de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 2,8, de aproximadamente 1,6 a aproximadamente 2,7, de aproximadamente 1,6 a aproximadamente 2,5, de aproximadamente 1,6 a aproximadamente 2,4, de aproximadamente 1,7 a aproximadamente 2,3, etc.

Modalidad 29. El polímero definido en cualquiera de las modalidades 18-28, en donde el componente de LMW tiene una relación de M_w/M_n en cualquier intervalo descrito en la presente descripción, por ejemplo, de aproximadamente 3 a aproximadamente 6, de aproximadamente 3,5 a aproximadamente 5,5, de aproximadamente 4 a aproximadamente 5, etc.

Modalidad 30. El polímero definido en cualquiera de las modalidades 18-29, en donde la cantidad del componente de HMW, basado en el polímero total, se encuentra en cualquier intervalo de porcentajes en peso

descritos en la presente descripción, por ejemplo, menor que o igual a aproximadamente 30 %, menor que o igual a aproximadamente 26 %, menor que o igual a aproximadamente 24 %, menor que o igual a aproximadamente 22 %, de aproximadamente 10 a aproximadamente 26 %, de aproximadamente 10 a aproximadamente 24 %, de aproximadamente 12 a aproximadamente 30 %, de aproximadamente 12 a aproximadamente 26 %, de aproximadamente 12 a aproximadamente 24 %, de aproximadamente 14 a aproximadamente 28 %, de aproximadamente 14 a aproximadamente 24 %, etc.

Modalidad 31. El polímero definido en cualquiera de las modalidades anteriores, en donde el polímero de etileno tiene un hinchamiento en la matriz en cualquier intervalo descrito en la presente descripción, por ejemplo, de aproximadamente 28 a aproximadamente 43 %, de aproximadamente 28 a aproximadamente 40 %, de aproximadamente 30 a aproximadamente 40 %, de aproximadamente 32 a aproximadamente 42 %, de aproximadamente 34 a aproximadamente 42 %, de aproximadamente 34 a aproximadamente 40 %, etc.

Modalidad 32. El polímero definido en cualquiera de las modalidades anteriores, en donde el polímero de etileno tiene una resistencia de carga superior de la botella en cualquier intervalo descrito en la presente descripción, por ejemplo, de aproximadamente 150 a aproximadamente 200, de aproximadamente 160 a aproximadamente 200, de aproximadamente 170 a aproximadamente 200, de aproximadamente 170 a aproximadamente 195, de aproximadamente 170 a aproximadamente 190 libras, etc.

Modalidad 33. El polímero definido en cualquiera de las modalidades anteriores, en donde el polímero de etileno es un producto de reactor único, por ejemplo, distinto a una mezcla posterior al reactor de dos polímeros, por ejemplo, que tienen características de peso molecular diferentes.

Modalidad 34. El polímero definido en cualquiera de las modalidades anteriores, en donde el polímero de etileno es un copolímero de etileno/a-olefina.

Modalidad 35. El polímero definido en cualquiera de las modalidades anteriores, 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.

Modalidad 36. El polímero definido en cualquiera de las modalidades anteriores, en donde el polímero de etileno es un copolímero de etileno/1-hexeno.

Modalidad 37. El polímero definido en cualquiera de las modalidades anteriores, en donde el polímero de etileno se produce mediante el uso de un sistema catalítico a base de metaloceno.

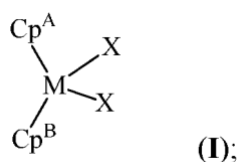
Modalidad 38. Un artículo que comprende el polímero de etileno definido en cualquiera de las modalidades anteriores.

Modalidad 39. Un artículo que comprende el polímero de etileno definido en cualquiera de las modalidades 1-37, en donde el artículo es una película agrícola, una parte de automóvil, una botella, un recipiente para químicos, un tambor, una fibra o tela, una película o un recipiente para envasar alimentos, un artículo de servicios alimenticios, un tanque de combustible, una geomembrana, un envase doméstico, un revestimiento, un producto moldeado, un dispositivo o material médico, un producto de almacenamiento en el exterior, un equipo de funcionamiento interior, una tubería, una lámina o cinta, un juguete o una barrera de tráfico.

Modalidad 40. El polímero definido en la modalidad 37, en donde el sistema catalítico a base de metaloceno comprende el componente catalítico I que comprende cualquier compuesto de metaloceno no puenteado descrito en la presente descripción, el componente catalítico II que comprende cualquier compuesto de metaloceno puenteado descrito en la presente descripción, cualquier activador descrito en la presente descripción y, opcionalmente, cualquier cocatalizador descrito en la presente descripción.

Modalidad 41. El polímero definido en la modalidad 40, en donde el compuesto catalítico I comprende un compuesto de metaloceno no puenteado a base de zirconio o hafnio que contiene dos grupos ciclopentadienilo, dos grupos indenilo o un grupo ciclopentadienilo y uno indenilo.

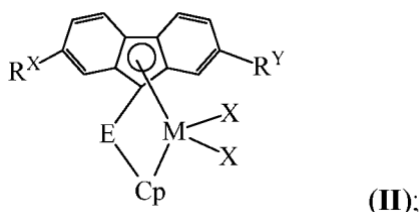
Modalidad 42. El polímero definido en la modalidad 40, en donde el componente catalítico I comprende un compuesto de metaloceno no puenteado que tiene la fórmula (I):



en donde M es cualquier metal de transición del Grupo 4 descrito en la presente descripción, Cp^{A} y Cp^{B} son independientemente cualquier grupo ciclopentadienilo o indenilo descrito en la presente descripción, y cada X es independientemente cualquier ligando monoaniónico descrito en la presente descripción.

Modalidad 43. El polímero definido en cualquiera de las modalidades 40-42, en donde el componente catalítico II comprende un compuesto de metaloceno puenteado a base de zirconio o hafnio con un grupo ciclopentadienilo y un grupo fluorenilo, y con un sustituyente alqueno en el grupo formador de puentes y/o en el grupo ciclopentadienilo.

Modalidad 44. El polímero definido en cualquiera de las modalidades 40-42, en donde el componente catalítico II comprende un compuesto de metaloceno puenteado que tiene la fórmula (II):



en donde M es cualquier metal de transición del Grupo 4 descrito en la presente descripción, Cp es cualquier grupo ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo descrito en la presente descripción, cada X es independientemente cualquier ligando monoaniónico descrito en la presente descripción, R^X y R^Y son independientemente cualquier sustituyente descrito en la presente descripción, y E es cualquiera grupo formador de puentes descrito en la presente descripción.

Modalidad 45. El polímero definido en cualquiera de las modalidades 40-44, en donde el activador comprende un soporte activador, un compuesto de aluminóxano, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante o cualquier combinación de estos.

Modalidad 46. El polímero definido en cualquiera de las modalidades 40-45, en donde el activador comprende un compuesto de aluminóxano.

Modalidad 47. El polímero definido en cualquiera de las modalidades 40-45, en donde el activador comprende un soporte activador, el soporte activador que comprende cualquier óxido sólido tratado con un anión electroaceptor descrito en la presente descripción.

Modalidad 48. El polímero definido en la modalidad 47, en donde el soporte activador comprende 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 con sílice fluorada-clorada, alúmina recubierta con sílice fluorada, alúmina recubierta con sílice sulfatada, alúmina recubierta con sílice fosfatada, o cualquier combinación de estos.

Modalidad 49. El polímero definido en la modalidad 47, en donde el soporte activador comprende un óxido sólido fluorado y/o un óxido sólido sulfatado.

Modalidad 50. El polímero definido en cualquiera de las modalidades 40-49, en donde el sistema catalítico a base de metalloceno comprende un cocatalizador, por ejemplo, cualquier cocatalizador descrito en la presente descripción.

Modalidad 51. El polímero definido en la modalidad 50, en donde el cocatalizador comprende cualquier compuesto de organoaluminio descrito en la presente descripción, es decir, trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, etc.

Modalidad 52. La composición definida en cualquiera de las modalidades 40-51, en donde una relación en peso de componente catalítico I con respecto al componente catalítico II en el sistema catalítico está en cualquier intervalo descrito en la presente descripción, por ejemplo, de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:10, de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 1:5, de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 1:2, etc.

Modalidad 53. El polímero o artículo definido en cualquiera de las modalidades 1-52, en donde el polímero de etileno se produce en cualquier sistema de reactor de polimerización y bajo cualquiera de las condiciones de polimerización descritas en la presente descripción.

Modalidad 54. El polímero definido en la modalidad 53, en donde el sistema de reactor de polimerización comprende un reactor por lotes, un reactor en suspensión, un reactor de fase gaseosa, un reactor en disolución, un reactor de alta presión, un reactor tubular, un reactor de autoclave o una combinación de estos.

Modalidad 55. El polímero definido en la modalidad 53, en donde el sistema de reactor de polimerización comprende un reactor en suspensión, un reactor de fase gaseosa, un reactor en disolución o una combinación de estos, y

Modalidad 56. El polímero definido en la modalidad 53, en donde el sistema de reactor de polimerización comprende un reactor en suspensión con bucles.

Modalidad 57. El polímero definido en cualquiera de las modalidades 53-56, en donde el sistema de reactor de polimerización comprende un único reactor, 2 reactores, o más de 2 reactores.

Modalidad 58. El polímero definido en cualquiera de las modalidades 53-57, en donde las condiciones de polimerización comprenden una temperatura de reacción de polimerización en un intervalo de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 120 °C y una presión de reacción en un intervalo de aproximadamente 200 a aproximadamente 1000 psig (aproximadamente 1,4 a aproximadamente 6,9 MPa).

Modalidad 59. El polímero definido en cualquiera de las modalidades 53-58, en donde las condiciones de polimerización son sustancialmente constantes, por ejemplo, para una calidad de polímero particular.

Modalidad 60. El polímero definido en cualquiera de las modalidades 53-59, en donde se añade hidrógeno al sistema de reactor de polimerización.

Modalidad 61. Un artículo de fabricación (por ejemplo, un artículo moldeado por soplado) que comprende el polímero de etileno definido en cualquiera de las modalidades 1-37 o 40-60.

REIVINDICACIONES

1. Un polímero de etileno que tiene una densidad mayor que o igual a aproximadamente $0,954 \text{ g/cm}^3$, un índice de fusión con carga pesada (HLMI) en un intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 45 g/10 min, una
5 relación de índice de fusión con alta carga con respecto al índice de fusión (HLMI/MI) en un intervalo de aproximadamente 175 a aproximadamente 600, una pendiente de un gráfico de la viscosidad (en Pa·seg) frente a la velocidad de cizallamiento (en seg^{-1}) del polímero de etileno a 100 seg^{-1} en un intervalo de aproximadamente 0,15 a aproximadamente 0,30 y una resistencia al agrietamiento por esfuerzo ambiental (ESCR, igepal al 10 %) mayor que o igual a aproximadamente 800 horas.
10
2. Un artículo moldeado por soplado que comprende el polímero de etileno de la reivindicación 1.
3. El polímero de la reivindicación 1, en donde:
15 la densidad está en un intervalo de aproximadamente $0,954$ a aproximadamente $0,965 \text{ g/cm}^3$;
el HLMI está en un intervalo de aproximadamente 15 a aproximadamente 40 g/10 min;
la relación de HLMI/MI está en un intervalo de aproximadamente 190 a aproximadamente 550;
la pendiente del gráfico de la viscosidad frente a la velocidad de cizallamiento a 100 seg^{-1} está en un intervalo de
aproximadamente 0,15 a aproximadamente 0,28; y
20 el ESCR es mayor que o igual a aproximadamente 1000 horas.
4. El polímero de la reivindicación 3, en donde el polímero de etileno tiene una distribución de peso molecular bimodal:
- 25 5. El polímero de la reivindicación 4, en donde el polímero de etileno comprende un copolímero de etileno/1-buteno, un copolímero de etileno/1 – hexeno o un copolímero de etileno/1-octeno.
6. El polímero de la reivindicación 1, en donde:
30 la densidad está en un intervalo de aproximadamente $0,955$ a aproximadamente $0,960 \text{ g/cm}^3$;
el HLMI está en un intervalo de aproximadamente 15 a aproximadamente 35 g/10 min;
la relación de HLMI/MI está en un intervalo de aproximadamente 210 a aproximadamente 480;
la pendiente del gráfico de la viscosidad frente a la velocidad de cizallamiento a 100 seg^{-1} está en un intervalo de
aproximadamente 0,17 a aproximadamente 0,27; y
35 el ESCR es mayor que o igual a aproximadamente 1200 horas.
7. Un artículo que comprende el polímero de etileno de la reivindicación 5 o la reivindicación 6.
8. El polímero de la reivindicación 1, en donde el polímero de etileno tiene:
40 una relación de M_w/M_n en un intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 22;
una relación de M_z/M_w en un intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 8;
un M_w en un intervalo de aproximadamente 200 000 a aproximadamente 400 000 g/mol; y
una densidad en un intervalo de $0,954$ a $0,962 \text{ g/cm}^3$, preferentemente en donde:
45 el polímero de etileno tiene un índice de fusión en un intervalo de aproximadamente 0,02 a aproximadamente 0,25 g/10 min; y
el polímero de etileno comprende un copolímero de etileno/1-hexeno.
9. El polímero de la reivindicación 1, en donde el polímero de etileno tiene una viscosidad a 100 seg^{-1} en un intervalo de aproximadamente 800 a aproximadamente 2000 Pa·seg.
50
10. El polímero de la reivindicación 1, en donde el polímero de etileno comprende un copolímero de etileno/a-olefina **caracterizado por:**
55 una densidad en un intervalo de aproximadamente $0,9545$ a aproximadamente $0,962 \text{ g/cm}^3$; y
una viscosidad a 100 seg^{-1} en un intervalo de aproximadamente 900 a aproximadamente 1800 Pa·seg.
11. Un artículo que comprende el copolímero de etileno/a-olefina de la reivindicación 10, preferentemente en donde el copolímero de etileno/a-olefina tiene una distribución de peso molecular bimodal.
60
12. El polímero de la reivindicación 1, en donde el polímero de etileno tiene:
un hinchamiento en la matriz en un intervalo de aproximadamente 28 % a aproximadamente 43 %; y
65 una resistencia de carga superior de la botella en un intervalo de aproximadamente 160 a aproximadamente 200 lb.

13. El polímero de la reivindicación 1, en donde el polímero de etileno comprende un componente de alto peso molecular y un componente de bajo peso molecular, y en donde:

el componente de alto peso molecular tiene:

un Mw en un intervalo de aproximadamente 1 000 000 a aproximadamente 1 500 000 g/mol; y
una relación de Mw/Mn en un intervalo de aproximadamente 1,8 a aproximadamente 2,7; y

el componente de bajo peso molecular tiene:

un Mw en un intervalo de aproximadamente 50 000 a aproximadamente 80 000 g/mol; y
una relación de Mz/Mw en un intervalo de aproximadamente 1,6 a aproximadamente 2,5, preferentemente

en donde el polímero de etileno comprende de aproximadamente 12 % en peso a aproximadamente 26 % en peso del componente de alto peso molecular.

14. Un copolímero de etileno/a-olefina que tiene una densidad en un intervalo de aproximadamente 0,9545 a aproximadamente 0,962 g/cm³, un HLMI en un intervalo de aproximadamente 15 a aproximadamente 35 g/10 min, una relación de HLMI/MI en un intervalo de aproximadamente 200 a aproximadamente 500, una pendiente de un gráfico de la viscosidad (en Pa·seg) frente a la velocidad de cizallamiento (en seg⁻¹) del copolímero de etileno/a-olefina a 100 seg⁻¹ en un intervalo de aproximadamente 0,16 a aproximadamente 0,28, y un ESCR mayor que o igual a aproximadamente 1100 horas.

15. El copolímero de la reivindicación 14, en donde el copolímero de etileno/a-olefina se **caracteriza por:**

menos de aproximadamente 0,008 ramificaciones de cadena larga por 1000 átomos de carbono totales; y
una distribución de comonomero inversa, preferentemente

en donde el copolímero de etileno/a-olefina comprende un copolímero de etileno/1-buteno, un copolímero de etileno/1-hexeno o un copolímero de etileno/1-octeno.

