

COMPOSICIONES Y PELÍCULAS DE POLIETILENO

CAMPO TÉCNICO

5 Esta descripción se relaciona con composiciones de polietileno, con películas que tienen una superficie mate que comprenden composiciones de polietileno, y con artículos, tales como etiquetas y envases, que comprenden películas que tienen una superficie mate.

10

INTRODUCCIÓN

A medida que se establece el interés mundial por reducir el desperdicio de envases y hacer que los envases
15 flexibles sean más sustentables, existe un esfuerzo creciente por desarrollar materiales y tecnologías que mejoren la sustentabilidad de los envases flexibles. Las estructuras de película de envasado flexible se forman frecuentemente de múltiples tipos de materiales poliméricos
20 que incluyen, por ejemplo, polietileno, polipropileno, alcohol etilenvinílico, tereftalato de polietileno, poliamida y otros. Estos materiales se combinan típicamente para lograr un equilibrio de propiedades que están más allá del alcance de un solo tipo de material. Sin embargo,
25 debido a la disimilitud de estos materiales, el envase final generalmente no es fácil de reciclar y una mezcla de

materiales también puede generar problemas con el control del proceso. Por lo tanto, también hay un movimiento hacia estructuras de un solo componente (por ejemplo, todas las estructuras de polietileno) para mejorar el perfil de reciclabilidad y reducir los problemas de control del proceso. En el caso de las estructuras que son solo de polietileno, por ejemplo, será necesario mejorar ciertos indicadores de rendimiento (p. ej., propiedades mecánicas) para mantener el nivel de rendimiento que se espera de estas estructuras cuando se forman a partir de diferentes materiales poliméricos. Por lo tanto, son necesarias nuevas tecnologías de procesamiento y resinas de polietileno para superar las deficiencias de rendimiento de las poliolefinas en relación con otros tipos de materiales.

Un área para las nuevas tecnologías de composición de polietileno en el sector del embalaje son las películas que tienen una superficie mate. Una superficie mate puede definirse en términos de propiedades ópticas con menor brillo y valores de turbidez más altos como se describe en la presente descripción. Un enfoque común para obtener una superficie mate es usar una mezcla de polímeros o agentes de relleno inorgánicos. Por ejemplo, algunos métodos usan tereftalato de polietileno orientado mate y polipropileno para producir una superficie mate mientras que otros métodos emplean recubrimientos mate. Además de incorporar

polímeros que no son polietileno, estos métodos introducen procesos adicionales para proporcionar un acabado mate. La coextrusión de una capa mate a base de polietileno es un proceso más aerodinámico, pero la coextrusión todavía depende generalmente de la mezcla de componentes que no son polietileno como polipropileno, copolímeros olefínicos cíclicos y partículas inorgánicas de tamaño micrón en una capa para lograr un acabado mate. Además, incluso cuando se usan diseños de resina de polietileno, ciertas resinas de polietileno son propensas a la formación de polvo, lo que puede generar, por ejemplo, contaminación de los equipos de fabricación de películas.

Por consiguiente, sigue existiendo una necesidad de composiciones de polietileno que permitan lograr una superficie mate en películas poliméricas, que puedan ayudar a suministrar envases reciclables y puedan procesarse sin necesidad de mezclarse con otros polímeros ni generar un exceso de polvo.

20

SUMARIO

La presente invención proporciona composiciones de polietileno que pueden extruirse para formar películas que tengan una superficie mate.

25

En un primer aspecto, se describe una composición de polietileno. La composición de polietileno de acuerdo con las modalidades descritas en la presente comprende de 30 a 70 % en peso de un primer componente de polietileno que tiene una distribución de peso molecular (M_w/M_n) de 1,50 a 2,50; de 30 a 70 % en peso de un segundo componente de polietileno que tiene una distribución de peso molecular (M_w/M_n) de 1,50 a 2,50; en donde el % en peso del primer componente de polietileno y el segundo componente de polietileno se basa en el peso total de la composición de polietileno, en donde el primer componente de polietileno tiene un peso molecular promedio ponderado mayor que el segundo componente de polietileno, en donde la composición de polietileno tiene una densidad de 0,950 a 0,960 g/cm³, un índice de fusión (I_2) de 0,5 a 6,0 g/10 min, una distribución de peso molecular (M_w/M_n) de 2,0 a 6,0 y un M_z de 100.000 a 500.000 g/mol.

En un segundo aspecto, se describe una película. La película de acuerdo con las modalidades descritas en la presente comprende la composición de polietileno del primer aspecto de la invención. También se describe una etiqueta o envase que comprende la película.

Como se analiza a continuación, la presente invención también proporciona artículos, tales como etiquetas y envases, formados a partir de cualquiera de

la composición o películas de polietileno inventivas descritas en la presente.

Estas y otras modalidades se describen con mayor detalle en la Descripción detallada.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

A menos que se indique lo contrario, sea implícito a partir del contexto, o habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes son basadas en el peso, todas las temperaturas son en °C, y todos los métodos de prueba son actuales a la fecha de presentación de la presente descripción.

El término “composición”, como se usa en la presente descripción, se refiere a una mezcla de materiales que comprende la composición, así como productos de reacción y productos de descomposición formados a partir de los materiales de la composición.

“Polímero” significa un compuesto polimérico preparado mediante la polimerización de monómeros, ya sean del mismo tipo o de un tipo diferente. Por lo tanto, el término genérico polímero abarca el término homopolímero (empleado para referirse a polímeros preparados a partir de un solo tipo de monómero, con la comprensión de que puede haber cantidades mínimas de impurezas en la estructura del polímero), y el término copolímero como se define más adelante. Pueden incorporarse cantidades mínimas de impurezas (por ejemplo, residuos del catalizador) en y/o dentro del polímero. Un polímero puede ser un polímero único o una mezcla de polímeros, que incluyen las mezclas de

polímeros que se forman *in situ* durante la polimerización.

El término “interpolímero”, como se usa en la presente descripción, se refiere a polímeros preparados mediante la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. El término genérico interpolímero incluye, por tanto, copolímeros (empleados para referirse a polímeros preparados a partir de dos tipos diferentes de monómeros) y polímeros preparados a partir de más de dos tipos diferentes de monómeros.

Como se usan en la presente descripción, los términos “polímero a base de olefina” o “poliolefina” se refieren a un polímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria de monómero de olefina, por ejemplo, etileno o propileno (basado en el peso del polímero) y, opcionalmente, pueden comprender uno o más comonómeros.

La expresión “interpolímero de etileno/ α -olefina”, como se usa en la presente descripción, se refiere a un interpolímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria (>50 % en moles) de unidades derivadas de monómero de etileno, y las unidades restantes derivadas de una o más α -olefinas. Las α -olefinas típicas usadas en la formación de interpolímeros de etileno/ α -olefina son alquenos C₃-C₁₀.

Como se usa en la presente, la expresión “copolímero de etileno/ α -olefina” se refiere a un copolímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria (>50 % molar) de monómero de etileno y una α -olefina como los únicos dos tipos de monómero.

El término “ α -olefina”, como se usa en la presente descripción, se refiere a un alqueno que tiene un enlace doble en la posición primaria o alfa (α).

“Polietileno” o la expresión “polímero a base de etileno” significarán polímeros que comprenden una cantidad mayoritaria (>50 % molar) de unidades derivadas de monómero de etileno. Esto incluye homopolímeros de polietileno, interpolímeros de etileno/ α -olefina y copolímeros de etileno/ α -olefina. Las formas comunes de polietileno conocidas en la técnica incluyen polietileno de baja densidad (LDPE, por sus siglas en inglés); polietileno lineal de baja densidad (LLDPE, por sus siglas en inglés); polietileno de ultra baja densidad (ULDPE, por sus siglas en inglés); polietileno de muy baja densidad (VLDPE, por sus siglas en inglés); polietileno de media densidad (MDPE, por sus siglas en inglés); polietileno de alta densidad (HDPE, por sus siglas en inglés) polietileno mejorado; elastómeros de polietileno; y plastómeros de polietileno. Estos materiales de polietileno son generalmente conocidos en la técnica; sin embargo, las siguientes descripciones

pueden ser útiles para comprender las diferencias entre algunas de estas diferentes resinas de polietileno.

El término “LDPE” también puede denominarse “polímero de etileno de alta presión” o “polietileno
5 altamente ramificado” y se define como el polímero que se homopolimeriza o se copolimeriza parcial o completamente en reactores de autoclave o tubulares a presiones mayores de 14.500 psi (100 MPa) con el uso de iniciadores de radicales libres, tales como peróxidos (ver, por ejemplo,
10 US 4.599.392, que se incorpora en la presente descripción como referencia). Típicamente, las resinas de LDPE tienen una densidad en el rango de 0,916 a 0,935 g/cm³.

El término “LLDPE” incluye tanto la resina elaborada mediante los sistemas de catalizadores Ziegler-
15 Natta tradicionales y sistemas de catalizadores a base de cromo, así como catalizadores de un solo sitio, que incluyen, pero no se limitan a, catalizadores de bis-metaloceno (a veces denominados “m-LLDPE”) y catalizadores de geometría restringida (CGC) y catalizadores moleculares.
20 Las resinas incluyen copolímeros u homopolímeros de polietileno lineales, sustancialmente lineales o heterogéneos. Los LLDPE contienen menos ramificación de cadena larga que los LDPE e incluyen los polímeros de etileno sustancialmente lineales que se definen
25 adicionalmente en la patente de los EE. UU. núm. 5.272.236,

la patente de los EE. UU. núm. 5.278.272, la patente de los EE. UU. núm. 5.582.923 y la patente de los EE. UU. núm. 5.733.155; las composiciones poliméricas de etileno lineal homogéneamente ramificadas, tales como aquellas en la
5 patente de los EE. UU. núm. 3.645.992; los polímeros de etileno heterogéneamente ramificados, tales como los preparados de acuerdo con el proceso descrito en la patente de los EE. UU. núm. 4.076.698; y/o mezclas de estos (tales como los descritos en US 3.914.342 o US 5.854.045). Los
10 LLDPE pueden fabricarse mediante polimerización en fase gaseosa, en fase solución o en suspensión, o cualquier combinación de estas, usando cualquier tipo de reactor o configuración de reactor conocida en la técnica.

El término “MDPE” se refiere a polietilenos que
15 tienen densidades de 0,926 a 0,940 g/cm³. “MDPE” se fabrica típicamente usando catalizadores de cromo o Ziegler-Natta o usando catalizadores de un solo sitio que incluyen, pero no se limitan a, catalizadores de bis-metaloceno, catalizadores de geometría restringida y
20 catalizadores moleculares, y tienen típicamente una distribución de peso molecular (“MWD”) mayor que 2,5.

El término “HDPE” se refiere a polietilenos que tienen densidades mayores de alrededor de 0,940 g/cm³ y hasta alrededor de 0,970 g/cm³, que en general se preparan
25 con catalizadores Ziegler-Natta, catalizadores de cromo o catalizadores de un solo sitio que incluyen, entre otros,

catalizadores de bis-metaloceno y catalizadores de geometría restringida.

El término “ULDPE” se refiere a polietilenos que tienen densidades de 0,880 a 0,912 g/cm³, que generalmente se preparan con catalizadores Ziegler-Natta, catalizadores de cromo o catalizadores de un solo sitio que incluyen, pero no se limitan a, catalizadores de bis-metaloceno y catalizadores de geometría restringida.

Los “plastómeros/elastómeros de polietileno” son copolímeros de etileno/ α -olefina sustancialmente lineales o lineales, que contienen distribuciones de ramificación de cadena corta homogénea que comprenden unidades derivadas de etileno y unidades derivadas de al menos un comonómero de α -olefina C₃-C₁₀, al menos un comonómero de α -olefina C₄-C₈, o al menos un comonómero de α -olefina C₆-C₈. Los plastómeros/elastómeros de polietileno tienen una densidad de 0,870 g/cm³, o 0,880 g/cm³, o 0,890 g/cm³ a 0,900 g/cm³, o 0,902 g/cm³, o 0,904 g/cm³, o 0,909 g/cm³, o 0,910 g/cm³, o 0,917 g/cm³. Los ejemplos no limitativos de plastómeros/elastómeros de polietileno incluyen plastómeros y elastómeros AFFINITY™ (disponibles de The Dow Chemical Company), plastómeros EXACT (disponibles de ExxonMobil Chemical), Tafmer (disponible de Mitsui), Nexlene™ (disponible de SK Chemicals Co.) y Lucene (disponible de LG Chem Ltd.).

“Mezcla”, “mezcla de polímeros” y términos similares significan una composición de dos o más polímeros. Tal mezcla puede ser miscible o no. Tal mezcla puede estar separada en fases o no. Tal mezcla puede
5 contener o no una o más configuraciones de dominio, determinadas a partir de espectroscopía por transmisión de electrones, dispersión de luz, dispersión de rayos X y cualquier otro método conocido en la técnica. Las mezclas no son laminados, pero una o más capas de un laminado
10 pueden contener una mezcla. Tales mezclas pueden prepararse como mezclas secas, formadas *in situ* (por ejemplo, en un reactor), mezclas fundidas, o mediante el uso de otras técnicas conocidas por las personas del oficio de nivel medio.

15 La expresión “en contacto adherente” y términos similares significan que una superficie facial de una capa y una superficie facial de otra capa están en contacto físico y de fijación entre sí de manera que una capa no pueda retirarse de la otra capa sin dañar las
20 superficies de la interfase (es decir, las superficies faciales que están en contacto) de ambas capas.

Las expresiones “que comprende”, “que incluye”, “que tiene” y sus derivados no excluyen la presencia de cualquier componente, etapa o procedimiento adicional, ya
25 sea que se describa específicamente o no. Para evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas con

el uso del término “que comprende” pueden incluir cualquier aditivo, adyuvante o compuesto adicional, ya sea polimérico o de cualquier otra manera, a menos que se indique lo contrario. Por el contrario, el término “que
5 consiste esencialmente en” excluye del alcance de cualquier mención sucesiva cualquier otro componente, etapa o procedimiento, excepto aquellos que no son esenciales para la operatividad. El término “que consiste en” excluye cualquier componente, etapa o procedimiento
10 no delineado o enumerado específicamente.

La presente invención se relaciona con una composición de polietileno. La composición de polietileno comprende un primer componente de polietileno y un segundo componente de polietileno. El primer componente de
15 polietileno y el segundo componente de polietileno pueden ser una mezcla seca de polímeros, mezcla de polímeros en fundido o mezcla en reactor de polímeros. En algunas modalidades, la composición de polietileno se forma en un único reactor o en un reactor doble tal como un reactor de
20 bucle doble. El primer componente de polietileno y el segundo componente de polietileno no son iguales o idénticos. El primer componente de polietileno tiene un peso molecular (M_w) promedio ponderado mayor que el segundo componente de polietileno. El M_w de cada componente se

puede medir de acuerdo con los métodos de prueba descritos más adelante.

La composición de polietileno tiene una densidad de 0,950 a 0,960 g/cm³. En algunas modalidades, la
5 composición de polietileno tiene una densidad con un límite inferior de 0,950, 0,951, 0,952, 0,953, 0,954, 0,955, 0,956, 0,957, 0,958 o 0,959 g/cm³ y un límite superior de 0,951, 0,952, 0,953, 0,954, 0,955, 0,956, 0,957, 0,958, 0,959 o 0,960 g/cm³. La composición de polietileno tiene un
10 índice de fusión (I₂) de 0,5 a 6,0 g/10 min. En algunas modalidades, la composición de polietileno tiene un índice de fusión (I₂) con un límite inferior de 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0, 3,5, 4,0, 4,5, 5,0 o 5,5 g/10 min y un límite superior de 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0, 3,5, 4,0, 4,5,
15 5,0, 5,5 o 6,0 g/10 min. La composición de polietileno tiene una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 2,0 a 6,0. En algunas modalidades, la composición de polietileno tiene una distribución de peso molecular (Mw/Mn) con un límite inferior de 2,0, 2,5, 3,0, 3,5, 4,0, 4,5, 5,0 o 5,5
20 y un límite superior de 2,5, 3,0, 3,5, 4,0, 4,5, 5,0, 5,5 o 6,0. La composición de polietileno tiene un Mz de 100.000 a 500.000 g/mol. En algunas modalidades, la composición de polietileno tiene un Mz con un límite inferior de 100.000, 150.000, 200.000, 250.000, 300.000, 350.000, 400.000 o
25 450.000 g/mol y un límite superior de 150.000, 200.000, 250.000, 300.000, 350.000, 400.000, 450.000 o

500.000 g/mol. Las características de la composición de polietileno se pueden medir de acuerdo con los métodos de prueba que se describen más adelante.

La composición de polietileno comprende de 30 a 70 % en peso de un primer componente de polietileno, basado en el peso total de la composición de polietileno. En algunas modalidades, la composición de polietileno comprende de 30 a 70 % en peso, o 33 a 65 % en peso o 33 a 66 % en peso, o 30 a 40 % en peso, o 55 a 65 % en peso del primer componente, basado en el peso total de la composición de polietileno. El primer componente de polietileno tiene una distribución de peso molecular (M_w/M_n) de 1,50 a 2,50. En algunas modalidades, el primer componente de polietileno tiene una distribución de peso molecular con un límite inferior de 1,60, 1,70, 1,80, 1,90, 2,00, 2,10, 2,20, 2,30 o 2,40 hasta un límite superior de 2,50, 2,40, 2,30, 2,20, 2,10, 2,00, 1,90, 1,80, 1,70 o 1,60. La distribución de peso molecular (M_w/M_n) del primer componente se puede medir de acuerdo con los métodos de prueba descritos más adelante.

El primer componente de polietileno tiene un M_w mayor que el segundo componente de polietileno. En algunas modalidades, el primer componente de polietileno tiene un M_w de más de 80.000 g/mol, o de más de 100.000 g/mol, o de más de 140.000 g/mol, o de más de 150.000 g/mol, o de más de 180.000 g/mol, o de más de

200.000 g/mol, o de más de 210.000 g/mol, o de más de 230.000 g/mol, o de más de 250.000 g/mol. En algunas modalidades, el primer componente de polietileno tiene una densidad menor que la densidad del segundo componente de polietileno. En algunas modalidades, el primer componente de polietileno tiene una densidad de menos de 0,958 g/cm³, o menos de 0,956 g/cm³, o menos de 0,954 g/cm³, o menos de 0,952 g/cm³, o menos de 0,950 g/cm³, o menos de 0,948 g/cm³, o de 0,940 a 958 g/cm³, o de 0,942 a 0,955 g/cm³, o de 0,944 a 0,953 g/cm³. La densidad de cada componente se puede medir de acuerdo con los métodos de prueba descritos más adelante.

La composición de polietileno comprende de 30 a 70 % en peso de un segundo componente de polietileno, basado en el peso total de la composición de polietileno. En algunas modalidades, la composición de polietileno comprende de 30 a 70 % en peso, o 33 a 65 % en peso o 33 a 66 % en peso, o 30 a 40 % en peso, o 55 a 65 % en peso del segundo componente, basado en el peso total de la composición de polietileno. El segundo componente de polietileno tiene una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 1,50 a 2,50. En algunas modalidades, el segundo componente de polietileno tiene una distribución de peso molecular con un límite inferior de 1,60, 1,70, 1,80, 1,90, 2,00, 2,10, 2,20, 2,30 o 2,40 hasta un límite

superior de 2,50, 2,40, 2,30, 2,20, 2,10, 2,00, 1,90, 1,80, 1,70 o 1,60. La distribución de peso molecular (Mw/Mn) del segundo componente se puede medir de acuerdo con los métodos de prueba descritos más adelante.

5 El segundo componente de polietileno tiene un Mw menor que el primer componente de polietileno. En algunas modalidades, el segundo componente de polietileno tiene un Mw de menos de 80.000 g/mol, o menos de 70.000 g/mol, o menos de 60.000 g/mol, o menos de 50.000 g/mol, o menos de 40.000 g/mol, o menos de 30.000 g/mol. En algunas modalidades, el segundo componente de polietileno tiene una densidad mayor que la densidad del primer componente de polietileno. En algunas modalidades, el segundo componente de polietileno tiene una densidad de más de 0,958 g/cm³, o de más de 0,960 g/cm³, o de más de 0,962 g/cm³, o de más de 0,964 g/cm³, o de más de 0,966 g/cm³, o de más de 0,968 g/cm³, o de 0,958 a 0,974 g/cm³, o de 0,959 a 0,972 g/cm³, o de 0,960 a 0,971 g/cm³. La densidad de cada componente se puede medir de acuerdo con los métodos de prueba descritos más adelante.

Películas

La presente invención también se relaciona con películas que comprenden la composición de polietileno descrita en la presente y que tienen al menos una superficie mate y con artículos, etiquetas y envases

formados a partir de tales películas. La superficie mate puede proporcionar una apariencia deseable. En algunas modalidades, una película comprende la composición de polietileno. En algunas modalidades, la película
5 comprende una capa externa, en donde la capa externa comprende la composición de polietileno de acuerdo con las modalidades descritas en la presente. La película puede ser una película soplada, una película fundida, una película orientada o una película estirable por colada.
10 En una modalidad, la película es una película soplada. En algunas modalidades, la capa externa de la película comprende más de 50 % en peso, más de 60 % en peso, más de 70 % en peso, más de 80 % en peso, más de 90 % en peso, más de 95 % en peso, más de 98 % en peso, más de
15 99 % en peso o más de 99,5 % en peso de la composición de polietileno descrita en la presente.

En algunas modalidades, la película tiene un brillo de menos de 10 %, o menos de 9 % o menos de 8 % o menos de 7 %. El brillo de la película se puede medir de
20 acuerdo con los métodos de prueba descritos más adelante. En algunas modalidades, la película tiene una turbidez total de más de 60 % o más de 70 % o más de 80 %. La turbidez total de la película se puede medir de acuerdo con los métodos de prueba descritos más adelante. En
25 algunas modalidades, la película tiene una turbidez interna de más de 8 %, o más de 10 %, o más de 12 % o más

de 14 % o más de 16 %. La turbidez interna de la película se puede medir de acuerdo con los métodos de prueba descritos más adelante. En algunas modalidades, la película comprende más de 95 % en peso, o más de 97 % en peso, o más de 99 % en peso, o más de 99,9 % en peso de polietileno, basado en el contenido total de polímero de la película. En algunas modalidades, la película no tiene polímeros distintos de polietileno.

La presente invención también proporciona artículos, tales como etiquetas y envases, formados a partir de cualquiera de las películas inventivas descritas en la presente.

La capa externa en una película puede proporcionar una superficie mate. Como se usa en la presente, la expresión "superficie mate" se refiere generalmente a una superficie con una apariencia opaca, en lugar de una apariencia brillante. Una superficie mate, como se describe en la presente, tiene uno o ambos de (1) un brillo de menos de 10 % y (2) una turbidez de más de 60 %.

En algunas modalidades, una película comprende una capa externa que comprende la composición de polietileno de acuerdo con las modalidades descritas en la presente y una capa interna en contacto adherente con la capa externa. En modalidades en las que está presente una capa interna, la capa interna puede comprender un LDPE,

LLDPE, MDPE, HDPE, o una combinación de estos. Los LLDPE adecuados para usar en la capa interna incluyen grados DOWLEX disponibles comercialmente de The Dow Chemical Company. En algunas modalidades, donde está presente una
5 capa interna, la capa interna comprende un polietileno de baja densidad (p. ej., un LDPE o LLDPE) que tiene una densidad de 0,919 a 0,940 g/cm³. Todos los valores individuales y subrangos de 0,919 a 0,940 g/cm³ se incluyen en la presente y se describen en la presente; por ejemplo,
10 la densidad del polietileno de baja densidad puede ser de un límite inferior de 0,919, 0,920, 0,922, 0,925, 0,927, 0,929 o 0,930 g/cm³ a un límite superior de 0,925, 0,930, 0,935 o 0,940 g/cm³. En algunas formas de realización, el polietileno de baja densidad tiene una densidad de 0,930 a
15 0,940 g/cm³.

En algunas modalidades, el polietileno de baja densidad tiene un índice de fusión (I₂) de 0,3 a 5 g/10 minutos. Todos los valores individuales y subrangos de 0,3 a 5 g/10 minutos se incluyen y divulgan en la presente. Por
20 ejemplo, el polietileno de baja densidad puede tener un I₂ de un límite inferior de 0,3, 0,5, 0,7, 0,9, 1,0, 1,2, 1,5, 1,8, 2,0, 2,3, 2,5, 2,7, 3,0, 3,3 o 3,5 g/10 minutos a un límite superior de 2,0, 2,5, 2,8, 3,0, 3,2, 3,5, 3,7, 4,0, 4,2, 4,5, 4,8 o 5 g/10 minutos. Por ejemplo, el polietileno
25 de baja densidad puede tener un I₂ de 2,5 a 4,0 g/10 minutos.

Los ejemplos de polietilenos de baja densidad que pueden usarse en la capa interna en algunas modalidades incluyen polietilenos de baja densidad (LDPE) DOW™ disponibles en el comercio de The Dow Chemical Company, tales como DOW™ LDPE 525E, DOW™ LDPE 410E, DOW™ LDPE 421E, DOW™ LDPE 545E, DOW™ LDPE 555E y DOW™ LDPE 515E, y resinas DOWLEX™ LLDPE disponibles en el comercio de The Dow Chemical Company.

10 Otras capas

Las películas de la presente invención pueden comprender una variedad de otras capas además de una capa externa y una capa interna. La cantidad de capas en la película puede depender de una serie de factores que incluyen, por ejemplo, las propiedades deseadas de la película, la aplicación de uso final, el espesor deseado de la película y otros. Por ejemplo, las otras capas cuando la película se usará en envases pueden ser diferentes de las otras capas que se usan cuando la película se usará como una etiqueta. Los ejemplos de diferentes capas que se pueden usar en diversas formas de realización se analizan con más detalle en la presente. Las películas de la presente invención comprenden hasta 13 capas en algunas modalidades. En diversas modalidades, la película comprende 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 o 13 capas.

En algunas modalidades, una película de la presente invención comprende una segunda capa externa que es una capa selladora. La capa selladora puede usarse para formar un artículo o envase usando la capa selladora para adherir la película a otra película, a un laminado o a sí misma. En algunas modalidades, la capa selladora puede comprender cualquier resina conocida por los expertos en la técnica que sea útil como capa selladora. Los ejemplos de polímeros que pueden usarse para formar una capa selladora en algunas formas de realización de la presente invención incluyen, entre otros, LDPE (por ejemplo, LDPE DOW™ y LDPE AGILITY™ disponibles en el comercio a través de The Dow Chemical Company), LLDPE (por ejemplo, resinas de LLDPE DOWLEX™ disponibles en el comercio a través de The Dow Chemical Company), plastómeros o elastómeros de poliolefina (por ejemplo, plastómeros y elastómeros AFFINITY™ disponibles en el comercio a través de The Dow Chemical Company), copolímeros de etileno-acetato de vinilo (por ejemplo, copolímeros de etileno-acetato de vinilo ELVAX™ disponibles en el comercio a través de The Dow Chemical Company) e ionómeros de copolímeros de etileno y ácido (por ejemplo, ionómeros SURLYN™ disponibles en el comercio a través de The Dow Chemical Company).

En algunas modalidades, la película comprende una segunda capa externa que proporciona una segunda

superficie mate y comprende la composición de polietileno de acuerdo con las modalidades descritas en la presente.

En algunas modalidades, dependiendo del uso deseado o de los requerimientos de la película, la película
5 puede comprender otras capas, tales como capas de barrera. Por ejemplo, para algunos usos, puede ser deseable que la película proporcione una barrera a la humedad, la luz, el aroma/olor y/o la transmisión de oxígeno. Tales capas protectoras pueden comprender, por ejemplo, los polímeros
10 usados en capas protectoras tal como conocen los expertos en la técnica. En tales modalidades, una capa interna de la película comprende copolímero de alcohol etilenvinílico. En algunas de tales modalidades, la película comprende 30 por ciento en peso o menos de copolímero de alcohol
15 etilenvinílico basado en el peso total de la película. En algunas modalidades, la película comprende 20 por ciento en peso o menos de copolímero de alcohol etilenvinílico basado en el peso total de la película. En algunas modalidades, la película comprende 10 por ciento en peso o menos de
20 copolímero de alcohol etilenvinílico basado en el peso total de la película. En algunas modalidades, la película comprende menos de 5 % en peso de copolímero de alcohol etilenvinílico y poliamida basado en el peso total de la película.

25 En modalidades que comprenden una capa interna que tiene copolímero de alcohol etilenvinílico, se puede

incluir una o más capas adhesivas en la película para adherir la(s) capa(s) protectora(s) a otras capas como conocen los expertos en la técnica basados en las enseñanzas de la presente. En general, se puede usar una
5 amplia variedad de composiciones de capa adhesiva para formar una capa adhesiva como conocen los expertos en la técnica basados en las enseñanzas de la presente.

En algunas modalidades, las propiedades de protección pueden no ser tan importantes para la
10 película. En algunas de tales modalidades, la película puede comprender menos de 0,5 por ciento en peso de copolímero de alcohol etilenvinílico basado en el peso total de la película. En algunas modalidades, la película comprende menos de 0,1 por ciento en peso de copolímero
15 de alcohol etilenvinílico basado en el peso total de la película. En algunas modalidades, la película está libre de copolímero de alcohol etilenvinílico y poliamida.

En algunas modalidades, una película de la presente invención tiene un espesor total de al menos 30
20 micrómetros. En algunas modalidades, la película tiene un espesor de hasta 90 micrómetros. En algunas modalidades, la película tiene un espesor de 30 micrómetros a 90 micrómetros.

Las películas de la presente invención pueden
25 presentar una o más propiedades deseables. Como se analizó en otra parte, las películas de la presente

invención tienen una superficie mate. Las películas pueden coextruirse como películas sopladas o películas fundidas mediante técnicas conocidas por los expertos en la técnica basado en las enseñanzas de la presente. En particular, basado en las composiciones de las diferentes capas de película descritas en la presente, las líneas de fabricación de película soplada y las líneas de fabricación de película fundida pueden configurarse para coextruir las películas de la presente invención en una sola etapa de extrusión usando técnicas conocidas por los expertos en la técnica basado en las enseñanzas de la presente.

Etiquetas

Las modalidades de la presente invención también comprenden etiquetas formadas a partir de o que incorporan películas de la presente invención. Tales etiquetas pueden formarse con las composiciones de polietileno de la invención usando técnicas conocidas por los expertos en la técnica en función de las enseñanzas de la presente descripción.

Envases

Las modalidades de la presente invención también comprenden envases formados a partir de o que incorporan composiciones de polietileno de la presente invención.

Tales envases pueden formarse con las composiciones de polietileno inventivas y películas que comprenden tales composiciones usando técnicas conocidas por los expertos en la técnica basado en las enseñanzas de la presente.

5 Los ejemplos de tales envases pueden incluir envases flexibles, bolsas, bolsas de fondo plano, y empaques o bolsas prefabricadas. En algunas modalidades, las películas de la presente invención pueden usarse para envases de alimentos. Los ejemplos de alimentos que pueden
10 incluirse en tales empaques incluyen carnes, quesos, cereales, nueces, jugos, salsas y otros. Tales envases pueden formarse mediante técnicas conocidas por los expertos en la técnica basado en las enseñanzas en la presente descripción y basado en el uso particular del
15 envase (p. ej., tipo de alimento, cantidad de alimento, etc.).

Métodos de prueba

A menos que se indique de otro modo en la
20 presente, se usan los siguientes métodos analíticos en los aspectos descriptivos de la presente invención:

Índice de fusión

El índice de fusión I_2 (o $I2$) se mide de
25 acuerdo con ASTM D-1238 (método B) a 190 °C y a 2,16 kg. Sus valores se informan en g/10 min.

Densidad

Las muestras para la medición de densidad se preparan de acuerdo con ASTM D4703 Anexo A. 1 Proc. C.

5 Las mediciones se realizaron de acuerdo con ASTM D792, Método B, dentro de una hora del prensado de la muestra.

Turbidez

La turbidez se mide de acuerdo con ASTM D 1003.

10 Se usó un Hazeguard Plus (BYK-Gardner USA; Columbia, MD) para la prueba. Para cada prueba, se examinaron 5 muestras y se informó un promedio. Para la turbidez interna, se coloca una pequeña cantidad de aceite mineral en ambas superficies de la película y el aceite se esparce

15 uniformemente usando un hisopo de algodón. La muestra se coloca después lo más cerca posible del puerto de turbidez y se toma una lectura.

Brillo

20 Se midió el brillo en un ángulo de 45° de acuerdo con ASTM D2457 en un medidor de brillo microgloss (Columbia, MD) de 45 grados de BYK-Gardner (Columbia, MD). Para la prueba, las muestras se colocan en un aro telescópico para asegurar que no haya

25 arrugas/pliegues en la película. La muestra se coloca en un fondo negro y el medidor de brillo se coloca sobre la

muestra y se toma una lectura. Se miden cinco réplicas por muestra.

Cromatografía de permeación en gel (GPC, por sus siglas
5 en inglés) y método de deconvolución: densidad, Mw y
Mw/Mn de cada componente

El sistema cromatográfico consistió en un cromatógrafo GPC de alta temperatura PolymerChar GPC-IR (Valencia, España), equipado con un detector infrarrojo
10 interno IR5 (IR5) y viscosímetro de 4 capilares (DV) acoplado a un detector de dispersión de luz (LS, por sus siglas en inglés) láser de 2 ángulos Precision Detectors (Now Agilent Technologies) modelo 2040. Para todas las mediciones de dispersión de luz, se usó el ángulo de 15
15 grados para medición. El compartimiento del horno del automuestreador se fijó a 160° Celsius y el compartimiento de la columna y el detector se fijó a 150° Celsius. Las columnas usadas fueron 4 columnas de lecho mixto lineal de 20 micrómetros de 30 cm “Mixed A” de
20 Agilent. El solvente cromatográfico usado fue 1,2,4-triclorobenceno y contenía 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT, por sus siglas en inglés). La fuente de solvente se roció con nitrógeno. El volumen de inyección usado fue 200 microlitros y la velocidad de flujo fue 1,0
25 mililitro/minuto.

La calibración del conjunto de columnas de GPC se realizó con 21 estándares de poliestireno de distribución de peso molecular estrecha con pesos moleculares que variaban de 580 a 8.400.000 y se dispusieron en 6 mezclas de “cóctel” con al menos una década de separación entre pesos moleculares individuales. Los estándares se adquirieron de Agilent Technologies. Los estándares de poliestireno se prepararon a razón de 0,025 gramos en 50 mililitros de solvente para pesos moleculares iguales a o mayores de 1.000.000, y 0,05 gramos en 50 mililitros de solvente para pesos moleculares menores de 1.000.000. Los estándares de poliestireno se disolvieron previamente a 80 °C con agitación suave durante 30 minutos, después se enfriaron y la solución a temperatura ambiente se transfirió a un horno de disolución del automuestreador a 160 °C durante 30 minutos. Los pesos moleculares máximos del estándar de polietileno se convirtieron a pesos moleculares de polietileno mediante la Ecuación 1 (como se describe en Williams and Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)).:

$$M_{polietileno} = A \times (M_{poliestireno})^B \quad (\text{EC. 1})$$

donde M es el peso molecular, A tiene un valor de 0,4028 y B es igual a 1,0.

Para ajustar los respectivos puntos de calibración equivalentes a polietileno se usó un
5 polinomio de quinto orden.

El recuento total de placas del conjunto de columnas de GPC se realizó con decano que se introdujo en la muestra de control a través de una microbomba controlada con el sistema GPC-IR PolymerChar. El recuento
10 de placas para el sistema cromatográfico debe ser mayor que 18.000 para las 4 columnas de lecho mixto lineal de 20 micrómetros de 30 cm “Mixed A” de Agilent.

Las muestras se prepararon de manera semiautomática con el software “Instrument Control” de
15 PolymerChar, en donde el peso objetivo de las muestras fue 2 mg/ml y el solvente (que contenía 200 ppm de BHT) se añadió a un vial tapado con septo previamente rociado con nitrógeno, por medio del automuestreador de alta temperatura de PolymerChar. Las muestras se disolvieron
20 durante 2 horas a 160 °Celsius con agitación de “baja velocidad”.

Los cálculos de $M_{n(GPC)}$, $M_{w(GPC)}$ y $M_{z(GPC)}$ se basaron en los resultados de GPC usando el detector interno IR5 (canal de medición) del cromatógrafo GPC-IR
25 de PolymerChar de acuerdo con las Ecuaciones 2-4, usando el software PolymerChar GPCOne™, el cromatograma de IR

con valor de referencia restado en cada punto de recolección de datos (i) igualmente espaciado, y el peso molecular equivalente de polietileno obtenido de la curva de calibración de estándares estrechos para el punto (i) de la Ecuación 1.

$$Mn_{(GPC)} = \frac{\sum^i IR_i}{\sum^i \left(IR_i / M_{polietileno_i} \right)} \quad (EC. 2)$$

$$Mw_{(GPC)} = \frac{\sum^i (IR_i * M_{polietileno_i})}{\sum^i IR_i} \quad (EC. 3)$$

$$Mz_{(GPC)} = \frac{\sum^i (IR_i * M_{polietileno_i}^2)}{\sum^i (IR_i * M_{polietileno_i})} \quad (EC. 4)$$

Para monitorear las desviaciones con el transcurso del tiempo, se introdujo en cada muestra un marcador de velocidad de flujo (decano) por medio de una microbomba controlada con el sistema GPC-IR de PolymerChar. Este marcador de velocidad de flujo (FM, por sus siglas en inglés) se usó para corregir linealmente la velocidad de flujo de la bomba (velocidad de flujo(nominal)) para cada muestra mediante la alineación

del RV del pico de decano respectivo dentro de la muestra (RV(FM muestra)) con la del pico de decano dentro de la calibración estrecha de los estándares (RV(FM Calibrado)). Se asume que cualquier cambio en el tiempo del pico del marcador de decano se relaciona con un cambio lineal en la velocidad de flujo (velocidad de flujo(efectiva)) durante la totalidad de la ejecución. Después de calibrar el sistema basado en un pico del marcador de flujo, la velocidad de flujo efectiva (con respecto a la calibración estrecha de estándares) se calcula como Ecuación 5. El procesamiento del pico del marcador de flujo se llevó a cabo por medio del software GPCOne™ de PolymerChar. La corrección de la velocidad de flujo aceptable es tal que la velocidad de flujo efectiva debe estar dentro de +/- 0,5 % de la velocidad de flujo nominal.

Velocidad de flujo(efectiva) = Velocidad de flujo(nominal)

* (RV(FM calibrado) / RV(FM muestra)) (EC. 5)

20

Deconvolución de cromatograma de GPC - El ajuste del cromatograma en una fracción de componente de alto peso molecular (HMW) y de bajo peso molecular (LMW) se logró mediante una distribución de Flory que se amplió con una función de distribución normal de la siguiente manera: Para el eje de log M, 601 puntos Log(M)

igualmente espaciados, espaciados por 0,01, se establecieron entre 2 y 8 que representa el rango de peso molecular entre 100 y 100.000.000 donde Log es la función logarítmica de base 10. A cualquier Log (M) determinado, la población de la distribución de Flory fue en forma de la Ec. 6:

$$dW_f/d\text{Log}M = \left(\frac{2}{M_w}\right)^3 \left(\frac{M_w}{0,868588961964}\right) M^2 e^{(-2M/M_w)} \#Ec. 6$$

donde M_w es el peso molecular promedio en peso de la distribución de Flory y M es el punto de peso molecular del eje x específico, $(10^{[\text{Log}(M)]})$. La fracción de peso de la distribución de Flory se amplió en cada índice $\text{log}(M)$ de 0,01 espaciados equitativamente de acuerdo con una función de distribución normal, de ancho expresado en $\text{Log}(M)$, σ ; y un índice M actual expresado como $\text{Log}(M)$, μ .

$$f_{(\text{Log}M, \mu, \sigma)} = e^{-\frac{(\text{Log}M - \mu)^2}{2\sigma^2}} \#Ec. 7$$

Cabe destacar que antes y después de que se haya aplicado la función de dispersión, el área de la distribución ($dW_f/d\text{Log}M$) como una función de $\text{Log}(M)$ se normaliza a la unidad. Dos distribuciones de fracción en peso, dW_{f1} y dW_{f2} , para componentes de LMW y HMW o componentes 1 y 2 se expresaron con dos valores objetivo de

Mw únicos, Mw_1 y Mw_2 y con composiciones de componentes generales A_1 y A_2 , donde el % en peso de cada composición se cuantifica mediante la división del reactor conocida en el proceso. Ambas distribuciones se ampliaron con el mismo
 5 ancho, s . Las dos distribuciones se sumaron de la siguiente manera:

$$dW_f/d\text{LogM} = A_1 dW_{f1}/d\text{LogM} + A_2 dW_{f2}/d\text{LogM} \quad \text{Ec. 8}$$

donde: $A_1 + A_2 = 1$

10 El resultado de la fracción de peso de la distribución de peso molecular de GPC medida se interpoló a lo largo de los 601 puntos $\log M$ usando un polinomio de 2.º orden. Se usó Microsoft Excel™ 2010 Solver para minimizar la suma de cuadrados de los residuos para el
 15 rango de espacios iguales de 601 puntos LogM entre la distribución de peso molecular interpolada determinada cromatográficamente y los dos componentes de distribución de Flory ampliados (s_1 y s_2), pesados con sus respectivas composiciones de componentes, A_1 y A_2 . Los valores de
 20 inicio de iteración para los componentes son los siguientes:

Componente 1: $Mw_1 = 20.000$, $s = 0,200$ y $A_1 =$
 fracción en peso del componente de HMW

Componente 2: $Mw_2 = 200.000$, $s = 0,200$ y $A_2 =$

25 $1 - A_1$

(Nota $s_1 = s_2$ y $A_1 + A_2 = 1$)

Los límites para los componentes 1 y 2 son tales que s se restringe de tal manera que $s > 0,001$, lo que produce un Mw/Mn de aproximadamente 2,00 y $s < 0,550$, lo que produce un Mw/Mn de aproximadamente 5,71. La composición, A_1 , está limitada entre 0,000 y 1,000. El Mw_1 está limitado entre 2500 y 2.000.000. La composición, A_2 , está limitada entre 0,000 y 1,000. El Mw_2 está limitado entre 2500 y 2.000.000. El motor “no lineal GRG” se seleccionó en Excel Solver™ y la precisión se fijó en 0,00001 y la convergencia se estableció en 0,0001. Las soluciones se obtuvieron después de la convergencia (en todos los casos mostrados, la solución convergió en 60 iteraciones).

La densidad de cada componente se calculó a partir de la siguiente ecuación:

$$\text{Densidad} = 0,955$$

$$- (0,0253573299637067 * \text{LOG}(Mw) - 0,123253224502496)$$

Ejemplos

Se usan los siguientes materiales:

Producción del Ejemplo comparativo (CE1)

Todas las materias primas (monómero y comonómero) y el solvente del proceso (un solvente

isoparafínico de alta pureza con rango de ebullición limitado, Isopar-E) se purifican con tamices moleculares antes de la introducción en el entorno de la reacción. Se suministra hidrógeno de manera presurizada con un grado
5 de alta pureza y no se lo purifica adicionalmente. La corriente de alimentación de monómero del reactor se presuriza con un compresor mecánico por encima de la presión de reacción. La alimentación del solvente y el comonómero se presuriza con una bomba por encima de la
10 presión de reacción. Los componentes catalizadores individuales se diluyen manualmente en lotes con solvente purificado y se presurizan por encima de la presión de reacción. Todos los flujos de alimentación de la reacción se miden con medidores de flujo de masa y se controlan de
15 manera independiente con sistemas de control de válvula automatizada por computador.

Se usa un sistema de reactor único. El reactor continuo de polimerización en solución consistió en un reactor de bucle de circulación isotérmico, no adiabático,
20 lleno de líquido que imita un reactor continuo de tanque agitado (CSTR, por sus siglas en inglés) con eliminación del calor. Es posible el control independiente de todas las alimentaciones nuevas de solventes, monómeros, comonómeros, hidrógenos y componentes catalizadores. A la nueva
25 corriente de alimentación total del reactor (solvente, monómero, comonómero, e hidrógeno) se le controla la

temperatura para mantener una única fase de solución al hacer pasar la corriente de alimentación a través de un intercambiador de calor. La nueva alimentación total al reactor de polimerización se inyecta en el reactor en dos 5 ubicaciones con volúmenes de reactor aproximadamente iguales entre cada ubicación de inyección. La nueva alimentación se controla al recibir cada inyector la mitad del flujo de masa de la nueva alimentación total. Los componentes catalizadores se inyectan en el reactor de 10 polimerización a través de una aguja de inyección. La alimentación primaria del componente catalizador se controla por computador para mantener la conversión del monómero en el reactor en los objetivos especificados. El componente cocatalizador se alimenta basado en la relación 15 molar específica calculada con respecto al componente catalizador primario. Inmediatamente después de cada ubicación de inyección de alimentación del reactor, las corrientes de alimentación se mezclan con los contenidos del reactor de polimerización en circulación con elementos 20 de mezcla estática. Los contenidos del reactor se hacen circular en forma continua a través de intercambiadores de calor que son responsables de eliminar gran parte del calor de la reacción y con la temperatura del lado del refrigerante que es responsable de mantener un entorno de 25 reacción isotérmico a la temperatura especificada. La

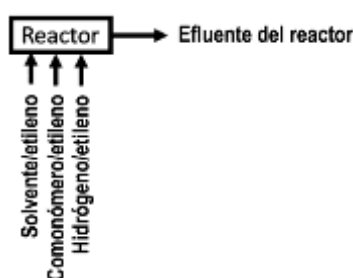
circulación alrededor del bucle del reactor es proporcionada por una bomba.

El efluente del reactor entra en una zona donde se desactiva con la adición de y reacción con un reactivo
5 adecuado (agua) y se agrega un componente de neutralización (estearato de calcio). En esta misma ubicación de salida del reactor, se agregan otros aditivos para la estabilización del polímero (antioxidantes típicos adecuados para la estabilización
10 durante la extrusión y la fabricación de películas sopladas, como octadecil 3,5-di-terc-butil-4-hidroxihiidrocinnamato, tetrakis(metilen(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihiidrocinnamato))metano y tris(2,4-di-terc-butil-fenil) fosfito.

15 Después de la desactivación del catalizador y la adición del aditivo, el efluente del reactor ingresa a un sistema de desvolatilización en donde el polímero se elimina del flujo no polimérico. La fusión del polímero aislado se peletiza y se recolecta. La corriente no
20 polimérica pasa a través de diversas piezas de equipo que separan la mayor parte del etileno que se elimina del sistema. La mayor parte del solvente y el comonomero sin reaccionar se recicla de vuelta al reactor después de pasar a través de un sistema de purificación. Una pequeña
25 cantidad de solvente y comonomero se purga del proceso.

Los flujos de datos de alimentación de la corriente del reactor que corresponden a los valores de la Tabla 1 usados para producir el ejemplo se describen gráficamente en el Diagrama A. Los datos se presentan de tal manera que se tenga en cuenta la complejidad del sistema de reciclado de solventes y que el sistema de reacción pueda tratarse de manera más simple como un diagrama de flujo de paso único.

10 Diagrama A



Producción del Ejemplo comparativo (CE4)

15 Todas las materias primas (monómero, comonomero, hidrógeno) y el solvente del proceso (un solvente isoparafínico de alta pureza con rango de ebullición limitado, Isopar-E) se purifican con tamices moleculares antes de la introducción en el entorno de la
20 reacción. La alimentación del hidrógeno es presurizada por un compresor hasta una presión superior a la de reacción. La corriente de alimentación de monómero del

reactor es presurizada por un compresor hasta una presión superior a la de reacción. La alimentación del solvente y el comonomero se presuriza con una bomba por encima de la presión de reacción. Los componentes individuales del catalizador se alimentan al reactor mediante sistemas de medición de alimentación y bombas específicos. Todos los flujos de alimentación de la reacción se miden con medidores de flujo de masa y se controlan de manera independiente con sistemas de control de válvula automatizada por computador.

Se usa un sistema de dos reactores en una configuración en serie. El primer reactor de polimerización de solución continua consiste en un reactor en bucle de líquido, no adiabático, isotérmico, de circulación que imita un reactor de tanque de agitación continua (CSTR) con eliminación del calor. Es posible el control independiente de todas las alimentaciones nuevas de solventes, monómeros, comonomeros, hidrógenos y componentes catalizadores. La nueva corriente de alimentación total del primer reactor (solvente, monómero, comonomero, e hidrógeno) tiene control de temperatura para mantener una única fase de solución al hacer pasar la corriente de alimentación a través de un intercambiador de calor. La nueva alimentación total del reactor de polimerización se inyectó en el reactor en dos ubicaciones con volúmenes de

reactor aproximadamente iguales entre cada ubicación de inyección. La nueva alimentación se controla al recibir cada inyector la mitad del flujo de masa de la nueva alimentación total. Los componentes del catalizador se inyectan en el reactor de polimerización a través de inyectores específicos. La alimentación primaria de componente catalizador se controla por computador para mantener la conversión de monómero en el reactor en el objetivo especificado. Los componentes del cocatalizador se alimentan basados en relaciones molares especificadas calculadas con respecto al componente catalizador primario. Después de cada ubicación de inyección de alimentación del reactor, las corrientes de alimentación se mezclan con los contenidos del reactor de polimerización en circulación con elementos de mezcla estática. Los contenidos del reactor se hacen circular en forma continua a través de intercambiadores de calor que son responsables de eliminar gran parte del calor de la reacción y con la temperatura del lado del refrigerante que es responsable de mantener un entorno de reacción isotérmico a la temperatura especificada. Una bomba proporciona la circulación alrededor del primer bucle del reactor.

El efluente del primer reactor de polimerización (que contiene solvente, monómero, comonómero, hidrógeno, componentes del catalizador y polímero) sale del primer

reactor y se agrega al segundo reactor. El segundo reactor de polimerización de solución continua consiste en un reactor en bucle de líquido, no adiabático, isotérmico, de circulación que imita un reactor de tanque de agitación continua (CSTR) con eliminación del calor. Es posible el control independiente de todas las alimentaciones nuevas de solventes, monómeros, comonómeros, hidrógenos y componentes catalizadores. La nueva corriente de alimentación total del segundo reactor (solvente, monómero, comonómero, e hidrógeno) tiene control de temperatura para mantener una única fase de solución al hacer pasar la corriente de alimentación a través de un intercambiador de calor. La nueva alimentación total al segundo reactor de polimerización se inyecta en el reactor en dos ubicaciones con volúmenes de reactor aproximadamente iguales entre cada ubicación de inyección. La nueva alimentación se controla al recibir cada inyector la mitad del flujo de masa de la nueva alimentación total. Los componentes del catalizador se inyectan en el reactor de polimerización a través de inyectores específicos. La alimentación primaria de componente catalizador se controla por computador para mantener la conversión de monómero en el reactor en el objetivo especificado. El componente cocatalizador se alimenta basado en una relación molar específica con respecto al componente catalizador primario.

Inmediatamente después de cada ubicación de inyección de alimentación del reactor, las corrientes se mezclan con los contenidos del reactor de polimerización en circulación con elementos de mezcla estática. Los contenidos del segundo reactor se hacen circular en forma continua a través de intercambiadores de calor que son responsables de eliminar gran parte del calor de la reacción y con la temperatura del lado del refrigerante que es responsable de mantener un entorno de reacción isotérmico a la temperatura especificada. Una bomba proporciona la circulación alrededor del segundo bucle del reactor.

El efluente final del reactor entra en una zona donde se desactiva con la adición de y reacción con un reactivo adecuado (agua) y se agrega un componente de neutralización (estearato de calcio). En esta misma ubicación de salida del reactor, se agregan otros aditivos para la estabilización del polímero (antioxidantes típicos adecuados para la estabilización durante la extrusión y la fabricación de películas sopladas, como octadecil 3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinamato, tetrakis(metilen(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinamato))metano y tris(2,4-di-terc-butil-fenil) fosfito.

Después de la desactivación del catalizador y la adición del aditivo, el efluente del reactor ingresa a

un sistema de desvolatilización en donde el polímero se elimina del flujo no polimérico. La fusión del polímero aislado se peletiza y se recolecta. La corriente no polimérica pasa a través de diversas piezas de equipo que separan la mayor parte del etileno que se elimina del sistema. La mayor parte del solvente y el comonomero sin reaccionar se recicla de vuelta al reactor después de pasar a través de un sistema de purificación. Una pequeña cantidad de solvente y comonomero se purga del proceso.

Los flujos de datos de alimentación de la corriente del reactor que corresponden a los valores de la Tabla 1 usados para producir el ejemplo se describen gráficamente en el Diagrama B. Los datos se presentan de tal manera que se tenga en cuenta la complejidad del sistema de reciclado de solventes y que el sistema de reacción pueda tratarse de manera más simple como un diagrama de flujo de paso único.

Diagrama B

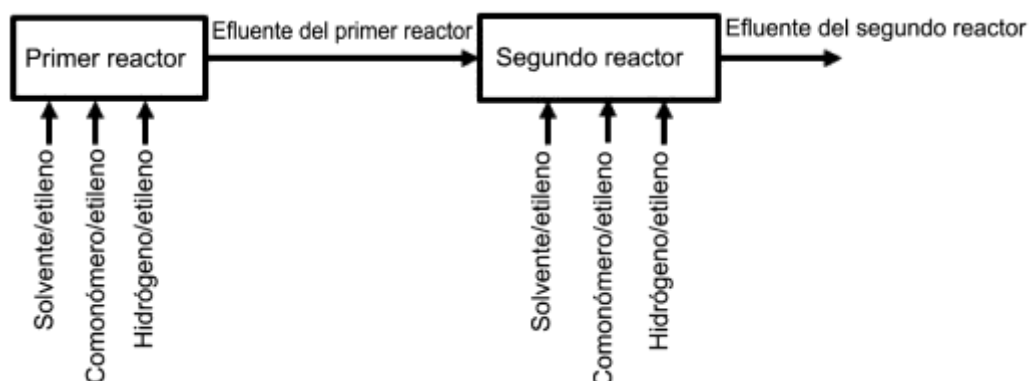


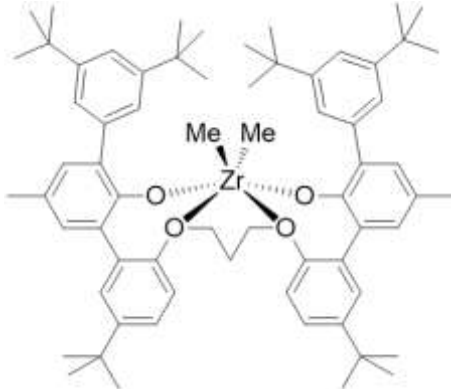
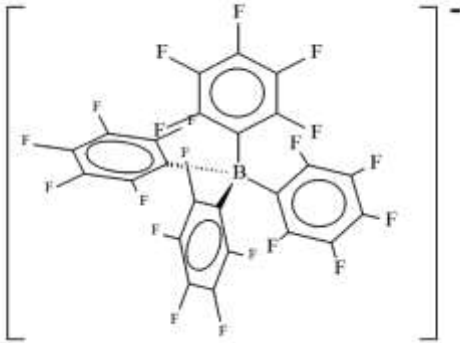
Tabla 1

		CE1	CE4
Configuración del reactor	Tipo	Serie doble	Serie doble
Tipo de comonomero	Tipo	ninguno	1-octeno
Relación de flujo de masa de solvente/etileno de alimentación del primer reactor	g/g	3,09	5,96
Relación de flujo de masa de comonomero/etileno de alimentación del primer reactor	g/g	0,000	0,007
Relación de flujo de masa de hidrógeno/etileno de alimentación del primer reactor	g/g	9,05E-05	6,15E-05
Temperatura del primer reactor	°C	195	177
Presión del primer reactor	barg	50	35
Conversión de etileno del primer reactor	%	93,8	88,4
Tipo de catalizador del primer reactor	Tipo	Cat-A	Cat-C
Relación de metal por tipo de catalizador para el cocatalizador		Ti	Zr
Tipo de cocatalizador 1 del primer reactor	Tipo	--	Cocatalizador A
Tipo de cocatalizador 2 del primer reactor	Tipo	Cocatalizador C	Cocatalizador B
Relación molar de cocatalizador 1 con respecto a catalizador del primer reactor (relación de B con respecto a metal catalizador)	mol/mol	--	1,2
Relación molar de cocatalizador 2 con respecto a catalizador del primer reactor (relación de Al con respecto a metal catalizador)	mol/mol	12,1	10,0
Tiempo de permanencia en el primer reactor	min	6,4	8,6
Porcentaje de alimentación total de etileno al primer reactor	% en peso	100,0%	48,3%
Relación de flujo de masa de solvente/etileno de alimentación del segundo reactor	g/g		2,38

Relación de flujo de masa de comonomero/etileno de alimentación del segundo reactor	g/g		0,0009
Relación de flujo de masa de hidrógeno/etileno de alimentación del segundo reactor	g/g		6,64E-04
Temperatura del segundo reactor	°C		200
Presión del segundo reactor	barg		35
Conversión de etileno del segundo reactor	%		88,2
Tipo de catalizador del segundo reactor	Tipo		Cat-B
Tipo de cocatalizador 1 del segundo reactor	Tipo		Cocatalizador C
Relación molar del cocatalizador 1 con respecto al catalizador del segundo reactor (relación Al con respecto a Ti)	mol/mol		4,0
Tiempo de permanencia en el segundo reactor	min		5,5

Tabla 2

Cat-A	A una suspensión de MgCl ₂ en ISOPAR E (preparada de acuerdo con la patente de los EE. UU. núm. 4.612.300) se añadió EADC y se agitó durante 4 h. Se añadieron TiCl ₄ y VOCl ₄ y se agitó durante 1 h. Se añadió Zr(TMHD) ₄ y la mezcla resultante se agitó durante 8 h antes del uso. La composición del precatalizador comprendía una relación molar de Mg/Al/Ti/V/Zr de 40/10/1/2/0,5.
Cat-B	El sistema catalizador comprendía un catalizador de tipo Ziegler-Natta. La premezcla de catalizador de tipo Ziegler-Natta heterogénea se preparó sustancialmente de acuerdo con la patente de EE. UU. núm. 4.612.300, al añadir secuencialmente a un volumen de ISOPAR E, una suspensión de cloruro de magnesio anhidro en ISOPAR E, una solución de EtAlCl ₂ en heptano y una solución de Ti(O-iPr) ₄ en heptano, para obtener una composición que contiene una concentración de magnesio de 0,20 M y una relación de Mg/Al/Ti de 40/12,5/3. La premezcla de catalizador se puso en contacto con una solución diluida de Et ₃ Al, en la relación molar de Al a Ti especificada en la Tabla 1, para obtener el catalizador activo.

Cat-C	
Cocatalizador A	R_2MeNH^+ (R = alquilo de sebo hidrogenado) 
Cocatalizador B	metil aluminoxano modificado
Cocatalizador C	Trietilaluminio

Procedimiento de elaboración de composiciones de polietileno inventivas

Todas las materias primas (monómero y
 5 comonómero) y el solvente del proceso (un solvente isoparafínico de alta pureza con rango de ebullición limitado, Isopar-E) se purifican con tamices moleculares antes de la introducción en el entorno de la reacción. Se suministra hidrógeno de manera presurizada con un grado
 10 de alta pureza y no se lo purifica adicionalmente. La corriente de alimentación de monómero del reactor se presuriza con un compresor mecánico por encima de la

presión de reacción. La alimentación del solvente y el comonomero se presuriza con una bomba por encima de la presión de reacción. Los componentes catalizadores individuales se diluyen manualmente en lotes con solvente purificado y se presurizan por encima de la presión de reacción. Todos los flujos de alimentación de la reacción se miden con medidores de flujo de masa y se controlan de manera independiente con sistemas de control de válvula automatizada por computador.

Se usa un sistema de dos reactores en una configuración en serie. El primer reactor de polimerización de solución continua consiste en un reactor en bucle de líquido, no adiabático, isotérmico, de circulación que imita un reactor de tanque de agitación continua (CSTR) con eliminación del calor. Es posible el control independiente de todas las nuevas alimentaciones de solventes, monómeros, comonomeros (si se usan), hidrógeno y componentes del catalizador. La nueva corriente de alimentación total del primer reactor (solvente, monómero, comonomero (si se usa) e hidrógeno) se controla térmicamente para mantener una fase de solución única al hacer pasar la corriente de alimentación a través de un intercambiador de calor. La nueva alimentación total del reactor de polimerización se inyectó en el reactor en tres ubicaciones con volúmenes de reactor aproximadamente iguales entre cada ubicación de inyección. La nueva alimentación se controla al recibir

cada inyector la tercer parte del flujo de masa de la nueva alimentación total. Los componentes catalizadores se inyectan en el reactor de polimerización en dos ubicaciones diferentes con volúmenes de reactor similares entre cada 5 ubicación de inyección. La alimentación primaria de componente catalizador se controla por computador para mantener la conversión de monómero en el reactor en el objetivo especificado. Los componentes cocatalizadores se alimentan en función de relaciones molares especificadas 10 calculadas con respecto al componente catalizador primario. Inmediatamente después de cada alimentación del reactor o ubicación de inyección de catalizador, las corrientes se mezclan con los contenidos del reactor de polimerización en circulación con elementos de mezcla estática. Los 15 contenidos del reactor se hacen circular en forma continua a través de intercambiadores de calor que son responsables de eliminar gran parte del calor de la reacción y con la temperatura del lado del refrigerante que es responsable de mantener un entorno de reacción isotérmico a la temperatura 20 especificada. Una bomba proporciona circulación alrededor de cada bucle del reactor.

El segundo reactor de polimerización de solución continua consiste en un reactor en bucle de líquido, no adiabático, isotérmico, de circulación que imita un reactor 25 de tanque de agitación continua (CSTR) con eliminación del calor. Es posible el control independiente de todas las

nuevas alimentaciones de solventes, monómeros, comonómeros (si se usan), hidrógeno y componentes del catalizador. La nueva corriente de alimentación total del segundo reactor (solvente, monómero, comonómero (si se usa) e hidrógeno) se controla térmicamente para mantener una fase de solución única al hacer pasar la corriente de alimentación a través de un intercambiador de calor. La nueva alimentación total al reactor de polimerización se inyecta en el reactor en dos ubicaciones con volúmenes de reactor aproximadamente iguales entre cada ubicación de inyección. La nueva alimentación se controla al recibir cada inyector la mitad del flujo de masa de la nueva alimentación total. Los componentes catalizadores se inyectan en el reactor de polimerización a través de agujas de inyección. La alimentación primaria de componente catalizador se controla por computador para mantener la conversión de monómero en el reactor en el objetivo especificado. El componente del cocatalizador que contiene boro se alimenta basado en la relación molar especificada calculada con respecto al componente catalizador primario, y el componente del cocatalizador que contiene Al se alimenta para alcanzar una concentración específica en el reactor. Inmediatamente después de cada ubicación de inyección de alimentación del reactor, las corrientes se mezclan con los contenidos del reactor de polimerización en circulación con elementos de mezcla estática. Los contenidos de cada reactor se hacen

circular continuamente a través de intercambiadores de calor que son responsables de la eliminación de gran parte del calor de la reacción y con la temperatura del lado del refrigerante es responsable de mantener un entorno de
5 reacción isotérmico a la temperatura especificada. Una bomba proporciona circulación alrededor de cada bucle del reactor.

El efluente del primer reactor de polimerización (que contiene solvente, monómero, comonómero, hidrógeno,
10 componentes del catalizador y polímero) sale del primer reactor y se agrega al segundo reactor.

El efluente del reactor final ingresa a una zona donde se desactiva con la adición y reacción con un reactivo adecuado (agua). En esta misma ubicación de
15 salida del reactor, se agregan otros aditivos para la estabilización del polímero (antioxidantes típicos adecuados para la estabilización durante la extrusión y la fabricación de películas sopladas, como octadecil 3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinamato,
20 tetrakis(metilen(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinamato))metano y tris(2,4-di-terc-butil-fenil) fosfito.

Después de la desactivación del catalizador y la adición del aditivo, el efluente del reactor ingresa a
25 un sistema de desvolatilización en donde el polímero se elimina del flujo no polimérico. La fusión del polímero

aislado se peletiza y se recolecta. La corriente no polimérica pasa a través de diversas piezas de equipo que separan la mayor parte del etileno que se elimina del sistema. La mayor parte del solvente y el comonomero sin reaccionar se recicla de vuelta al reactor después de pasar a través de un sistema de purificación. Una pequeña cantidad de solvente y comonomero se purga del proceso.

Los flujos de datos de alimentación de la corriente del reactor que corresponden a los valores de la Tabla 3 usados para producir el ejemplo se describen gráficamente en el Diagrama 3. Los datos se presentan de tal manera que se tenga en cuenta la complejidad del sistema de reciclado de solventes y que el sistema de reacción pueda tratarse de manera más simple como un diagrama de flujo de paso único.

Diagrama 3

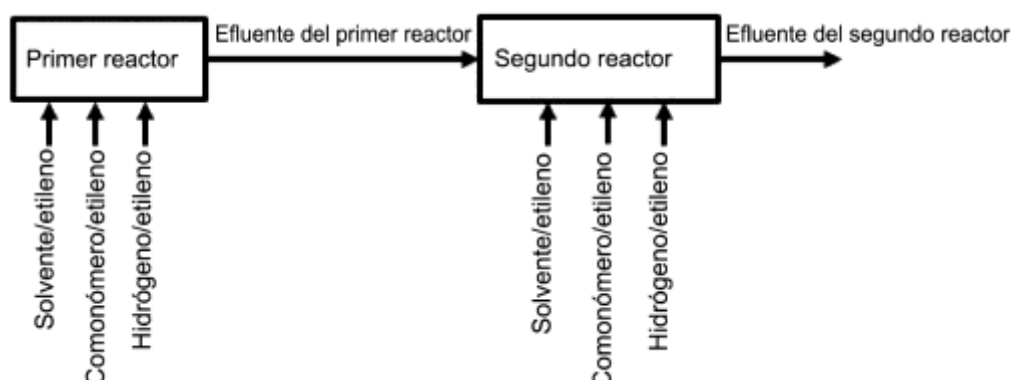
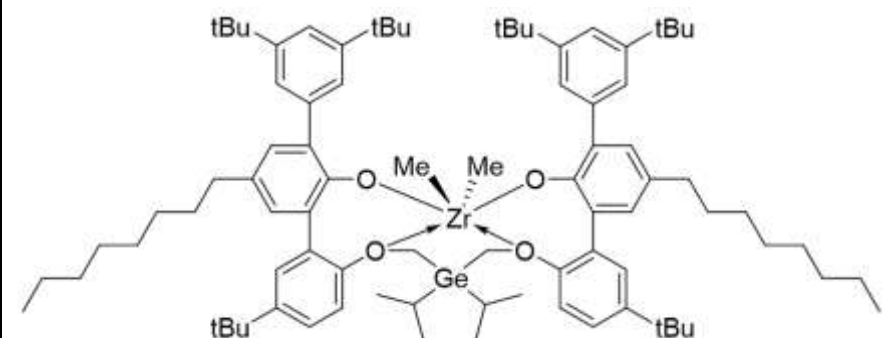
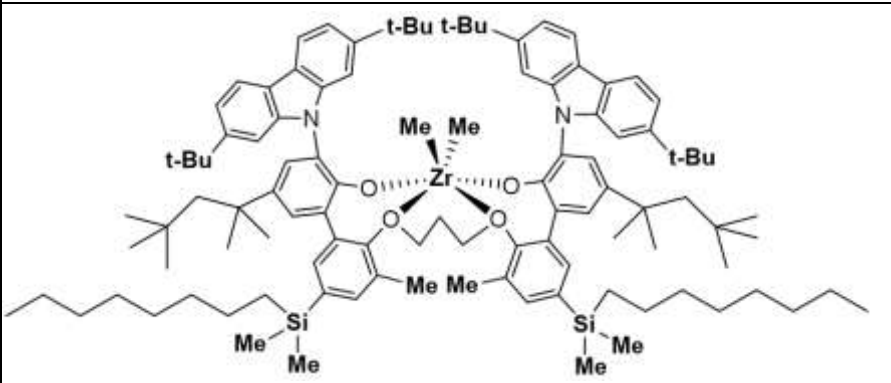
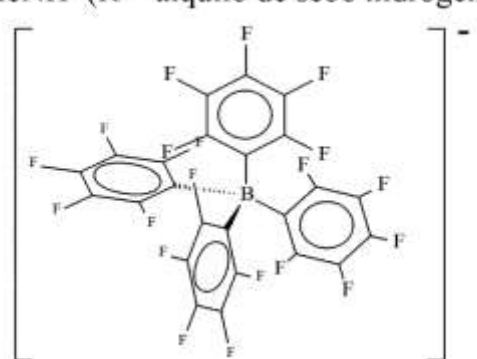


Tabla 3

		IE1	IE2	IE3
Configuración del reactor	Tipo	Serie doble	Serie doble	Serie doble
Tipo de comonomero	Tipo	Ninguno	1-octeno	1-octeno
Relación de flujo de masa de solvente/etileno de alimentación del primer reactor	g/g	5,60	6,05	5,07
Relación de flujo de masa de comonomero/etileno de alimentación del primer reactor	g/g	0,00	0,01	0,005
Relación de flujo de masa de hidrógeno/etileno de alimentación del primer reactor	g/g	3,1E-04	2,8E-04	1,7E-04
Temperatura del primer reactor	°C	155	156	159
Presión del primer reactor	barg	35	35	34
Conversión de etileno del primer reactor	%	71,5	69,7	87,5
Tipo de catalizador del primer reactor	Tipo	Cat-1	Cat-1	Cat-1
Tipo de cocatalizador 1 del primer reactor	Tipo	Cocatalizador-1	Cocatalizador-1	Cocatalizador-1
Tipo de cocatalizador 2 del primer reactor	Tipo	Cocatalizador-2	Cocatalizador-2	Cocatalizador-2
Relación molar de cocatalizador 1 con respecto a catalizador del primer reactor (relación de B con respecto a Zr)	mol/mol	1,8	1,8	1,8
Relación molar de cocatalizador 2 con respecto a catalizador del primer reactor (relación de Al con respecto a Zr)	mol/mol	77,0	74,9	37,2
Tiempo de permanencia en el primer reactor	min	17,2	17,2	13,2

Porcentaje de alimentación total de etileno al primer reactor	% en peso	46,9%	51,3%	62,2%
Relación de flujo de masa de solvente/etileno de alimentación del segundo reactor	g/g	2,54	2,58	1,83
Relación de flujo de masa de comonomero/etileno de alimentación del segundo reactor	g/g	0,00	0,003	0,0006
Relación de flujo de masa de hidrógeno/etileno de alimentación del segundo reactor	g/g	2,8E-05	2,4E-04	1,3E-03
Temperatura del segundo reactor	°C	205	205	205
Presión del segundo reactor	barg	35	34	34
Conversión de etileno del segundo reactor	%	91,6	89,7	85,0
Tipo de catalizador del segundo reactor	Tipo	Cat-2	Cat-2	Cat-2
Tipo de cocatalizador 1 del segundo reactor	Tipo	Cocatalizador-1	Cocatalizador-1	Cocatalizador-1
Tipo de cocatalizador 2 del segundo reactor	Tipo	Cocatalizador-2	Cocatalizador-2	Cocatalizador-2
Relación molar del cocatalizador 1 con respecto al catalizador del segundo reactor (relación de B con respecto a Zr)	mol/mol	26,0	24,5	26,5
Concentración de Al del cocatalizador 2 del segundo reactor	ppm	0,5	0,5	0,5
Tiempo de permanencia en el segundo reactor	min	6,0	6,4	5,5

Tabla 4

Cat-1	
Cat-2	
Cocatalizador 1	R_2MeNH^+ (R = alquilo de sebo hidrogenado) 
Cocatalizador 2	metil aluminoxano modificado

Además, las siguientes composiciones se usan
5 como comparativas:

- DOW™ DGDA-6098 NT 7 (“CE2”): una composición de polietileno disponible comercialmente a través de The Dow Chemical Company (Midland, Michigan).

- UNIVAL™ DMDA-6400 NT 7 (“CE3”) una composición de polietileno disponible comercialmente a través de The Dow Chemical Company (Midland, Michigan).

5 Los Ejemplos comparativos e inventivos tienen las siguientes propiedades medidas de acuerdo con los métodos de ensayo anteriores. El primer componente de polietileno se abrevia “Comp 1” y el segundo componente de polietileno se abrevia “Comp 2” en la siguiente tabla.

10

Tabla 4 - Propiedades de los Ejemplos inventivos y comparativos

	IE1	IE2	IE3	CE1	CE2	CE3	CE4
Densidad (g/cc)	0,957	0,957	0,958	0,956	0,958	0,962	0,955
MI (dg/min)	0,78	1,30	1,35	1,30	0,50	0,91	0,85
Mw/Mn	3,18	5,35	5,65	3,64	10,31	9,05	5,67
Mz (kg/mol)	285,3	375,5	266,1	421,3	1613,2	1351,1	286,5
Densidad del Comp 1 (g/cm ³)	0,943	0,941	0,947	NA	NA	NA	0,946
Densidad del Comp 2 (g/cm ³)	0,957	0,962	0,969	NA	NA	NA	0,966
Mw del Comp 1 (kg/mol)	216,0	254,9	152,7	NA	NA	NA	165,4
Mw del Comp 2 (kg/mol)	59,6	38,3	20,4	NA	NA	NA	27,1
Fracción en peso del Comp 1	0,35	0,35	0,60	NA	NA	NA	0,55
Mw/Mn del Comp 1	2,23	2,23	2,24	NA	NA	NA	2,70
Mw/Mn del Comp 2	2,21	2,44	2,38	NA	NA	NA	2,59

15 Las películas se forman a partir de las composiciones de polietileno (p. ej., la composición de polietileno IE1 se forma en la película IE1, y así

sucesivamente según las Tablas 4 y 5). Se miden el
 brillo, la turbidez total y la turbidez interna. Cada
 película está compuesta por 99 % de cada uno de los
 ejemplos inventivos y comparativos y 1 % de la mezcla
 5 madre de auxiliar de procesamiento disponible
 comercialmente de polímeros Ingenia. Las películas se
 extruyen en una línea de película soplada monocapa de un
 solo extrusor. El espesor nominal de la película es 25
 micrómetros. La línea estaba compuesta por un tornillo
 10 DSBII de 3,5 pulgadas y relación L/D de 30, un cabezal
 monocapa de 8 pulgadas, abertura del cabezal de 70
 milésimas de pulgada y enfriamiento interno de la burbuja
 (IBC, por sus siglas en inglés). La temperatura de fusión
 es 200 °C-220 °C. La relación de soplado es 2,5:1. La
 15 tasa de producción es 250 libras/h.

Tabla 5 - Brillo y turbidez

	IE1	IE2	IE3	CE1	CE2	CE3	CE4
Brillo	6	6	6	41	17	17	11
Turbidez total (%)	81	83	86	21	41	52	44
Turbidez interna (%)	15	17	19	6	7	6	6

20 Los IE1-3 tienen un brillo significativamente
 menor. Por ejemplo, al comparar IE 1 frente a CE 1, las
 composiciones tienen una densidad, Mw/Mn y Mz similares,
 pero el IE1 tiene un brillo significativamente menor. Las

características de las composiciones de polietileno, incluidos la M_w/M_n , M_z y la M_w/M_n de los componentes, dan como resultado películas que tienen una superficie mate de alta turbidez y bajo brillo en comparación con los ejemplos comparativos.