

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 953 841**

51 Int. Cl.:

C08L 23/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.05.2020 PCT/US2020/031151**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.11.2020 WO20223688**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.05.2020 E 20727106 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.06.2023 EP 3962998**

54 Título: **Composiciones y películas a base de polietileno y artículos que comprenden las mismas**

30 Prioridad:

02.05.2019 US 201962842253 P

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

16.11.2023

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2211 H.H. Dow Way
Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:

**HEITSCH, ANDREW T.;
BISWAS, SANJIB;
KAPUR, MRIDULA BABLI;
WILLIAMSON, ALEXANDER;
FONTAINE, PHILIP P.;
GAUBERT, JOSHUA B.;
BAUGH III, DANIEL W.;
WANG, JIN;
ONER-DELIORMANLI, DIDEM;
SINGH, HITENDRA K.;
ASKAR, SHADID;
LORENZO, ARNALDO T.;
DEMIRORS, MEHMET y
KALIHARI, VIVEK**

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 953 841 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

Composiciones y películas a base de polietileno y artículos que comprenden las mismas

5 Campo

La presente invención se refiere a composiciones a base de polietileno, a películas que comprenden dichas composiciones a base de polietileno y a artículos que comprenden dichas composiciones a base de polietileno.

10 Introducción

Algunos envases, tales como los envases de alimentos, se diseñan para proteger el contenido del entorno externo y para facilitar una conservación más larga. Dichos envases frecuentemente se construyen usando películas de barrera con bajas tasas de transmisión de oxígeno (OTR) y tasas de transmisión de vapor de agua (WVTR). Sin embargo, al equilibrar las propiedades de barrera, también se tiene en cuenta la integridad del envase para, por ejemplo, evitar fugas.

Durante muchos años, la industria de las películas se ha esforzado por reducir las tasas de transmisión de vapor de agua mediante diversas técnicas. Algunas de ellas se describen, por ejemplo, en US-2017/130040, la patente US-5.562.905, EP 0 799 274B1, WO 01/70827 y WO2005/090464A1. Se describen otros enfoques en la patente US-6.127.484 y WO 2004/000933A1.

El trabajo previo en la bibliografía destaca la compleja relación entre la morfología de la resina, las propiedades moleculares, las condiciones de fabricación de la película y el rendimiento de la barrera contra el vapor de agua resultante.

Sería deseable tener nuevas resinas de polietileno que puedan proporcionar un rendimiento de barrera contra el vapor de agua mejorado, además de tener una buena procesabilidad y otras propiedades.

30 Descripción detallada

Salvo que se indique lo contrario, implícito en el contexto o habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes se basan en el peso, todas las temperaturas están en °C, y todos los métodos de prueba están actualizados a la fecha de presentación de esta descripción.

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

“Polímero” significa un compuesto polimérico preparado mediante polimerización de monómeros, ya sean del mismo tipo o de un tipo diferente. Por lo tanto, el término genérico polímero abarca el término homopolímero como se define a continuación en el presente documento y el término interpolímero como se define a continuación en el presente documento. Las cantidades traza de impurezas (por ejemplo, residuos de catalizador) pueden incorporarse en el polímero y/o dentro del mismo. Un polímero puede ser un polímero único, una combinación de polímeros o una mezcla de polímeros, incluyendo mezclas de polímeros que se forman *in situ* durante la polimerización.

El término “homopolímero”, como se usa en el presente documento, se refiere a polímeros preparados a partir de un solo tipo de monómero, entendiéndose que pueden incorporarse trazas de impurezas en la estructura del polímero.

El término “interpolímero”, como se usa en la presente descripción, se refiere a polímeros preparados por la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. El término genérico interpolímero incluye de este modo 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.

Las expresiones “polímero a base de olefina” o “poliolefina”, como se usan en el presente documento, se refieren a un polímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria de monómero de olefina, por ejemplo, etileno o propileno (con respecto al peso del polímero) y, opcionalmente, puede comprender uno o más comonómeros.

La expresión “interpolímero de etileno/ α -olefina”, como se usa en el presente documento, se refiere a un interpolímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria (>50 % en moles) de unidades derivadas del 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.

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

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

10 “Polietileno” o “polímero a base de etileno” significa polímeros que comprenden una cantidad mayoritaria (>50 % en moles) de unidades derivadas del monómero de etileno. Esto incluye homopolímeros o copolímeros de polietileno (que significa unidades derivadas de dos o más comonómeros). Las formas comunes de polietileno conocidas en la técnica incluyen polietileno de baja densidad (LDPE); polietileno lineal de baja densidad (LLDPE); polietileno de densidad ultra baja (ULDPE); polietileno de densidad muy baja (VLDPE); polietileno lineal de baja densidad catalizado de un solo sitio, que incluye resinas tanto lineales como sustancialmente lineales de baja densidad (m-LLDPE); plastómeros a base de etileno (POP) y elastómeros a base de etileno (POE); polietileno de densidad media (MDPE); y polietileno de alta densidad (HDPE). Estos materiales de polietileno son conocidos generalmente en la técnica; sin embargo, las siguientes descripciones pueden ser útiles para comprender las diferencias entre algunas de estas resinas de polietileno diferentes.

20 El término “LDPE” también puede denominarse “polímero de etileno de alta presión” o “polietileno altamente ramificado” y se define para indicar que el polímero está parcial o totalmente homopolimerizado o copolimerizado en autoclave o reactores tubulares a presiones por encima de 100 MPa (14.500 psi) con el uso de iniciadores de radicales libres, tales como peróxidos (véase, por ejemplo, el documento US 4.599.392). Las resinas de LDPE tienen típicamente una densidad en el intervalo de 0,916 a 0,935 g/cm³.

25 El término “LLDPE” incluye tanto la resina fabricada usando los sistemas catalizadores tradicionales de Ziegler-Natta y sistemas catalizadores a base de cromo, así como catalizadores de sitio único, que incluyen, pero no se limitan a, catalizadores de mono o bis-ciclopentadienilo sustituidos (denominados típicamente metalloceno), catalizadores de geometría restringida, catalizadores de fosfinimina y catalizadores de ariloxiéter polivalente (denominados típicamente bisfenilfenoxi) e incluye 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 adicionalmente en la patente US-5.272.236, la patente US-5.278.272, la patente US-5.582.923 y la patente US-5.733.155; las composiciones de polímero de etileno lineales homogéneamente ramificadas tales como las de la patente US-3.645.992; los polímeros de etileno heterogéneamente ramificados tales como los preparados según el proceso descrito en la patente US-4.076.698; y/o combinaciones de los mismos (tales como los descritos en patente US-3.914.342 o patente US-5.854.045). Los LLDPE se pueden preparar mediante polimerización en fase gaseosa, en fase de solución o en suspensión o cualquier combinación de las mismas, usando cualquier tipo de reactor o configuración de reactor conocido en la técnica.

40 El término “MDPE” se refiere a polietilenos que tienen densidades de 0,926 a 0,935 g/cm³. “MDPE” se fabrica típicamente usando catalizadores de cromo o Ziegler-Natta o usando catalizadores de sitio único que incluyen, pero no se limitan a, catalizadores de mono o bis-ciclopentadienilo sustituidos (típicamente denominados metalloceno), catalizadores de geometría restringida, catalizadores de fosfinimina y catalizadores polivalentes de ariloxiéter (típicamente denominados bisfenil fenoxi), y típicamente tienen una distribución de peso molecular (“MWD”) superior a 2,5.

45 El término “HDPE” se refiere a polietilenos que tienen densidades superiores a aproximadamente 0,935 g/cm³ y hasta aproximadamente 0,980 g/cm³, que se preparan generalmente con catalizadores de Ziegler-Natta, catalizadores de cromo o catalizadores de sitio único que incluyen, pero no se limitan a, catalizadores de mono o bis-ciclopentadienilo sustituidos (denominados típicamente metalloceno), catalizadores de geometría restringida, catalizadores de fosfinomina y catalizadores polivalentes de ariloxiéter (denominados típicamente bisfenil fenoxi).

50 El término “ULDPE” se refiere a polietilenos que tienen densidades de 0,855 a 0,912 g/cm³, que se preparan generalmente con catalizadores de Ziegler-Natta, catalizadores de cromo o catalizadores de sitio único que incluyen, pero no se limitan a, catalizadores de mono o bis-ciclopentadienilo sustituidos (denominados típicamente metalloceno), catalizadores de geometría restringida, catalizadores de fosfinomina y catalizadores polivalentes de ariloxiéter (denominados típicamente bisfenil fenoxi). Los ULDPE incluyen, pero no se limitan a, plastómeros de polietileno (a base de etileno) y elastómeros de polietileno (a base de etileno). Los elastómeros de polietileno (a base de etileno) tienen generalmente densidades de 0,855 a 0,912 g/cm³.

60 “Combinación”, “combinación de polímeros” y términos similares significan una composición de dos o más polímeros. Una combinación de este tipo puede ser o no miscible. Una combinación de este tipo puede estar o no separada en fases. Una combinación de este tipo puede contener o no una o más configuraciones de dominio, según se determina a partir de espectroscopía electrónica de transmisión, dispersión de luz, dispersión de rayos X y cualquier otro método conocido en la técnica. Las combinaciones no son laminadas, pero una o más capas de un laminado pueden contener una combinación. Dichas combinaciones pueden prepararse como combinaciones secas, formadas *in situ* (por ejemplo, en un reactor), combinaciones de fusión o usando otras técnicas conocidas por los expertos en la técnica.

Los términos “que comprende/n”, “que incluye/n”, “que tiene/n” y sus derivados no pretenden excluir la presencia de ningún componente, etapa o procedimiento adicional, ya sea que se describa específicamente o no. Para evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas mediante el uso de la expresión “que comprende/n” pueden incluir cualquier aditivo, adyuvante o compuesto adicional, ya sea polimérico o no, salvo que se indique lo contrario. Por el contrario, la expresión “que consiste/n esencialmente en” excluye del alcance de cualquier enumeración posterior cualquier otro componente, etapa o procedimiento, excepto aquellos que no son esenciales para la operatividad. La expresión “que consiste/n en” excluye cualquier componente, etapa o procedimiento que no esté específicamente delimitado o enumerado.

La presente invención se refiere en general a composiciones a base de polietileno adecuadas para aplicaciones de envasado. Cuando se incorporan en películas, las composiciones a base de polietileno pueden proporcionar una reducción en las tasas de transmisión de vapor de agua. Sin desear limitarse a la teoría, se cree que la combinación de un diseño único para una composición de polietileno y una cantidad específica de un nucleador puede suministrar un rendimiento de barrera mejorado. Las composiciones a base de polietileno de la invención se pueden incorporar en películas y artículos que tienen una barrera mejorada y, en particular, una barrera aumentada contra el vapor de agua. Debido a que las composiciones de la invención se basan en polietileno, en algunas realizaciones, las películas y los artículos pueden formarse total o sustancialmente en su totalidad a partir de poliolefinas, lo que hace que las películas y los artículos sean más fácilmente reciclables.

En un aspecto, una composición a base de polietileno adecuada para aplicaciones de envasado comprende (a) al menos un 97 % en peso, con respecto al peso total de la composición a base de polietileno, de una composición de polietileno que comprende:

(i) del 25 al 37 por ciento en peso de una primera fracción de polietileno que tiene una densidad en el intervalo de 0,935 a 0,947 g/cm³ y un índice de fusión (I_2) de menos de 0,1 g/10 minutos; y

(ii) del 63 al 75 por ciento en peso de una segunda fracción de polietileno; y

(b) de 90 a 540 ppm, con respecto al peso total de la composición a base de polietileno de una sal de calcio del ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, en donde la composición de polietileno tiene menos de 0,10 ramificaciones por 1.000 átomos de carbono cuando se mide usando RMN de ¹³C, en donde la densidad de la composición a base de polietileno es de al menos 0,965 g/cm³, y en donde el índice de fusión (I_2) de la composición a base de polietileno es de 0,5 a 10 g/10 minutos.

En algunas realizaciones, la primera fracción de polietileno tiene una densidad de 0,940 a 0,947 g/cm³. En algunas realizaciones, la segunda fracción de polietileno tiene una densidad de 0,970 g/cm³ o más. En algunas realizaciones, la composición de polietileno comprende del 25 al 37 por ciento en peso de la primera fracción de polietileno que tiene una densidad en el intervalo de 0,940 a 0,947 g/cm³ y del 63 al 75 por ciento en peso de la segunda fracción de polietileno que tiene una densidad de 0,970 g/cm³ o superior.

En algunas realizaciones, la composición de polietileno comprende del 30 al 37 por ciento en peso de la primera fracción de polietileno.

En algunas realizaciones, la segunda fracción de polietileno tiene un índice de fusión (I_2) de al menos 100 g/10 minutos. En algunas realizaciones, la segunda fracción de polietileno tiene un índice de fusión (I_2) al menos de 100 g/10 minutos a 10.000 g/10 minutos o más. La segunda fracción de polietileno tiene un índice de fusión (I_2) de al menos 100 g/10 minutos y hasta 10.000 g/10 minutos, en algunas realizaciones. La segunda fracción de polietileno tiene un índice de fusión (I_2) de al menos 100 g/10 minutos y hasta 1.000 g/10 minutos, en algunas realizaciones. En algunas realizaciones, la relación del índice de fusión (I_2) de la segunda fracción de polietileno con respecto al índice de fusión (I_2) de la primera fracción de polietileno es de al menos 1.000.

En algunas realizaciones, la composición a base de polietileno tiene un índice de fusión global (I_2) de 2,5 g/10 minutos o menos.

En algunas realizaciones, la composición a base de polietileno tiene una relación de viscosidad de cizallamiento cero de menos de 2,0.

En algunas realizaciones, la composición de polietileno tiene menos de 0,05 ramificaciones por 1.000 átomos de carbono cuando se mide usando RMN de ¹³C. La composición de polietileno tiene menos de 0,03 ramificaciones por 1.000 átomos de carbono cuando se mide usando RMN de ¹³C en algunas realizaciones. La composición a base de polietileno, en algunas realizaciones, tiene menos de 25 instauraciones no vinílicas por 1 millón de carbonos. La composición a base de polietileno, en algunas realizaciones, tiene menos de 20 instauraciones no vinílicas por 1 millón de carbonos. En algunas realizaciones, la composición de polietileno tiene menos de 0,05 ramificaciones por 1.000 átomos de carbono cuando se mide usando RMN de ¹³C y menos de 20 insaturaciones no vinílicas por 1 millón de carbonos.

5 En algunas realizaciones, la composición a base de polietileno comprende además una sal metálica de ácido graso en una cantidad de 45 a 360 ppm basada en el peso total de la composición. El metal en la sal metálica de ácido graso es preferiblemente cinc o magnesio. La sal metálica de ácido graso es al menos uno de estearato de cinc y palmitato de cinc, en algunas realizaciones.

En algunas realizaciones, la composición a base de polietileno comprende además sílice en una cantidad de 75 a 800 ppm, basada en el peso total de la composición.

10 En algunas realizaciones, cuando la composición a base de polietileno se incorpora en una película monocapa, la película presenta una WVTR de 0,04 g mm/m² día o menos (0,1 o menos (g-mil)/(100 pulgadas²-día)) cuando se mide según la norma ASTM F1249-06 a 38 °C y una humedad relativa del 100 %.

15 En otro aspecto, la presente invención se refiere a una película que comprende cualquiera de las composiciones a base de polietileno descritas en el presente documento.

En otro aspecto, la presente invención se refiere a un artículo, tal como un envase para alimentos, que comprende cualquiera de las composiciones o películas a base de polietileno descritas en el presente documento.

20 Composición de polietileno

25 Como se ha analizado anteriormente, las composiciones a base de polietileno de la presente invención comprenden una composición de polietileno que comprende (i) del 25 al 37 por ciento en peso de una primera fracción de polietileno que tiene una densidad en el intervalo de 0,935 a 0,947 g/cm³ y un índice de fusión (I₂) de menos de 0,1 g/10 minutos; y (ii) del 63 al 75 por ciento en peso de una segunda fracción de polietileno, en donde la composición de polietileno tiene menos de 0,10 ramificaciones por 1.000 átomos de carbono cuando se mide usando RMN de ¹³C, en donde la densidad de la composición a base de polietileno es de al menos 0,965 g/cm³, y en donde el índice de fusión (I₂) de la composición a base de polietileno es de 0,5 a 10 g/10 minutos.

30 La composición de polietileno puede comprender una combinación de dos o más realizaciones tal como se describe en el presente documento.

35 En una realización, la composición de polietileno tiene una densidad de al menos 0,965 g/cm³. En algunas realizaciones, la composición de polietileno tiene una densidad de al menos 0,968 g/cm³. La composición de polietileno, en algunas realizaciones, tiene una densidad de hasta 0,976 g/cm³. En algunas realizaciones, la composición de polietileno tiene una densidad en el intervalo de 0,965 a 0,976 g/cm³, por ejemplo, de 0,965 a 0,970, o de 0,967 a 0,969, o de 0,965 a 0,970 g/cm³. Por ejemplo, la densidad puede ser de un límite inferior de 0,965 o 0,967 g/cm³, a un límite superior de 0,970, 0,972, 0,975 o 0,976 g/cm³.

40 La composición de polietileno tiene un índice de fusión (I₂ o I₂; a 190 °C / 2,16 kg) de 0,5 a 10 g/10 minutos. Por ejemplo, el índice de fusión (I₂ o I₂; a 190 °C / 2,16 kg) puede ser de un límite inferior de 0,5, 0,7, 0,9, 1,0, 1,1, 1,2, 1,5, 2, 3, 4 o 5 g/10 minutos, a un límite superior de 1,5, 2, 2,5, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 g/10 minutos. En algunas realizaciones, la composición de polietileno tiene un índice de fusión (I₂) de 0,5 a 5 g/10 minutos, o de 0,5 a 2,5 g/10 minutos, o de 0,7 a 3 g/10 minutos, o de 1,0 a 2,0 g/10 minutos, o de 1,0 a 1,5 g/10 minutos.

45 En algunas realizaciones, la composición de polietileno tiene una relación de índice de fusión (I₁₀/I₂) de 10 o más. La composición de polietileno tiene una relación de índice de fusión (I₁₀/I₂) de hasta 17 en algunas realizaciones. En algunas realizaciones, la composición de polietileno tiene una relación de índice de fusión (I₁₀/I₂) de 10 a 17. La composición de polietileno tiene una relación de índice de fusión (I₁₀/I₂) de 12 a 17 en algunas realizaciones.

50 La composición de polietileno tiene niveles bajos de ramificación. La composición de polietileno tiene menos de 0,10 ramificaciones por 1.000 átomos de carbono cuando se mide usando RMN de ¹³C en algunas realizaciones. La composición de polietileno, en algunas realizaciones, tiene menos de 0,07 ramificaciones por 1.000 átomos de carbono cuando se mide usando RMN de ¹³C. La composición de polietileno tiene menos de 0,05 ramificaciones por 1.000 átomos de carbono cuando se mide usando RMN de ¹³C en algunas realizaciones. En algunas realizaciones, la composición de polietileno tiene menos de 0,03 ramificaciones por 1.000 átomos de carbono cuando se mide usando RMN de ¹³C.

55 En algunas realizaciones, la composición de polietileno tiene niveles bajos de insaturaciones no vinílicas. En algunas realizaciones, la composición de polietileno tiene menos de 25 insaturaciones no vinílicas por 1 millón de carbonos cuando se mide usando RMN de ¹H. La composición de polietileno, en algunas realizaciones, tiene menos de 20 insaturaciones no vinílicas por 1 millón de carbonos cuando se mide usando RMN de ¹H.

60 Sin desear limitarse a la teoría, se cree que la combinación de niveles bajos de ramificación y niveles bajos de insaturación no vinílica en las composiciones de polietileno proporciona una mayor cantidad de cristalinidad en las

ES 2 953 841 T3

composiciones de polietileno, mejorando de este modo sus propiedades de barrera cuando se conforman en una película.

5 En una realización, la composición de polietileno tiene un valor de ZSVR de menos de 2,0, o de 1,0 a 2,0, o de 1,2 a 1,8, o de 1,3 a 1,7.

10 En una realización, la composición de polietileno tiene una distribución de peso molecular, expresada como la relación del peso molecular promedio en peso con respecto al peso molecular promedio en número (M_w/M_n ; como se determina mediante GPC conv.) en el intervalo de 8,0 a 14,0. Por ejemplo, la distribución de peso molecular (M_w/M_n) puede ser de un límite inferior de 8,0, 8,5, 9,0 o 9,5 a un límite superior de 10,0, 11,0, 11,5, 12,0, 12,5, 13,0, 13,5 o 14,0. En algunas realizaciones, la M_w/M_n es de 10,0 a 12,0.

15 En una realización, la composición de polietileno tiene un peso molecular promedio en número (M_n ; como se determina mediante GPC conv.) en el intervalo de 8.000 a 20.000 g/mol. Por ejemplo, el peso molecular promedio en número puede ser de un límite inferior de 8.000, 9.000, 10.000 u 11.000 g/mol, a un límite superior de 12.000, 13.000, 15.000 o 20.000 g/mol.

20 En una realización, la composición de polietileno tiene un peso molecular promedio en peso (M_w ; como se determina mediante GPC conv.) en el intervalo de 100.000 a 125.000 g/mol. Por ejemplo, el peso molecular promedio en peso puede ser de un límite inferior de 100.000, 105.000 o 110.000 g/mol, a un límite superior de 115.000, 120.000 o 124.000 g/mol.

25 En una realización, la composición de polietileno tiene un peso molecular promedio z (M_z ; determinado por GPC conv.) de al menos 350.000 g/mol, tal como en el intervalo de 350.000 a 600.000 g/mol. Por ejemplo, el peso molecular promedio z puede ser de un límite inferior de 350.000, 375.000, 400.000, 405.000 o 410.000 g/mol, a un límite superior de 420.000, 425.000, 450.000, 475.000, 500.000, 550.000 o 600.000 g/mol.

30 En una realización, la composición de polietileno tiene una relación M_z/M_w (cada uno determinado mediante GPC conv.) superior a 3,0. La composición de polietileno tiene una relación M_z/M_w (cada uno determinado mediante GPC conv.) superior a 3,5 en algunas realizaciones. La M_z/M_w puede ser de 3,0 a 4,0 en algunas realizaciones, o de 3,5 a 4,5 en algunas realizaciones, o de 3,5 a 4,0 en algunas realizaciones.

35 En una realización, la composición de polietileno tiene una ZSVR de menos de 2,0 y una relación M_z/M_w (cada uno determinado mediante GPC conv.) superior a 3,0. En otra realización, la composición de polietileno tiene una ZSVR de menos de 2,0 y una relación M_z/M_w (cada uno determinado por GPC conv.) superior a 3,5.

40 La composición de polietileno comprende preferiblemente polímeros a base de etileno formados en ausencia de comonómeros. En algunas realizaciones, la composición de polietileno comprende al menos un 99 % en peso de polímeros a base de etileno formados en ausencia de comonómeros. En algunas realizaciones, la composición de polietileno comprende al menos un 99 % en peso de polímeros que comprenden una cantidad mayoritaria (>99 % en moles) de unidades derivadas de monómero de etileno.

45 Las composiciones de polietileno usadas en las composiciones a base de polietileno de la presente invención comprenden dos fracciones de polietilenos.

50 La primera fracción de polietileno tiene una densidad de 0,935 a 0,947 g/cm³. En algunas realizaciones, la primera fracción de polietileno tiene una densidad de 0,940 a 0,947 g/cm³. La primera fracción de polietileno tiene un índice de fusión (I_2) de menos de 0,1 g/10 minutos. En algunas realizaciones, la primera fracción de polietileno tiene un índice de fusión (I_2) de 0,01 g/10 minutos o superior. La primera fracción de polietileno tiene un índice de fusión de 0,05 a 0,1 g/10 minutos en algunas realizaciones. La primera fracción de polietileno, en algunas realizaciones, tiene menos de 0,10 ramificaciones por 1.000 átomos de carbono cuando se mide usando RMN de ¹³C.

55 En algunas realizaciones, la segunda fracción de polietileno tiene una densidad de 0,970 g/cm³ o más. En algunas realizaciones, la primera fracción de polietileno tiene una densidad de 0,940 a 0,947 g/cm³ y la segunda fracción de polietileno tiene una densidad de 0,970 g/cm³ o más. En algunas realizaciones, la segunda fracción de polietileno tiene un índice de fusión (I_2) de al menos 100 g/10 minutos. En algunas realizaciones, la segunda fracción de polietileno tiene un índice de fusión (I_2) de al menos 100 g/10 minutos y hasta 10.000 g/10 minutos o más. La segunda fracción de polietileno tiene un índice de fusión (I_2) de al menos 100 g/10 minutos y hasta 10.000 g/10 minutos, en algunas realizaciones. La segunda fracción de polietileno tiene un índice de fusión (I_2) de al menos 100 g/10 minutos y hasta 1.000 g/10 minutos, en algunas realizaciones.

60 En algunas realizaciones, la relación del índice de fusión (I_2) de la segunda fracción de polietileno con respecto al índice de fusión (I_2) de la primera fracción de polietileno es de al menos 1.000.

65 La composición de polietileno comprende del 25 al 37 por ciento en peso de la primera fracción de polietileno y del 63 al 75 por ciento en peso de la segunda fracción de polietileno, con respecto al peso total de la composición de

polietileno. En algunas realizaciones, la composición de polietileno comprende del 30 al 37 por ciento en peso de la primera fracción de polietileno y del 63 al 70 por ciento en peso de la segunda fracción de polietileno, con respecto al peso total de la composición de polietileno.

5 La composición a base de polietileno comprende al menos el 97 % en peso de la composición de polietileno, con respecto al peso total de la composición a base de polietileno. En algunas realizaciones, la composición a base de polietileno comprende hasta el 99 % en peso de la composición de polietileno, con respecto al peso total de la composición a base de polietileno. La composición a base de polietileno, en algunas realizaciones, comprende del 97 % al 98 % en peso de la composición de polietileno, con respecto al peso total de la composición a base de polietileno.

10 El siguiente análisis se centra en la preparación de la primera composición para su uso en realizaciones de la presente invención.

15 Polimerización

Puede emplearse cualquier proceso de polimerización convencional para producir la composición de polietileno. Dichos procesos de reacción de polimerización convencionales incluyen, pero no se limitan a, procesos de polimerización en suspensión, procesos de polimerización en solución usando uno o más reactores convencionales, por ejemplo, reactores de bucle, reactores isotérmicos, reactores de tanque agitado, reactores discontinuos en paralelo, en serie y/o cualquier combinación de los mismos. La composición de polietileno puede producirse, por ejemplo, mediante un proceso de polimerización en fase de solución usando uno o más reactores de bucle, reactores isotérmicos y combinaciones de los mismos.

25 En general, el proceso de polimerización en fase de solución se produce en uno o más reactores bien mezclados, tales como uno o más reactores de bucle, o uno o más reactores isotérmicos esféricos, a una temperatura en el intervalo de 115 a 250 °C; por ejemplo, de 115 a 200 °C, y a presiones en el intervalo de 2,07 MPa a 6,89 MPa (de 300 a 1.000 psi); por ejemplo, de 2,76 MPa a 5,17 MPa (de 400 a 750 psi). En algunas realizaciones, en un reactor doble, la temperatura en el primer reactor está en el intervalo de 115 a 190 °C, por ejemplo, de 115 a 175 °C, y la temperatura del segundo reactor está en el intervalo de 150 a 250 °C, por ejemplo, de 130 a 165 °C. En otras realizaciones, en un solo reactor, la temperatura en el reactor está en el intervalo de 115 a 250 °C, por ejemplo, de 115 a 225 °C.

35 El tiempo de residencia en el proceso de polimerización en fase de solución puede estar en el intervalo de 2 a 30 minutos; por ejemplo, desde 10 hasta 20 minutos. El etileno, el disolvente, el hidrógeno, uno o más sistemas de catalizadores, opcionalmente uno o más cocatalizadores, y opcionalmente uno o más comonómeros se alimentan continuamente a uno o más reactores. Los disolventes ilustrativos incluyen, pero no se limitan a, isoparafinas. Por ejemplo, tales disolventes están disponibles comercialmente con el nombre ISOPAR E de ExxonMobil Chemical Co., Houston, Texas. La mezcla resultante de la composición de polietileno y el disolvente se retira entonces del reactor y la composición de polietileno se aísla. El disolvente se recupera típicamente a través de una unidad de recuperación de disolvente, es decir, intercambiadores de calor y tambor separador de líquido y vapor, y después se recicla de nuevo al sistema de polimerización.

45 En una realización, la composición de polietileno puede producirse mediante polimerización en solución en un sistema de reactor doble, por ejemplo, un sistema de reactor de doble bucle, en donde el etileno se polimeriza en presencia de uno o más sistemas de catalizadores. En algunas realizaciones, solo se polimeriza etileno. Adicionalmente, pueden estar presentes uno o más cocatalizadores. En otra realización, la composición de polietileno puede producirse mediante polimerización en solución en un único sistema de reactor, por ejemplo, un sistema de reactor de bucle único, en donde el etileno se polimeriza en presencia de dos sistemas de catalizadores. En algunas realizaciones, solo se polimeriza etileno.

50 Sistemas de catalizadores

55 A continuación se describirán realizaciones específicas de sistemas de catalizadores que pueden usarse para producir las composiciones de polietileno descritas en el presente documento. Debe entenderse que los sistemas de catalizadores de esta descripción pueden implementarse de formas diferentes y no debe interpretarse como limitados a las realizaciones expuestas en esta descripción. Más bien, las realizaciones se proporcionan de modo que esta descripción sea exhaustiva y completa, y transmita completamente el alcance del contenido a los expertos en la técnica.

60 La expresión “seleccionado independientemente” se usa en el presente documento para indicar que los grupos R, tales como, R¹, R², R³, R⁴ y R⁵, pueden ser idénticos o diferentes (por ejemplo, R¹, R², R³, R⁴ y R⁵ pueden ser todos alquilos sustituidos o R¹ y R² pueden ser un alquilo sustituido y R³ puede ser un arilo, etc.). El uso del singular incluye el uso del plural y viceversa (por ejemplo, un disolvente de hexano incluye hexanos). Un grupo llamado R tendrá generalmente la estructura reconocida en la técnica como correspondiente a grupos R que tienen ese nombre. Estas

65

definiciones están destinadas a complementar e ilustrar, no excluir, las definiciones conocidas por los expertos en la técnica.

5 El término “procatalizador” se refiere a un compuesto que tiene actividad catalítica cuando se combina con un activador. El término “activador” se refiere a un compuesto que reacciona químicamente con un procatalizador de una manera que convierte el procatalizador en un catalizador catalíticamente activo. Tal como se usan en el presente documento, los términos “cocatalizador” y “activador” son términos intercambiables.

10 Cuando se usa para describir determinados grupos químicos que contienen átomos de carbono, una expresión entre paréntesis que tiene la forma “(C_x-C_y)” significa que la forma no sustituida del grupo químico tiene desde x átomos de carbono hasta y átomos de carbono, incluyendo x e y. Por ejemplo, un alquilo (C₁-C₄₀) es un grupo alquilo que tiene desde 1 hasta 40 átomos de carbono en su forma no sustituida. En algunas realizaciones y estructuras generales, determinados grupos químicos pueden estar sustituidos por uno o más sustituyentes tales como R^S. Una versión sustituida R^S de un grupo químico definido usando el “(C_x-C_y)” entre paréntesis puede contener más de y átomos de carbono dependiendo de la identidad de cualquier grupo R^S. Por ejemplo, un “alquilo (C₁-C₄₀) sustituido con exactamente un grupo R^S, donde R^S es fenilo (-C₆H₅)” puede contener desde 7 hasta 46 átomos de carbono. Por tanto, en general cuando un grupo químico definido usando el “(C_x-C_y)” entre paréntesis está sustituido por uno o más sustituyentes que contienen átomos de carbono R^S, el número total mínimo y máximo de átomos de carbono del grupo químico se determina añadiendo tanto x como y a la suma combinada del número de átomos de carbono de todos los sustituyentes que contienen átomos de carbono R^S.

25 El término “sustitución” significa que al menos un átomo de hidrógeno (-H) unido a un átomo de carbono o heteroátomo de un compuesto o grupo funcional no sustituido correspondiente se reemplaza por un sustituyente (por ejemplo, R^S). El término “presustitución” significa que cada átomo de hidrógeno (H) unido a un átomo de carbono o heteroátomo de un compuesto o grupo funcional no sustituido correspondiente se reemplaza por un sustituyente (por ejemplo, R^S). El término “polisustitución” significa que al menos dos, pero menos de todos, los átomos de hidrógeno unidos a átomos de carbono o heteroátomos de un compuesto o grupo funcional no sustituido correspondiente se reemplazan por un sustituyente.

30 El término “-H” significa un hidrógeno o radical hidrógeno que está unido covalentemente a otro átomo. “Hidrógeno” y “-H” son intercambiables, y a menos que se especifique claramente tienen significados idénticos.

35 El término “hidrocarbilo (C₁-C₄₀)” significa un radical hidrocarbonado de desde 1 hasta 40 átomos de carbono y el término “hidrocarbilenio (C₁-C₄₀)” significa un dirradical hidrocarbonado de desde 1 hasta 40 átomos de carbono, en donde cada radical hidrocarbonado y cada dirradical hidrocarbonado es aromático o no aromático, saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificada, cíclico (incluyendo mono- y policíclico, policíclico condensado y no condensado, incluyendo bicíclico; 3 átomos de carbono o más) o acíclico y está no sustituido o sustituido por uno o más R^S.

40 En esta descripción, un hidrocarbilo (C₁-C₄₀) puede ser un alquilo (C₁-C₄₀), cicloalquilo (C₃-C₄₀), cicloalquil (C₃-C₂₀)-alquilenio (C₁-C₂₀), arilo (C₆-C₄₀) o aril (C₆-C₂₀)-alquilenio (C₁-C₂₀). En algunas realizaciones, cada uno de los grupos hidrocarbilo (C₁-C₄₀) mencionados anteriormente tienen un máximo de 20 átomos de carbono (es decir, hidrocarbilo (C₁-C₂₀) y otras realizaciones, un máximo de 12 átomos de carbono.

45 Los términos “alquilo (C₁-C₄₀)” y “alquilo (C₁-C₁₈)” significan un radical hidrocarbonado lineal o ramificado saturado de desde 1 hasta 40 átomos de carbono o desde 1 hasta 18 átomos de carbono, respectivamente, que está sin sustituir o sustituido con uno o más R^S. Los ejemplos de alquilo (C₁-C₄₀) sin sustituir son alquilo (C₁-C₂₀) sin sustituir; alquilo (C₁-C₁₀) sin sustituir; alquilo (C₁-C₅) sin sustituir; metilo; etilo; 1-propilo; 2-propilo; 1-butilo; 2-butilo; 2-metilpropilo; 1,1-dimetiletilo; 1-pentilo; 1-hexilo; 1-heptilo; 1-nonilo; y 1-decilo. Ejemplos de alquilo (C₁-C₄₀) sustituido son alquilo (C₁-C₂₀) sustituido, alquilo (C₁-C₁₀) sustituido, trifluorometilo y alquilo [C₄₅]. El término “alquilo [C₄₅]” (con corchetes) significa que hay un máximo de 45 átomos de carbono en el radical, incluyendo sustituyentes, y es, por ejemplo, un alquilo (C₂₇-C₄₀) sustituido con un R^S, que es un alquilo (C₁-C₅), respectivamente. Cada alquilo (C₁-C₅) puede ser metilo, trifluorometilo, etilo, 1-propilo, 1-metiletilo o 1,1-dimetiletilo.

55 El término “arilo (C₆-C₄₀)” significa un radical hidrocarbonado aromático no sustituido o sustituido (con uno o más R^S), mono-, bi o tricíclico de desde 6 hasta 40 átomos de carbono, de los cuales al menos desde 6 hasta 14 de los átomos de carbono son átomos de carbono del anillo aromático, y el radical mono-, bi- o tricíclico comprende de 1, 2 o 3 anillos, respectivamente; en donde el anillo 1 es aromático y los 2 o 3 anillos están condensados o no independientemente, y al menos uno de los anillos 2 o 3 es aromático. Los ejemplos de arilo (C₆-C₄₀) no sustituido son arilo (C₆-C₂₀) no sustituido, arilo (C₆-C₁₈) no sustituido; 2-alquil (C₁-C₅)-fenilo; 2,4-bis-alquil (C₁-C₅)-fenilo; fenilo; fluorenilo; tetrahidrofluorilo; indacenilo; hexahidroindacenilo; indenilo; dihidroindenilo; naftilo; tetrahidronaftilo; y fenantreno. Los ejemplos de arilo (C₆-C₄₀) sustituido son arilo (C₁-C₂₀) sustituido; arilo (C₆-C₁₈) sustituido; 2,4-bis(alquil [C₂₀])-fenilo; polifluorofenilo; pentafluorofenilo; y fluoren-9-ona-1-ilo.

65 El término “cicloalquilo (C₃-C₄₀)” significa un radical hidrocarbonado cíclico saturado de desde 3 hasta 40 átomos de carbono que está sin sustituir o sustituido con uno o más R^S. Otros grupos cicloalquilo (por ejemplo, cicloalquilo (C_x-

C_y) se definen de manera análoga como que tienen desde x hasta y átomos de carbono y que están no sustituidos o sustituidos con uno o más R^S. Ejemplos de cicloalquilo (C₃-C₄₀) no sustituido son cicloalquilo (C₃-C₂₀) no sustituido, cicloalquilo (C₃-C₁₀) no sustituido, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclononilo y ciclodecilo. Ejemplos de alquilo (C₃-C₄₀) sustituido son alquilo (C₃-C₂₀) sustituido, alquilo (C₃-C₁₀) sustituido, 5
ciclopentanon-2-ilo y 1-fluorociclohexilo.

Los ejemplos de hidrocarbilenos (C₁-C₄₀) incluyen arileno (C₆-C₄₀), cicloalquilenos (C₃-C₄₀) y alquilenos (C₁-C₄₀) (por ejemplo, alquilenos (C₁-C₂₀)) no sustituidos o sustituidos. En algunas realizaciones, los dirradicales están en el mismo átomo de carbono (por ejemplo, -CH₂-) o en átomos de carbono adyacentes (es decir, 1,2-dirradicales), o están 10
separados por uno, dos o más de dos átomos de carbono intermedios (por ejemplo, 1,3-dirradicales, 1,4-dirradicales, respectivos etc.). Algunos dirradicales incluyen α,ω-dirradical. El α,ω-dirradical es un dirradical que tiene una separación máxima de la estructura principal de carbonos entre los carbonos radicales. Algunos ejemplos de α,ω-dirradicales de alquilenos (C₂-C₂₀) incluyen etan-1,2-diilo (es decir, -CH₂CH₂-), propan-1,3-diilo (es decir, -CH₂CH₂CH₂-), 2-metilpropan-1,3-diilo (es decir, -CH₂CH(CH₃)CH₂-). Algunos ejemplos de α,ω-dirradicales de arileno (C₆-C₅₀) incluyen fenil-1,4-diilo, naftalen-2,6-diilo o naftalen-3,7-diilo. 15

El término “alquilenos (C₁-C₄₀)” significa un dirradical de cadena lineal o ramificada saturado (es decir, los radicales no están en átomos de anillo) de desde 1 hasta 40 átomos de carbono que está no sustituido o sustituido con uno o más R^S. Ejemplos de alquilenos (C₁-C₅₀) no sustituido son alquilenos (C₁-C₂₀) no sustituido, incluyendo -CH₂CH₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-, -(CH₂)₆-, -(CH₂)₇-, -(CH₂)₈-, -CH₂C⁺HCH₃, y -(CH₂)₄C⁺(H)(CH₃) no sustituidos, en los que “C⁺” indica un átomo de carbono del cual se elimina un átomo de hidrógeno para formar un radical alquilo secundario o terciario. Ejemplos de alquilenos (C₁-C₅₀) sustituido son alquilenos (C₁-C₂₀) sustituido, -CF₂-, -C(O)- y -(CH₂)₁₄C(CH₃)₂(CH₂)₅- (es decir, un 1,20-eicosileno normal sustituido con 6,6-dimetilo). Debido a que como se ha mencionado anteriormente dos R^S pueden tomarse juntos para formar un alquilenos (C₁-C₁₈), los ejemplos de alquilenos (C₁-C₅₀) sustituido también 20
incluyen 1,2-bis(metilen)ciclopentano, 1,2-bis(metilen)ciclohexano, 2,3-bis(metilen)-7,7-dimetil-biciclo[2.2.1]heptano y 2,3-bis(metilen)biciclo[2.2.2]octano. 25

El término “cicloalquilenos (C₃-C₄₀)” significa un dirradical cíclico (es decir, los radicales no están en átomos de anillo) de desde 3 hasta 40 átomos de carbono que está no sustituido o sustituido con uno o más R^S. 30

El término “heteroátomo” se refiere a un átomo distinto de hidrógeno o carbono. Los ejemplos de heteroátomos incluyen O, S, S(O), S(O)₂, Si^C₂, P(R^P), N(R^N), -N=C(R^C)₂-, -Ge(R^C)₂-, o -Si(R^C)-, donde cada R^C, cada R^N y cada R^P es hidrocarbilo (C₁-C₁₈) no sustituido o -H. El término “heterohidrocarbonado” se refiere a una molécula o estructura molecular en la que uno o más átomos de carbono están reemplazados por un heteroátomo. El término “heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀)” significa un radical heterohidrocarbonado de desde 1 hasta 40 átomos de carbono, y el término “heterohidrocarbilenos (C₁-C₄₀)” significa un dirradical heterohidrocarbonado de desde 1 hasta 40 átomos de carbono y cada heterohidrocarbilo tiene uno o más heteroátomos. El radical del heterohidrocarbilo está en un átomo de carbono o un heteroátomo, y los dirradicales del heterohidrocarbilo pueden estar en: (1) uno o dos átomos de carbono, (2) uno o dos heteroátomos, o (3) un átomo de carbono y un heteroátomo. Cada heterohidrocarbilo (C₁-C₅₀) 35
y heterohidrocarbilenos (C₁-C₅₀) puede estar no sustituido o sustituido (con uno o más R^S), ser aromático o no aromático, saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificada, cíclico (incluyendo mono- y policíclico, policíclico condensado y no condensado) o acíclico. 40

El heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀) puede ser heteroalquilo (C₁-C₄₀), hidrocarbilo (C₁-C₄₀)-O-, hidrocarbilo (C₁-C₄₀)-S-, hidrocarbilo (C₁-C₄₀)-S(O)-, hidrocarbilo (C₁-C₄₀)-S(O)₂-, hidrocarbilo (C₁-C₄₀)-Si(R^C)₂-, hidrocarbilo (C₁-C₄₀)-N(R^N)^N-, hidrocarbilo (C₁-C₄₀)-P(R^P), heterocicloalquilo (C₂-C₄₀), heterocicloalquil (C₂-C₁₉)-alquilenos (C₁-C₂₀), cicloalquil (C₃-C₂₀)-heteroalquilenos (C₁-C₁₉), heterocicloalquil (C₂-C₁₉)-heteroalquilenos (C₁-C₂₀), heteroarilo (C₁-C₄₀), heteroaril (C₁-C₁₉)-alquilenos (C₁-C₂₀), aril (C₆-C₂₀)-heteroalquilenos (C₁-C₁₉) o heteroaril (C₁-C₁₉)-heteroalquilenos (C₁-C₂₀). 45

El término “heteroarilo (C₄-C₄₀)” significa un radical hidrocarbonado heteroaromático mono-, bi- o tricíclico no sustituido o sustituido (por uno o más R^S) de 4 a 40 átomos de carbono totales y de 1 a 10 heteroátomos, y el radical mono-, bi- o tricíclico comprende 1, 2 o 3 anillos, respectivamente, en donde los anillos 2 o 3 están condensados o no están condensados y al menos uno de los anillos 2 o 3 es heteroaromático. Otros grupos heteroarilo (por ejemplo, heteroarilo (C_x-C_y) generalmente, tal como heteroarilo (C₄-C₁₂)) se definen de manera análoga como que tienen desde x hasta y átomos de carbono (tal como de 4 a 12 átomos de carbono) y que están sin sustituir o sustituidos con uno o más de un R^S. El radical hidrocarbonado heteroaromático monocíclico es un anillo de 5 miembros o un anillo de 6 miembros. El anillo de 5 miembros tiene 5 menos h de átomos de carbono, en donde h es el número de heteroátomos y puede ser 1, 2 o 3; y cada heteroátomo puede ser O, S, N o P. Los ejemplos de radical hidrocarbonado heteroaromático de anillos de 5 miembros son pirrol-1-ilo; pirrol-2-ilo; furan-3-ilo; tiofen-2-ilo; pirazol-1-ilo; isoxazol-2-ilo; isotiazol-5-ilo; imidazol-2-ilo; oxazol-4-ilo; tiazol-2-ilo; 1,2,4-triazol-1-ilo; 1,3,4-oxadiazol-2-ilo; 1,3,4-tiadiazol-2-ilo; tetrazol-1-ilo; tetrazol-2-ilo; y tetrazol-5-ilo. El anillo de 6 miembros tiene 6 menos h de átomos de carbono, en donde h es el número de heteroátomos y puede ser 1 o 2 y los heteroátomos pueden ser N o P. Los ejemplos de radical hidrocarbonado heteroaromático de anillos de 6 miembros son piridin-2-ilo; pirimidin-2-ilo; y pirazin-2-ilo. El radical hidrocarbonado heteroaromático bicíclico puede ser un sistema de anillos de 5,6 o 6,6 condensados. Los ejemplos del radical hidrocarbonado heteroaromático bicíclico de sistema de anillos condensados 5,6 son indol-1-ilo; y bencimidazol-1-ilo. Los ejemplos del radical hidrocarbonado heteroaromático bicíclico de sistema de anillos 6,6 condensado son quinolin- 50
55
60
65

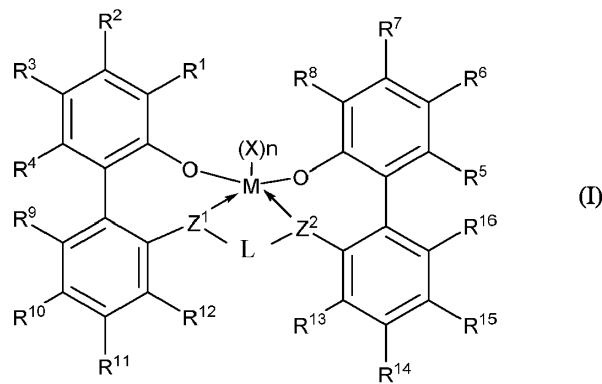
2-ilo; e isoquinolin-1-ilo. El radical hidrocarbonado heteroaromático tricíclico puede ser un sistema de anillos 5,6,5; 5,6,6; 6,5,6; o 6,6,6 condensados. Un ejemplo del sistema de anillos 5,6,5 condensado es 1,7-dihidropirroló [3,2-f]indol-1-ilo. Un ejemplo del sistema de anillos 5,6,6 condensado es 1H-benzo[f]indol-1-ilo. Un ejemplo del sistema de anillos 6,5,6 condensado es 9H-carbazol-9-ilo. Un ejemplo del sistema de anillos 6,6,6 condensado es acridin-9-ilo.

El heteroalquilo mencionado anteriormente puede ser radicales de cadena lineal o ramificada saturados que contienen (C₁-C₅₀) átomos de carbono, o menos átomos de carbono y uno o más de los heteroátomos. De la misma manera, el heteroalquileo puede ser dirradicales de cadena lineal o ramificada saturados que contiene desde 1 hasta 50 átomos de carbono y uno o más de un heteroátomo. Los heteroátomos, como se definen anteriormente, pueden incluir Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, Si(R^C)₂, Ge(R^C)₂, P(R^P)₂, P(R^P), N(R^N)₂, N(R^N), N, Q, OR^C, S, SR^C, S(O) y S(O)₂, en donde cada uno de los grupos heteroalquilo y heteroalquileo no está sustituido o está sustituido con uno o más R^S.

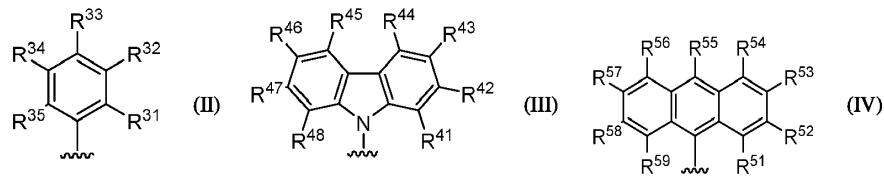
Los ejemplos de heterocicloalquilo (C₂-C₄₀) sin sustituir son heterocicloalquilo (C₂-C₂₀) sin sustituir, heterocicloalquilo (C₂-C₁₀) sin sustituir, aziridin-1-ilo, oxetan-2-ilo, tetrahidrofuran-3-ilo, pirrolidin-1-ilo, tetrahidrotiofen-S,S-dióxido-2-ilo, morfolin-4-ilo, 1,4-dioxano-2-ilo, hexahidrozepin-4-ilo, 3-oxa-ciclooctilo, 5-tio-ciclononilo y 2-aza-ciclododecilo.

La expresión "átomo de halógeno" o el término "halógeno" significa el radical de un átomo de flúor (F), átomo de cloro (Cl), átomo de bromo (Br) o átomo de yodo (I). El término "haluro" significa forma aniónica del átomo de halógeno; fluoruro (F⁻), cloruro (Cl⁻), bromuro (Br⁻), o yoduro (I⁻). El término "saturado" significa que carece de dobles enlaces carbono-carbono, triples enlaces carbono-carbono y (en grupos que contienen heteroátomos) dobles enlaces carbono-nitrógeno, carbono-fósforo y carbono-silicio. Cuando un grupo químico saturado está sustituido con uno o más sustituyentes R^S, uno o más enlaces dobles y/o triples pueden estar o no presentes opcionalmente en los sustituyentes R^S. El término "insaturado" significa que contiene uno o más dobles enlaces carbono-carbono o triples enlaces carbono-carbono, y (en grupos que contienen heteroátomos) dobles enlaces carbono-nitrógeno, carbono-fósforo y carbono-silicio, que no incluyen cualquiera de tales dobles enlaces que pueden estar presentes en los sustituyentes R^S, si es que los hay, o en anillos (hetero) aromáticos, si es que los hay.

Según algunas realizaciones, un sistema de catalizador para producir una composición de polietileno incluye un complejo de metal-ligando según la fórmula (I):



En la fórmula (I), M es un metal elegido de titanio, zirconio o hafnio, estando el metal en un estado de oxidación formal de +2, +3 o +4; n es 0, 1 o 2; cuando n es 1, x es un ligando monodentado o un ligando bidentado; cuando n es 2, cada X es un ligando monodentado y es igual o diferente; el complejo metal-ligando es la carga general-neutral; cada Z se elige independientemente de -O-, -S-, -N(R^N)- o -P(R^P)-; L es hidrocarbilenó (C₁-C₄₀) o heterohidrocarbilenó (C₁-C₄₀), en donde el hidrocarbilenó (C₁-C₄₀) tiene una porción que comprende una estructura principal de ligador de 1 átomo de carbono a 10 átomos de carbono que une los dos grupos Z en la fórmula (I) (a la que L está unido) o el heterohidrocarbilenó (C₁-C₄₀) tiene una porción que comprende una estructura principal de ligador de 1 átomo a 10 átomos que une los dos grupos Z en la fórmula (I), en donde cada uno de los 1 a 10 átomos de la estructura principal de ligador de 1 átomo a 10 átomos del heterohidrocarbilenó (C₁-C₄₀) es independientemente un átomo de carbono o heteroátomo, en donde cada heteroátomo es independientemente O, S, S(O), S(O)₂, Si(R^C)₂, Ge(R^C)₂, P(R^C), o N(R^C), en donde independientemente cada R^C es hidrocarbilo(C₁-C₃₀) o heterohidrocarbilo(C₁-C₃₀); R¹ y R⁸ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en -H, hidrocarbilo (C₁-C₄₀), heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀), -Si(R^C)₃, -Ge(R^C)₃, -P(R^P)₂, -N(R^N)₂, -OR^C, -SR^C, -NO₂, -CN, -CF₃, R^CS(O)-, R^CS(O)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R^N)-, (R^N)₂NC(O)-, halógeno, radicales que tienen la fórmula (II), la fórmula (III) o la fórmula (IV):

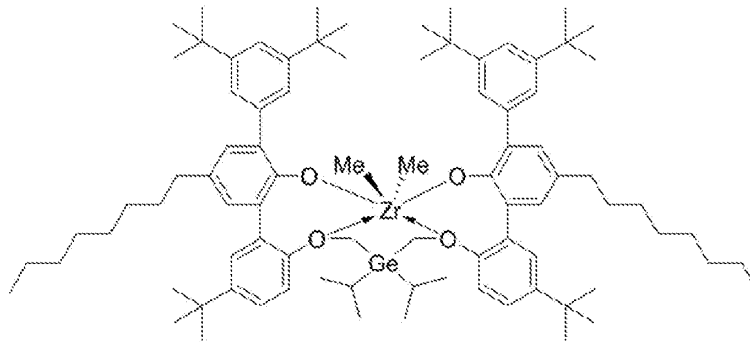


5 En las fórmulas (II), (III) y (IV), cada uno de R^{31-35} , R^{41-48} o R^{51-59} se elige independientemente de -H, hidrocarbilo ($\text{C}_1\text{-C}_{40}$), heterohidrocarbilo ($\text{C}_1\text{-C}_{40}$), $-\text{Si}(\text{R}^{\text{C}})_3$, $-\text{Ge}(\text{R}^{\text{C}})_3$, $-\text{P}(\text{R}^{\text{P}})_2$, $-\text{N}(\text{R}^{\text{N}})_2$, $-\text{N}=\text{CHR}^{\text{C}}$, $-\text{OR}^{\text{C}}$, $-\text{SR}^{\text{C}}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{CF}_3$, $\text{R}^{\text{C}}\text{S}(\text{O})-$, $\text{R}^{\text{C}}\text{S}(\text{O})_2-$, $(\text{R}^{\text{C}})_2\text{C}=\text{N}-$, $\text{R}^{\text{C}}\text{C}(\text{O})\text{O}-$, $\text{R}^{\text{C}}\text{OC}(\text{O})-$, $\text{R}^{\text{C}}\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}^{\text{N}})-$, $(\text{R}^{\text{N}})_2\text{NC}(\text{O})-$, halógeno o -H, al menos uno de R^1 o R^8 proporcionado es un radical que tiene la fórmula (II), la fórmula (III) o la fórmula (IV).

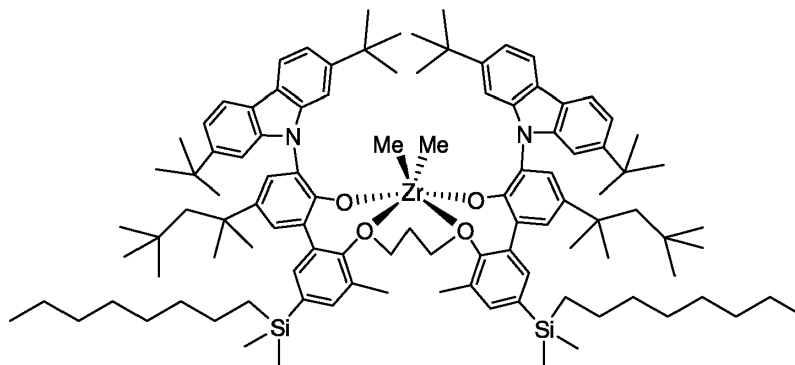
10 En la fórmula (I), cada uno de R^{2-4} , R^{5-7} y R^{9-16} se selecciona independientemente entre hidrocarbilo ($\text{C}_1\text{-C}_{40}$), heterohidrocarbilo ($\text{C}_1\text{-C}_{40}$), $-\text{Si}(\text{R}^{\text{C}})_3$, $-\text{Ge}(\text{R}^{\text{C}})_3$, $-\text{P}(\text{R}^{\text{P}})_2$, $-\text{N}(\text{R}^{\text{N}})_2$, $-\text{N}=\text{CHR}^{\text{C}}$, $-\text{OR}^{\text{C}}$, $-\text{SR}^{\text{C}}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{CF}_3$, $\text{R}^{\text{C}}\text{S}(\text{O})-$, $\text{R}^{\text{C}}\text{S}(\text{O})_2-$, $(\text{R}^{\text{C}})_2\text{C}=\text{N}-$, $\text{R}^{\text{C}}\text{C}(\text{O})\text{O}-$, $\text{R}^{\text{C}}\text{OC}(\text{O})-$, $\text{R}^{\text{C}}\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}^{\text{N}})-$, $(\text{R}^{\text{C}})_2\text{NC}(\text{O})-$, halógeno y -H.

En algunas realizaciones, la composición de polietileno se forma usando un primer catalizador según la fórmula (I) en un primer reactor y un catalizador diferente según la fórmula (I) en un segundo reactor.

15 En una realización ilustrativa donde se usa un reactor de doble bucle, el procatalizador usado en el primer bucle es [[2,2"-[[bis[1-metiletil]germileno]bis(metilenoxi-κO)]bis[3",5,5"-tris(1,1-dimetiletil)-5'-octil[1,1':3',1"-terfenil]-2'-olato-κO]](2-)]dimetil circonio, que tiene la fórmula química $\text{C}_{86}\text{H}_{128}\text{F}_2\text{GeO}_4\text{Zr}$ y la siguiente estructura:



20 En una realización de este tipo, el procatalizador usado en el segundo bucle es [[2,2"-[1,3-propanodilbis(oxi-κO)]bis[3-[2,7-bis(1,1-dimetiletil)-9H-carbazol-9-il]]-5'-(dimetiloctilsilil)-3'-methyl-5-(1,1,3,3-tetrametilbutil)[1,1]-bifenil]-2'-olato-κO]](2-)]dimetil circonio que tiene la fórmula química $\text{C}_{107}\text{H}_{154}\text{N}_2\text{O}_4\text{Si}_2\text{Zr}$ y la siguiente estructura:



25 Componente de cocatalizador

30 El sistema de catalizador que comprende un complejo de metal-ligando de fórmula (I) puede volverse catalíticamente activo mediante cualquier técnica conocida en la materia para activar catalizadores basados en metales de reacciones de polimerización de olefinas. Por ejemplo, el sistema que comprende un complejo de metal-ligando de fórmula (I) puede volverse catalíticamente activo poniendo en contacto el complejo o combinando el complejo con un cocatalizador de activación. Los cocatalizadores de activación adecuados para su uso en el presente documento incluyen alquilaluminios; aluminos poliméricos u oligoméricos (también conocidos como aluminos); ácidos de Lewis neutros; y compuestos no poliméricos, no coordinantes, formadores de iones (incluyendo el uso de tales compuestos en condiciones oxidantes). Una técnica de activación adecuada es la electrólisis a granel. También se contemplan combinaciones de uno o más de los cocatalizadores de activación y técnicas anteriores. El término

“alquilaluminio” significa un dihidruro de monoalquilaluminio o dihaluro de monoalquilaluminio, un hidruro de dialquilaluminio o haluro de dialquilaluminio o un trialquilaluminio. Ejemplos de alumoxanos poliméricos u oligoméricos incluyen metilalumoxano, metilalumoxano modificado con triisobutilaluminio e isobutilalumoxano.

5 Los activadores de ácido de Lewis (cocatalizadores) incluyen compuestos metálicos del Grupo 13 que contienen de 1 a 3 sustituyentes hidrocarbilo(C₁-C₂₀) como se describe en el presente documento. En una realización, los compuestos metálicos del Grupo 13 son compuestos de aluminio sustituido con tri(hidrocarbilo C₁-C₂₀) o tri(hidrocarbilo C₁-C₂₀)-boro. En otras realizaciones, los compuestos metálicos del Grupo 13 son compuestos de aluminio sustituido con tri(hidrocarbilo) o tri(hidrocarbilo C₁-C₂₀)-boro, compuestos de tri(alquilo C₁-C₁₀)-aluminio, tri(arilo C₆-C₁₈)-boro, y derivados halogenados (incluyendo perhalogenados) de los mismos. En otras realizaciones adicionales, los compuestos metálicos del Grupo 13 son tris (fenilo sustituido con fluoro) boranos, tris(pentafluorofenil)borano. En algunas realizaciones, el cocatalizador de activación es un borato de tris (hidrocarbilo C₁-C₂₀) (por ejemplo, tetrafluoroborato de tritilo) o un tri(hidrocarbilo (C₁-C₂₀))amonio tetra(hidrocarbilo (C₁-C₂₀))borano (por ejemplo, bis(octadecil)metilamonio tetraquis(pentafluorofenil)borano). Como se usa en el presente documento, el término “amonio” significa un catión de nitrógeno que es un (hidrocarbilo (C₁-C₂₀))₄N⁺, un (hidrocarbilo (C₁-C₂₀))₃N(H)⁺, un (hidrocarbilo (C₁-C₂₀))₂N(H)₂⁺, hidrocarbilo(C₁-C₂₀)N(H)₃⁺, o N(H)₄⁺, en donde cada hidrocarbilo (C₁-C₂₀), cuando dos o más están presentes, pueden ser iguales o diferentes.

20 Las combinaciones de activadores de ácido de Lewis neutros (cocatalizadores) incluyen mezclas que comprenden una combinación de un compuesto de tri(alquilo (C₁-C₄))aluminio y un compuesto de tri(arilo (C₆-C₁₈))boro halogenado, especialmente un tris(pentafluorofenil)borano. Otras realizaciones son combinaciones de tales mezclas neutras de ácido de Lewis con un aluminoxano polimérico u oligomérico, y combinaciones de un único ácido de Lewis neutro, especialmente tris(pentafluorofenil)borano con un aluminoxano polimérico u oligomérico. Relaciones de números de moles de (complejo de metal-ligando): (tris(pentafluoro-fenilborano): (alumoxano) [por ejemplo, (complejo de metal del grupo 4-ligando):(tris(pentafluoro-fenilborano):(alumoxano))] son desde 1:1:1 hasta 1:10:30, en otras realizaciones, desde 1:1:1,5 hasta 1:5:1,0.

30 El sistema de catalizadores que comprende el complejo de metal-ligando de fórmula (I) puede activarse para formar una composición de catalizadores activa mediante combinación con uno o más cocatalizadores, por ejemplo, un cocatalizador formador de cationes, un ácido de Lewis fuerte, o combinaciones de los mismos. Los cocatalizadores de activación adecuados incluyen aluminoxanos poliméricos u oligoméricos, especialmente aluminoxano de metilo, así como compuestos formadores de iones inertes, compatibles, no coordinantes. Los cocatalizadores adecuados ilustrativos incluyen, pero no se limitan a: metil aluminoxano modificado (MMAO), bis(alquil de sebo hidrogenado)metilo, tetraquis(pentafluorofenil)borato(1⁻)amina, y combinaciones de los mismos.

35 En algunas realizaciones, uno o más de los cocatalizadores de activación anteriores se usan en combinación entre sí. Una combinación especialmente preferida es una mezcla de un tri(hidrocarbilo (C₁-C₄))aluminio, tri(hidrocarbilo (C₁-C₄))borano, o un borato de amonio con un compuesto de alumoxano oligomérico o polimérico. La relación del número total de moles de uno o más complejos de metal-ligando de fórmula (I) con respecto al número total de moles del uno o más de los cocatalizadores de activación es de desde 1:10.000 hasta 100:1. En algunas realizaciones, la relación es de al menos 1:5.000, en algunas otras realizaciones, al menos 1:1.000; y 10:1 o menos, y en algunas otras realizaciones, 1:1 o menos. Cuando se usa un alumoxano solo como cocatalizador de activación, preferiblemente el número de moles del alumoxano que se emplean es al menos 100 veces el número de moles del complejo de metal-ligando de fórmula (I). Cuando se usa tris(pentafluorofenil)borano solo como cocatalizador de activación, en algunas otras realizaciones, el número de moles del tris(pentafluorofenil)borano que se emplean con respecto al número total de moles de uno o más complejos de metal-ligando de fórmula (I) desde 0,5: 1 hasta 10:1, desde 1:1 hasta 6: 1, o desde 1:1 hasta 5:1. Los cocatalizadores de activación restantes se emplean generalmente en cantidades molares aproximadamente iguales a las cantidades molares totales de uno o más complejos de metal-ligando de fórmula (I).

50 Sal de calcio del ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico

Las composiciones a base de polietileno de la presente invención comprenden además una sal de calcio del ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico. La sal de calcio del ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico es un tipo de nucleador que, cuando se usa en la cantidad adecuada y en combinación con las composiciones de polietileno descritas en el presente documento, proporciona una mejora significativa en la barrera contra la humedad para las películas formadas a partir de las composiciones a base de polietileno (es decir, una reducción en la cantidad de humedad transmitida a través de la película).

60 La cantidad de sal de calcio del ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico usada en la composición a base de polietileno es importante para proporcionar el rendimiento de barrera contra la humedad deseado (es decir, una reducción en la cantidad de humedad transmitida a través de la película). La composición a base de polietileno comprende de 90 a 540 ppm de sal de calcio del ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, con respecto al peso total de la composición a base de polietileno. En algunas realizaciones, la composición a base de polietileno comprende de 150 a 525 ppm de sal de calcio del ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, con respecto al peso total de la composición a base de polietileno. En algunas realizaciones, la composición a base de polietileno comprende de 165 a 495 ppm de sal de calcio del ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, con respecto al peso total de la composición a base de polietileno.

En algunas realizaciones, la sal de calcio del ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico puede proporcionarse con una sal metálica de ácido graso tal como estearato de cinc, palmitato de cinc y mezclas de los mismos. Basándose en cómo se prepara comercialmente el estearato de cinc, también puede haber presente algo de palmitato de cinc, ya que el ácido esteárico comercial frecuentemente contiene una cantidad sustancial de ácido palmítico. En algunas de dichas realizaciones, la composición a base de polietileno comprende de 45 a 360 ppm de al menos uno de estearato de cinc y palmitato de cinc, con respecto al peso total de la composición a base de polietileno. En algunas realizaciones, la composición a base de polietileno comprende de 50 a 275 ppm de estearato de cinc y/o palmitato de cinc, con respecto al peso total de la composición a base de polietileno. En algunas realizaciones, la composición a base de polietileno comprende de 85 a 255 ppm de estearato de cinc y/o palmitato de cinc, con respecto al peso total de la composición a base de polietileno.

Un ejemplo no limitativo de una sal de calcio del ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico que puede usarse en realizaciones de la presente invención es Hyperform HPN-20E de Milliken Chemical, Spartanburg, Carolina del Sur. Hyperform HPN-20E comprende el 60-70 por ciento en peso de sal de calcio del ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico y el 30-40 por ciento en peso de estearato de cinc/palmitato de cinc. En algunas realizaciones, la composición a base de polietileno comprende de 150 a 800 ppm de Hyperform HPN-20E con respecto al peso total de la composición a base de polietileno. La composición a base de polietileno, en algunas realizaciones, comprende de 250 a 750 ppm de Hyperform HPN-20E con respecto al peso total de la composición a base de polietileno.

En algunas realizaciones, la sal de calcio del ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico (y la sal metálica de ácido graso (p. ej., estearato de cinc y/o palmitato de cinc) cuando también se incluye) puede proporcionarse en forma de una mezcla maestra mezclándolo con una resina portadora antes de la combinación con las composiciones de polietileno descritas en el presente documento. En algunas realizaciones, la resina portadora es un polietileno que tiene un índice de fusión (I_2) de 4 a 12 g/10 minutos. En algunas realizaciones en las que la sal de calcio del ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico y el estearato de cinc/palmitato de cinc se proporcionan en forma de una mezcla maestra, la mezcla maestra comprende del 2 al 4 por ciento en peso de la sal de calcio del ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico y estearato de cinc/palmitato de cinc, con respecto al peso total de la mezcla maestra. En una realización, la resina portadora es un homopolímero de polietileno de alta densidad con una distribución de peso molecular estrecha que tiene una densidad de 0,965 y un índice de fluidez (I_2) de 8 a 9 g/10 minutos. En algunas realizaciones, la mezcla maestra también puede incluir otros aditivos. Dependiendo de la cantidad total de aditivos incluidos, la mezcla maestra puede comprender del 85 al 98 por ciento en peso de la resina portadora, con respecto al peso total de la mezcla maestra.

Sílice

En algunas realizaciones, la composición de polietileno comprende además sílice. Se ha descubierto que la sílice, cuando se usa en la cantidad adecuada y en combinación con las composiciones de polietileno descritas en el presente documento, proporciona un nivel reducido de formación de polvo en las películas formadas a partir de las composiciones a base de polietileno.

La cantidad de sílice usada en la composición a base de polietileno puede ser importante para reducir el nivel de formación de polvo cuando la composición a base de polietileno se incorpora en una capa superficial de una película. En algunas realizaciones, la composición a base de polietileno comprende de 75 a 800 ppm de sílice, con respecto al peso total de la composición a base de polietileno. En algunas realizaciones, la composición a base de polietileno comprende de 100 a 500 ppm de sílice, con respecto al peso total de la composición a base de polietileno.

Un ejemplo no limitativo de una sílice que puede usarse en realizaciones de la presente invención es Sylobloc 45 comercializado por Grace Davison Company.

En algunas realizaciones, puede usarse talco además de, o como alternativa a, la sílice.

En algunas realizaciones, la sílice puede proporcionarse en forma de una mezcla maestra mezclándola con una resina portadora, la sal de calcio del ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico y estearato de cinc/palmitato de cinc antes de la combinación con las composiciones de polietileno descritas en el presente documento. La mezcla maestra puede ser como se ha descrito anteriormente en relación con la sal de calcio del ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico y estearato de cinc/palmitato de cinc. La cantidad de sílice en la mezcla maestra puede basarse en la sílice objetivo para la composición a base de polietileno global.

Películas

En algunas realizaciones, la presente invención se refiere a una película formada a partir de cualquiera de las composiciones de la invención a base de polietileno como se describen en el presente documento.

Las composiciones a base de polietileno, cuando se incorporan en una película, proporcionan una barrera contra el vapor húmedo mejorada. En algunas realizaciones, cuando la composición a base de polietileno se incorpora en una película monocapa, la película presenta una WVTR de 0,06 g mm/m² día o menos (0,15 o menos (g-

mil)/(100 pulgadas²-día)) cuando se mide según la norma ASTM F1249-06 a 38 °C y una humedad relativa del 100 %. En algunas realizaciones, cuando la composición a base de polietileno se incorpora en una película monocapa, la película presenta una WVTR de 0,04 g mm/m² día o menos (0,10 o menos (g-mil)/(100 pulgadas²-día)) cuando se mide según la norma ASTM F1249-06 a 38 °C y una humedad relativa del 100 %.

En algunas realizaciones, cuando se incorpora en una película monocapa o una capa superficial de una película multicapa, la película puede presentar un nivel deseable (es decir, bajo) de formación de polvo. Un nivel bajo de formación de polvo es ventajoso durante la fabricación de la película, así como la conversión de la película en otros artículos. Cuando la capa superficial tiene una impresión, una formación de polvo menor también ayuda a una mejor retención de la impresión en el artículo.

En algunas realizaciones de películas multicapa de la presente invención, una película multicapa puede incluir una composición a base de polietileno de la presente invención en una capa superficial y también en una capa interior. En algunas de dichas realizaciones, mediante el uso de la misma composición a base de polietileno en una capa superficial y una capa interior, la película multicapa puede simplificarse significativamente en términos del número de polímeros diferentes incorporados en la película multicapa.

En algunas realizaciones, la película es una película soplada. En algunas realizaciones, la película es una película monocapa. La película, en algunas realizaciones, es una película multicapa. Pueden formarse películas a partir de las composiciones a base de polietileno de la invención usando métodos y equipos bien conocidos por los expertos en la técnica.

La cantidad de la composición a base de polietileno para usar en películas de la presente invención puede depender de varios factores que incluyen, por ejemplo, si la película es una película monocapa o multicapa, las otras capas de la película si es una película multicapa, las propiedades de barrera deseadas de la película, la aplicación de uso final de la película y otros. En algunas realizaciones en las que la película es una película multicapa, la composición de la invención a base de polietileno puede proporcionarse en una sola capa para proporcionar una propiedad de barrera.

Las películas de la presente invención pueden tener una diversidad de espesores. El espesor de la película soplada puede depender de varios factores que incluyen, por ejemplo, si la película es monocapa o multicapa, las otras capas de la película si es multicapa, las propiedades deseadas de la película, la aplicación final de la película, el equipo disponible para fabricar la película y otros. En algunas realizaciones, una película de la presente invención tiene un espesor de hasta 254 µm (10 mil). Por ejemplo, la película soplada puede tener un espesor de un límite inferior de 6,35 µm (0,25 mil), 12,7 µm (0,5 mil), 17,8 µm (0,7 mil), 25,4 µm (1,0 mil), 44,5 µm (1,75 mil), o 50,8 µm (2,0 mil) a un límite superior de 101,6 µm (4,0 mil), 152,4 µm (6,0 mil), 203,2 µm (8,0 mil) o 254 µm (10 mil).

En realizaciones en las que la película comprende una película multicapa, el número de capas en la película puede depender de varios factores que incluyen, por ejemplo, las propiedades deseadas de la película, el espesor deseado de la película, el contenido de las otras capas de la película, la aplicación de uso final de la película, el equipo disponible para fabricar la película y otros. Una película soplada multicapa puede comprender hasta 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 u 11 capas en diversas realizaciones.

La composición de la invención a base de polietileno, en algunas realizaciones, puede usarse en más de una capa de la película. Otras capas dentro de una película multicapa de la presente invención pueden comprender, en diversas realizaciones, un polímero seleccionado de los siguientes: la composición de la invención, un LLDPE, un VLDPE (un polietileno de muy baja densidad), un MDPE, un LDPE, un HDPE, un HMWHDPE (un HDPE de alto peso molecular), un polímero a base de propileno, un plastómero de poliolefina (POP), un elastómero de poliolefina (POE), un copolímero de bloque de olefina (OBC), un vinil acetato de etileno, un ácido etileno acrílico, un ácido etileno metacrílico, un metil acrilato de etileno, un etil acrilato de etileno, un butil acrilato de etileno, un isobutileno, una poliolefina injertada con anhídrido maleico, un ionómero de cualquiera de los anteriores, o una combinación de los mismos. En algunas realizaciones, una película multicapa de la presente invención puede comprender una o más capas de adhesivo de coextrusión conocidas por los expertos en la técnica.

Debe entenderse que cualquiera de las capas anteriores puede comprender además uno o más aditivos conocidos por los expertos en la técnica tales como, por ejemplo, antioxidantes, estabilizadores de luz ultravioleta, estabilizadores térmicos, agentes de deslizamiento, agentes antibloqueo, pigmentos o colorantes, auxiliares de procesamiento, catalizadores de reticulación, retardantes de llama, cargas y agentes espumantes. En algunas realizaciones, la composición a base de polietileno comprende hasta el 3 por ciento en peso de dichos aditivos adicionales. Todos los valores individuales y subintervalos del 0 % al 3 % en peso se incluyen y se describen en el presente documento; por ejemplo, la cantidad total de aditivos en la combinación de polímeros puede ser de un límite inferior del 0,5, 1, 1,5, 2, 2,5, 3, 3,5, 4 o 4,5 % en peso a un límite superior del 1, 2, 3, 4 o 5 % en peso.

Al ser a base de polietileno, las composiciones a base de polietileno de la invención, según algunas realizaciones de la presente invención, pueden incorporarse en películas y artículos multicapa que se componen principalmente, si no sustancialmente o en su totalidad, de poliolefinas para proporcionar una película y artículos que son más fácilmente reciclables. Las composiciones a base de polietileno de la presente invención son particularmente ventajosas para

probar películas en donde la película se forma principalmente a partir de poliolefinas tales como polietileno y/o polipropileno. Por ejemplo, una película recubierta en donde la película comprende principalmente polietileno o polipropileno tiene un perfil de reciclabilidad mejorado además de otras ventajas que puede proporcionar el uso de dichos polímeros. En algunas realizaciones, la película comprende el 95 por ciento en peso o más de polietileno con respecto al peso total de la película. En otras realizaciones, la película comprende el 96 por ciento en peso o más, el 97 por ciento en peso o más, el 98 por ciento en peso o más o el 99 por ciento en peso o más de polietileno con respecto al peso total de la película.

En algunas realizaciones, la película que comprende una capa formada a partir de la composición a base de polietileno de la invención puede laminarse a otra película.

Las películas de la presente invención, en algunas realizaciones, pueden tratarse con corona y/o imprimirse (por ejemplo, imprimirse de forma inversa o en la superficie) usando técnicas conocidas por los expertos en la técnica.

En algunas realizaciones, las películas de la presente invención pueden orientarse uniaxialmente (por ejemplo, en la dirección de la máquina) o biaxialmente usando técnicas conocidas por los expertos en la técnica.

Artículos

Las realizaciones de la presente invención también se refieren a artículos, tales como envases, formados incorporando o a partir de composiciones a base de polietileno de la presente invención (o películas que incorporan composiciones a base de polietileno de la presente invención). Dichos envases pueden formarse a partir de cualquiera de las composiciones a base de polietileno de la presente invención (o películas que incorporan composiciones a base de polietileno de la presente invención) descritas en el presente documento. Las composiciones a base de polietileno de la presente invención son particularmente útiles en artículos en los que se desea una alta barrera contra el vapor de agua.

Ejemplos de tales artículos pueden incluir envases flexibles, bolsas, bolsas de fondo plano y envases o bolsas prefabricadas. En algunas realizaciones, las películas o laminados multicapa de la presente invención pueden usarse para envases de alimentos. Los ejemplos de alimentos que pueden incluirse en tales envases incluyen carnes, quesos, cereales, frutos secos, zumos, salsas y otros. Tales envases pueden conformarse usando técnicas conocidas por los expertos en la técnica basándose en las enseñanzas en el presente documento y basándose en el uso particular para el envase (por ejemplo, tipo de alimento, cantidad de alimento, etc.).

Métodos de prueba

A menos que se indique lo contrario en el presente documento, los siguientes métodos analíticos se usan en los aspectos descritos de la presente invención:

Índice de fusión

Los índices de fusión I_2 (o I_2) e I_{10} (o I_{10}) se midieron según la norma ASTM D-1238 (método B) a 190 °C y a 2,16 kg y 10 kg de carga, respectivamente. Sus valores se indican en g/10 min.

Densidad

Las muestras para medición de densidad se prepararon según la norma ASTM D4703. Las mediciones se realizaron, según la norma ASTM D792, método B, en el plazo de una hora del prensado de la muestra.

Tasa de transmisión de vapor de agua

La WVTR de una película se mide con un Mocon W3/33 según la norma ASTM F1249-06 a 38 °C, una humedad relativa del 100 % y un espesor de ~50 μm (micrómetros).

Cromatografía de permeación en gel convencional (CPC conv.)

Un sistema cromatográfico de alta temperatura GPC-IR de la empresa PolymerChar (Valencia, España) está equipado con un detector de dispersión de luz láser de 2 ángulos de la empresa Precision Detectors (Amherst, MA), modelo 2040, un detector de infrarrojos IR5 y un viscosímetro de 4 capilares, ambos de la empresa PolymerChar. La recopilación de datos se realiza usando el *software* de la empresa PolymerChar Instrument Control y la interfaz de recopilación de datos. El sistema está equipado con un dispositivo de desgasificación de disolvente en línea y un sistema de bombeo de la empresa Agilent Technologies (Santa Clara, CA).

La temperatura de inyección se controla a 150 grados Celsius. Las columnas usadas son tres, columnas "Mixed-B" de 10 μm (micrómetros) de la empresa Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido). El disolvente usado es 1,2,4-triclorobenceno. Las muestras se preparan a una concentración de "0,1 gramos de polímero en 50 mililitros" de

disolvente. El disolvente cromatográfico y el disolvente de preparación de la muestra contenían cada uno “200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT)”. Ambas fuentes de disolvente se rocían con nitrógeno. Las muestras de polímero a base de etileno se agitan suavemente a 160 grados Celsius durante tres horas. El volumen de inyección es de “200 microlitros” y el caudal es de “1 mililitro/minuto”. El conjunto de columnas de GPC se calibra ejecutando 21 patrones de poliestireno de “distribución estrecha de peso molecular”. El peso molecular (MW) de los patrones varía de 580 a 8.400.000 g/mol, y los patrones están contenidos en seis mezclas “cóctel”. Cada mezcla estándar tiene al menos una década de la separación entre los pesos moleculares individuales. Las mezclas estándar se adquieren de la empresa Polymer Laboratories. Los patrones de poliestireno se preparan a “0,025 g en 50 ml de disolvente” para pesos moleculares iguales a, o superiores a, 1.000.000 g/mol, y a “0,050 g en 50 ml de disolvente” para pesos moleculares inferiores a 1.000.000 g/mol.

Los patrones de poliestireno se disuelven a 80 °C con agitación suave durante 30 minutos. Las mezclas estrechas de patrones se realizan en primer lugar, y en orden de disminución del “componente de peso molecular más alto”, para minimizar la degradación. Los pesos moleculares máximos de patrones de poliestireno se convierten en peso molecular de polietileno usando la Ecuación 1 (como se describe en Williams and Ward, J. Polym. Sci., Polym. Letters, 6, 621 (1968)):

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

donde M es el peso molecular, A es igual a 0,4316 y B es igual a 1,0.

El peso molecular promedio en número (Mn(gpc conv)), peso molecular promedio en peso (Mw-gpc conv) y peso molecular promedio z (Mz(gpc conv)) se calculan según las ecuaciones 2-4 a continuación.

$$Mn(\text{conv gpc}) = \frac{\sum_{i=RV}^{i=RV} \text{fin de integración} (IR_{\text{canal de medición } i})}{\sum_{i=RV}^{i=RV} \text{fin de integración} (IR_{\text{canal de medición } i} / MPE_i)} \quad (\text{Ecuación 2})$$

$$Mw(\text{conv gpc}) = \frac{\sum_{i=RV}^{i=RV} \text{fin de integración} (MPE_i IR_{\text{canal de medición } i})}{\sum_{i=RV}^{i=RV} \text{fin de integración} (IR_{\text{canal de medición } i})} \quad (\text{Ecuación 3})$$

$$Mz(\text{conv gpc}) = \frac{\sum_{i=RV}^{i=RV} \text{fin de integración} (MPE_i^2 IR_{\text{canal de medición } i})}{\sum_{i=RV}^{i=RV} \text{fin de integración} (MPE_i IR_{\text{canal de medición } i})} \quad (\text{Ecuación 4})$$

En las ecuaciones 2-4, la RV es el volumen de retención de columna (espaciado linealmente), recogido en “1 punto por segundo”, el IR es la señal del detector de IR sustraído de referencia, en voltios, del canal de medición IR5 del instrumento GPC, y MPE es el MW equivalente de polietileno determinado a partir de la ecuación 1. El cálculo de los datos se realiza usando el *software* “GPC One (versión 2.013H)” de la empresa PolymerChar.

Método de medición de la viscosidad de cizallamiento cero de fluencia

Las viscosidades de cizallamiento cero se obtienen mediante pruebas de fluencia que se realizan en un reómetro AR G2 de tensión controlada (TA Instruments; New Castle, Del) usando placas paralelas de 25 mm de diámetro a 190 °C. El horno del reómetro se ajusta a la temperatura de prueba durante al menos 30 minutos antes de poner a cero los mecanismos. A la temperatura de prueba, se inserta un disco de muestra moldeado por compresión entre las placas y se deja en equilibrio durante cinco minutos. Después, la placa superior se baja hasta 50 μm (ajuste del instrumento) por encima de la distancia de prueba deseada (1,5 mm). Se recorta cualquier material superfluo y la placa superior se baja hasta la distancia deseada. Las mediciones se realizan con purga de nitrógeno, a un caudal de 5 l/min. El tiempo de fluencia predeterminado se establece durante dos horas. Cada muestra se moldea por compresión en forma de placa circular de “2 mm de espesor x 25 mm de diámetro”, a 177 °C, durante cinco minutos, con una presión de 10 MPa, en aire. Después, la muestra se saca de la prensa y se coloca sobre la parte superior de una encimera para enfriar.

Se aplica una tensión de cizallamiento baja constante de 20 Pa para todas las muestras para garantizar que la tasa de cizallamiento en estado estacionario fuera lo suficientemente baja como para estar en la región newtoniana. Las tasas de cizallamiento en estado estacionario resultantes están en el intervalo de 10⁻³ a 10⁻⁴ s⁻¹ para las muestras en este estudio. El estado estacionario se determina tomando una regresión lineal para todos los datos en el último 10 % de la ventana de tiempo de la gráfica de “log (J(t)) frente a log(t)”, donde J(t) es la conformidad de fluencia y t es

tiempo de fluencia. Si la pendiente de la regresión lineal es mayor de 0,97, se considera que se alcanza el estado estacionario, después se detiene la prueba de fluencia. En todos los casos en este estudio, la pendiente cumple el criterio en una hora. La tasa de cizallamiento en estado estacionario se determina a partir de la pendiente de la regresión lineal de todos los puntos de datos en el último 10 % de la ventana de tiempo de la gráfica de “ ϵ frente a t ”, donde ϵ es la deformación. La viscosidad de cizallamiento cero de fluencia se determina a partir de la relación de la tensión aplicada a la tasa de cizallamiento en estado estacionario.

Para determinar si la muestra se degradó durante la prueba de fluencia, se realiza un ensayo de cizallamiento oscilatorio de pequeña amplitud antes y después de la prueba de fluencia en el mismo espécimen de 0,1 a 100 rad/s. Se comparan los valores de viscosidad complejos de las dos pruebas. Si la diferencia de los valores de viscosidad a 0,1 rad/s es superior al 5 %, se consideró que la muestra se ha degradado durante la prueba de fluencia y se descarta el resultado.

Relación de viscosidad de cizallamiento cero (ZSVR)

La razón de viscosidad de cizallamiento cero (ZSVR) se define como la razón de la viscosidad de cizallamiento cero (ZSV) del material de polietileno con respecto a la ZSV del material de polietileno lineal al peso molecular promedio equivalente según la ecuación:

$$ZSVR = \eta_{0B} / \eta_{0L} = \eta_{0B} / (2,29 \cdot 10^{-15} \times Mwt^{3,65})$$

El valor de ZSV se obtiene a partir de una prueba de fluencia a 190 °C, mediante el método descrito anteriormente. El Mwt se determina usando cromatografía de permeación en gel convencional, como se ha descrito anteriormente. La correlación entre la ZSV de polietileno lineal y su peso molecular se estableció basándose en una serie de materiales de referencia de polietileno lineal. Una ZSVR menor indica un nivel menor de ramificación de cadena larga.

Mediciones de ramificación usando RMN de ^{13}C

Preparación de muestras

Las muestras se preparan añadiendo aproximadamente 2,7 g de una mezcla 50/50 de tetracloroetano- d_2 /ortodichlorobenceno que contiene $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$ 0,025 M como agente de relajación, a una muestra de 0,20 a 0,30 g en un tubo de RMN Norell 1001-7 de 10 mm. El oxígeno se retira purgando el tubo con N_2 durante 1 minuto. Las muestras se disuelven y homogeneizan calentando el tubo y su contenido a 120-140 °C usando un bloque calefactor y un mezclador de formación de vórtice. Cada muestra se inspecciona visualmente para garantizar la homogeneidad. No se permite que las muestras mezcladas minuciosamente se enfríen antes de su inserción en el cambiador de muestras de RMN calentado y/o la sonda de RMN.

Parámetros de adquisición de datos

Los datos se recopilan usando un espectrómetro Bruker de 600 MHz equipado con una CryoProbe de alta temperatura multinuclear Bruker de 10 mm. Los datos se adquieren usando 1.280 transitorios por archivo de datos, un retraso de repetición de pulso de 7,8 segundos, ángulos de giro de 90 grados y un desacoplamiento controlado inverso con una temperatura de muestra de 120 °C. Todas las mediciones se realizan en muestras que no giran en modo bloqueado. Se permite que las muestras se equilibren térmicamente antes de la adquisición de datos. Los desplazamientos químicos de RMN de ^{13}C se referencian internamente a la tríada EEE a 30,0 ppm. Los datos se procesan en un espectro, se integran los picos adecuados (cuantificando las ramas) y después se usan o se promedian uno o más valores integrales máximos para las ramas totales/1.000C. En el caso de que no se detecte ninguna ramificación, se usan las integrales y la relación señal/ruido de los picos, tales como los debidos a los extremos de la cadena, para calcular el límite de detección del espectro.

Mediciones de insaturación usando RMN de ^1H

Se añade una solución madre (3,26 g) a 0,10 a 0,13 g de la muestra de polímero en un tubo de RMN de 10 mm. La solución madre es una mezcla de tetracloroetano- d_2 (TCE) y percloroetileno (50:50, p:p) con Cr^{3+} 0,001 M o TCE al 100 % con Cr^{3+} 0,001 M. La solución en el tubo se rocía con N_2 durante 5 minutos para reducir la cantidad de oxígeno. La muestra se disuelve a una temperatura de 120 a 140 °C con mezcla periódica con formación de vórtice. Cada análisis por RMN de ^1H se realiza con una criosonda de 10 mm, a 120 °C, en un espectrómetro Bruker AVANCE de 600 MHz.

Se ejecutan dos experimentos para medir la insaturación: uno de control y un experimento de presaturación doble. Para el experimento de control, los datos se procesan con una función de ventana exponencial con un ensanchamiento de línea de 0,7 Hz. La señal de ^1H residual de TCE se establece en 100, la integral (I_{total}) de aproximadamente -0,5 a 3 ppm se usa como señal del polímero completo en el experimento de control. El número de carbonos totales, NC, en el polímero se calcula de la siguiente manera en la Ecuación 1A:

$$NC=I_{total}/2 \quad (\text{Ecuación 1A}).$$

Para el experimento de presaturación doble, los datos se procesan con una función de ventana exponencial con un ensanchamiento de línea de 0,7 Hz y el valor basal se corrige de aproximadamente 7 a 4 ppm. La señal de ^1H residual de TCE se establece en 100 y se integran las integrales correspondientes para insaturaciones (I_{vinileno} , $I_{\text{trisustituido}}$, I_{vinilo} e $I_{\text{vinilideno}}$). Es bien conocido el uso de métodos espectroscópicos de RMN para determinar la insaturación del polietileno, por ejemplo, véase Busico, V., et al., *Macromolecules*, 2005, 38, 6988. El número de unidades de insaturación para vinileno, trisustituido, vinilo y vinilideno se calcula de la siguiente manera:

$$N_{\text{vinileno}} = I_{\text{vinileno}}/2 \quad (\text{Ecuación 2A}),$$

$$N_{\text{trisustituido}} = I_{\text{trisustituido}} \quad (\text{Ecuación 3A}),$$

$$N_{\text{vinilo}} = I_{\text{vinilo}}/2 \quad (\text{Ecuación 4A}),$$

$$N_{\text{vinilideno}} = I_{\text{vinilideno}}/2 \quad (\text{Ecuación 5A}),$$

Las unidades de insaturación por 1.000 carbonos totales, es decir, todos los carbonos poliméricos, incluyendo la cadena principal y las ramificaciones, se calculan como:

$$N_{\text{vinileno}}/1.000C = (N_{\text{vinileno}}/NC)*1.000 \quad (\text{Ecuación 6A}),$$

$$N_{\text{trisustituido}}/1.000C = (N_{\text{trisustituido}}/NC)*1.000 \quad (\text{Ecuación 7A}),$$

$$N_{\text{vinilo}}/1.000C = (N_{\text{vinilo}}/NCH_2)*1.000 \quad (\text{Ecuación 8A}),$$

$$N_{\text{vinilideno}}/1.000C = (N_{\text{vinilideno}}/NC)*1.000 \quad (\text{Ecuación 9A}).$$

La referencia de desplazamiento químico se establece en 6,0 ppm para la señal de ^1H del protón residual de TCE- d_2 . El control se ejecuta con un pulso de ZG, NS = 16, DS = 2, AQ = 1,82 s, D1 = 14 s (donde D1 es el retraso de relajación). El experimento de presaturación doble se ejecuta con una secuencia de pulsos modificada, con O1P = 1,354 ppm, O2P = 0,960 ppm, NS = 50, AQ = 1,82 s, D1 = 1 s (donde D1 es el tiempo de presaturación), D13 = 13 s (donde D13 es el retraso de relajación).

Algunas realizaciones de la invención se describirán ahora en detalle en los siguientes Ejemplos.

Ejemplos

Composición de polietileno 1

Las realizaciones de las composiciones a base de polietileno de la invención descritas en los Ejemplos a continuación utilizan la Composición de polietileno 1 y la Composición de polietileno 2. La Composición de polietileno 1 se prepara según el siguiente proceso y se basa en las condiciones de reacción indicadas en la Tabla 1.

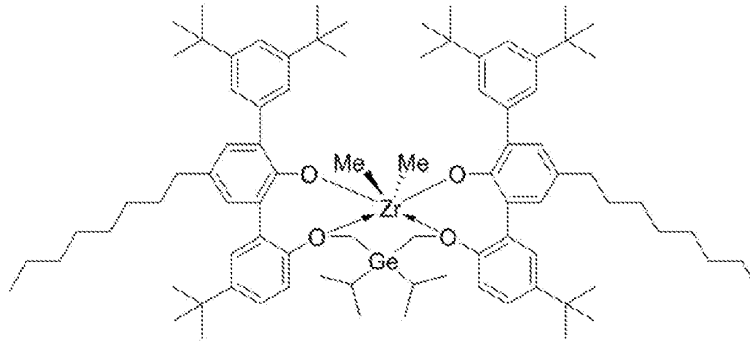
Todas las materias primas (monómero de etileno) y el disolvente de proceso (un disolvente isoparafínico de alta pureza de intervalo de ebullición estrecho, isopar-E) se purifican con tamices moleculares antes de la introducción en el entorno de reacción. El hidrógeno se suministra presurizado como un grado de alta pureza y no se purifica adicionalmente. La corriente de alimentación del monómero del reactor se presuriza mediante un compresor mecánico a la presión de reacción anterior. La alimentación de disolvente se presuriza a través de una bomba a la presión de reacción anterior. Los componentes individuales del catalizador se diluyen manualmente por lotes a concentraciones de componente especificadas con disolvente purificado y se presurizan a la presión de reacción anterior. Todos los flujos de alimentación de reacción se miden con medidores de flujo másico y se controlan independientemente con sistemas de control de válvula automatizados por ordenador.

Los reactores de polimerización en solución continua consisten en dos reactores de bucle circulante, isotérmicos, no adiabáticos y llenos de líquido que imitan los reactores de tanque agitado continuo (CSTR, por sus siglas en inglés)

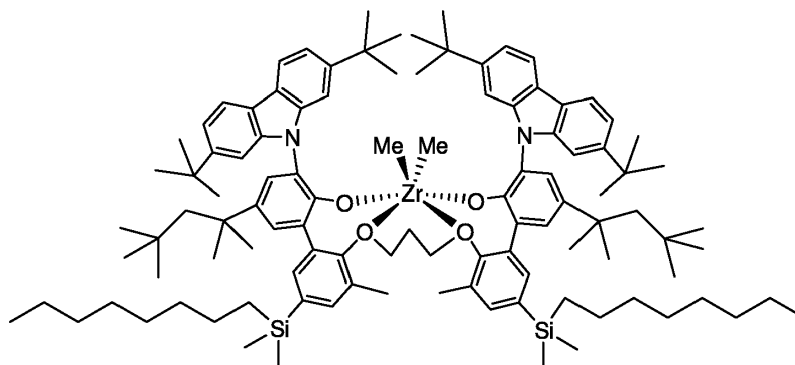
con eliminación de calor. Es posible el control independiente de todas las alimentaciones de disolventes, monómeros, hidrógeno y componentes catalizadores recién preparados a cada reactor. Se controla la temperatura de las corrientes de alimentación recién preparadas totales a cada reactor (disolvente, monómero e hidrógeno) haciendo pasar la corriente de alimentación a través de un intercambiador de calor. La alimentación recién preparada total a cada reactor de polimerización se inyecta en el reactor en dos ubicaciones por reactor aproximadamente con volúmenes de reactor iguales entre cada ubicación de inyección. La alimentación reciente al primer reactor se controla típicamente al recibir cada inyector la mitad del flujo másico de alimentación reciente total. La alimentación fresca al segundo reactor en serie se controla típicamente para mantener la mitad del flujo másico total de etileno cerca de cada inyector, y dado que el etileno sin reaccionar del primer reactor ingresa al segundo reactor adyacente a la alimentación fresca de menor presión, este inyector generalmente tiene menos de la mitad del flujo másico total de alimentación fresca al segundo reactor.

Los componentes del catalizador/cocatalizador para cada reactor se inyectan en el reactor de polimerización a través de lanzas de inyección especialmente diseñadas. Cada componente del catalizador/cocatalizador se inyecta por separado en la misma ubicación relativa en el reactor sin tiempo de contacto antes del reactor. El componente de catalizador primario se controla por ordenador para mantener la conversión del monómero del reactor individual en el objetivo especificado. Los componentes de cocatalizador se alimentan en base a las relaciones molares especificadas calculadas con respecto al componente de catalizador primario.

El catalizador usado en el primer reactor es [[2,2"-[[bis(1-metiletil)germileno]bis(metilenoxi-κO)]bis[3",5,5"-tris(1,1-dimetiletil)-5'-octil[1,1':3',1"-terfenil]-2'-olato-κO]](2-)]dimetil circonio, que tiene la fórmula química $C_{86}H_{128}F_2GeO_4Zr$ y la siguiente estructura ("Catalizador 1"):



El catalizador usado en el segundo reactor es [[2,2"-[1,3-propanodiilbis(oxi-κO)]bis[3-[2,7-bis(1,1-dimetiletil)-9H-carbazol-9-il]-5'-(dimetiloctilsilil)-3'-methyl-5-(1,1,3,3-tetrametilbutil)[1,1]-bifenil]-2-olato-κO]](2-)]dimetil circonio que tiene la fórmula química $C_{107}H_{154}N_2O_4Si_2Zr$ y la siguiente estructura ("Catalizador 2"):



Inmediatamente después de cada ubicación de inyección de alimentación del reactor, las corrientes de alimentación se mezclan con el contenido del reactor de polimerización circulante con elementos de mezclado estáticos. El contenido de cada reactor circula continuamente a través de intercambiadores de calor responsables de eliminar mucho del calor de reacción y con la temperatura de la cara del refrigerante responsable de mantener un entorno de reacción isotérmica a la temperatura del reactor especificada. La circulación alrededor de cada bucle del reactor se proporciona por una bomba.

El efluente del primer reactor de polimerización (que contiene disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno, componentes del catalizador y polímero disuelto) sale del primer bucle del reactor y pasa a través de una válvula de control (responsable de controlar la presión del primer reactor en un objetivo especificado) y se inyecta en el segundo reactor de polimerización de diseño similar. El efluente final del segundo reactor de polimerización entra en una zona

donde se desactiva con la adición de y la reacción con un reactivo adecuado (agua). En esta misma ubicación de salida del reactor, se añaden otros aditivos para la estabilización del polímero. Esta corriente de efluente final pasa a través de otro conjunto de elementos de mezcla estáticos para facilitar la desactivación del catalizador y la dispersión de los aditivos.

5 Después de la desactivación del catalizador y la adición de aditivos, el efluente del reactor entra en un sistema de desvolatilización donde el polímero se retira de la corriente no polimérica. La masa fundida de polímero aislada se granula y se recoge. La corriente no polimérica pasa a través de diversas partes de equipo que separan la mayoría del etileno que se retira del sistema. La mayor parte del disolvente se recircula de nuevo al reactor, después de pasar a través de un sistema de purificación. Se purga una pequeña cantidad de disolvente y del proceso. La Composición de polietileno 1 se estabilizó con cantidades menores (ppm) de estabilizadores.

15 Las condiciones de polimerización para la Composición de polietileno 1 se indican en la Tabla 1. Como se observa en la Tabla 1, Cocat. 1 bis(alquil de sebo hidrogenado)metilo, tetraquis(pentafluorofenil)borato(1-)amina); y Cocat. 2 (metilaluminoxano modificado (MMAO)) se usan cada uno como cocatalizador para el Catalizador 1 y el Catalizador 2.

La Composición de polietileno 2 se prepara usando el mismo sistema catalítico que para la Composición de polietileno 1 y usando el mismo proceso con condiciones de reacción comparables.

20 Las propiedades adicionales de la Composición de polietileno 1 y la Composición de polietileno 2 se miden usando los Métodos de prueba descritos anteriormente y se indican en la Tabla 2. La Primera fracción de polietileno se refiere al componente de polietileno del primer reactor y la Segunda fracción de polietileno se refiere a la fracción de polietileno del segundo reactor.

25 Tabla 1

		Composición de polietileno 1
Relación de flujo másico de etileno / disolvente de alimentación del primer reactor	g/g	6,3
Relación de flujo másico de etileno / hidrógeno de alimentación del primer reactor	g/g	1.5E-04
Temperatura del primer reactor	°C	155
Presión del primer reactor	barg	50
Conversión de etileno del primer reactor	%	69,4
Tipo de catalizador del primer reactor	Tipo	Catalizador 1
Tipo de cocatalizador 1 del primer reactor	Tipo	Cocat. 1
Tipo de cocatalizador 2 del primer reactor	Tipo	Cocat. 2
Relación molar de cocatalizador 1 con respecto a catalizador del primer reactor (relación de B con respecto a Zr)	Relación	1,5
Relación molar de cocatalizador 2 con respecto a catalizador del primer reactor (relación de Al con respecto a Zr)	Relación	12,5
Relación de flujo másico de etileno / disolvente de alimentación del segundo reactor	g/g	2,6
Relación de flujo másico de etileno / hidrógeno de alimentación del segundo reactor	g/g	9.2E-04
Temperatura del segundo reactor	°C	205
Presión del segundo reactor	barg	50
Conversión de etileno del segundo reactor	%	91,1
Tipo de catalizador del segundo reactor	Tipo	Catalizador 2
Tipo de cocatalizador 1 del segundo reactor	Tipo	Cocat. 1
Tipo de cocatalizador 2 del segundo reactor	Tipo	Cocat. 2
Relación molar de cocatalizador 1 con respecto a catalizador del segundo reactor (relación de B con respecto a Zr)	mol/mol	1,8
Relación molar de cocatalizador 2 con respecto a catalizador del segundo reactor (relación de Al con respecto a Zr)	mol/mol	22,9

Tabla 2

	Unidad	Composición de polietileno 1	Composición de polietileno 2

Densidad	g/cm ³	0,09668	0,9691
l ₂	g/10 min	1,10	1,10
l ₁₀ /l ₂		13,54	15,6
l ₂₁ /l ₂		89,8	130
Mn (gpc conv.)	(g/mol)	11.516	10.308
Mw (gpc conv.)		112.551	113.495
Mz (gpc conv.)		423.716	441.612
Mw/Mn (gpc conv.)		9,77	11,01
Mz/Mw (gpc conv.)		3,76	3,89
Eta* (0,1 rad/s)	Pa·s	7.921	7.934
Eta* (1,0 rad/s)	Pa·s	6.356	6.554
Eta* (10 rad/s)	Pa·s	3.444	3.518
Eta* (100 rad/s)	Pa·s	1.016	1.002
Eta *0,1/Eta * 100		7,79	7,91
Eta cero	Pa·s	9.148	8.959
Ramas (usando RMN de ¹³ C)	Por 1.000 carbonos totales	<0,03	<0,03
Insaturaciones no vinílicas (usando RMN de ¹ H)	Por 1.000.000 de carbonos totales	No detectado*	No detectado*
ZSVR		1,46	1,39
Primera fracción de polietileno			
% en peso de la Composición de polietileno 1		35 %	35 %
Densidad	g/cm ³	0,945	<0,947**
l ₂	g/10 minutos	-0,06	-0,06**
Segunda fracción de polietileno			
% en peso de la Composición de polietileno 1	%	65 %	65 %
Densidad	g/cm ³	0,979	0,979
l ₂	g/10 minutos	~700	~700
* El límite de detección para esta medición fue <3.			
** Objetivo			

Las densidades de la primera fracción de polietileno para la Composición de polietileno 1, la Composición de polietileno global 1 y la Composición de polietileno global 2 se miden como se ha descrito anteriormente en la sección Métodos de prueba. La densidad de la primera fracción de polietileno para la Composición de polietileno 2 es el valor objetivo. La densidad de la segunda fracción de polietileno se calcula usando la siguiente regla de combinación:

$$Densidad = \frac{1}{\left(\frac{Cantidad\ de\ la\ primera\ fracción\ de\ PE}{Densidad\ de\ la\ primera\ fracción\ de\ PE}\right) + \left(\frac{Cantidad\ de\ la\ segunda\ fracción\ de\ PE}{Densidad\ de\ la\ segunda\ fracción\ de\ PE}\right)}$$

La Composición de polietileno 1 y las Composiciones de polietileno 2 se evalúan con respecto a dos resinas comparativas. La Composición comparativa A es ELITE™ 5960G, una resina de polietileno potenciada de alta densidad comercializada por The Dow Chemical Company que no incluye Hyperform HPN-20E. La Composición comparativa A tiene una densidad de 0,962 g/cm³ y un índice de fusión (l₂) de 0,85 g/10 minutos. La Composición comparativa B es una resina de polietileno de alta densidad disponible en el mercado que tiene una densidad de 0,967 g/cm³ y un índice de fusión (l₂) de 1,2 g/10 minutos, y que contiene -1.200 ppm de Hyperform HPN-20E. La Tabla 3 ilustra algunas de las diferencias en el diseño polimérico de estas resinas.

Tabla 3

	Mn (GPC conv)	Mw (GPC conv)	Mz (GPC conv)	Mw/Mn (GPC conv)	Mz/Mw (GPC conv)	ZSVR
Composición de polietileno 1	11.516	112.551	423.716	9,77	3,76	1,46

ES 2 953 841 T3

Composición de polietileno 2	10.308	113.495	441.612	11,01	3,89	1,39
Composición comparativa A	15.211	102.497	304.605	6,7	2,97	8,66
Composición comparativa B	8.794	100.870	332.753	11,5	3,30	2,39

Ejemplo 1

5 La Composición de polietileno 1 y las Composiciones comparativas A y B se evalúan en una línea de película soplada. Las resinas se mezclan en seco con un agente de nucleación Hyperform HPN-20E (Milliken Chemical) proporcionado en una mezcla maestra para apuntar a diferentes cargas finales del agente de nucleación HPN-20E (“HPN-20E”) (objetivos: 0, 250, 750, 1.250, 2.500 y 5.000 ppm de carga de HPN-20E) y, además, para evaluar las propiedades de barrera contra el vapor húmedo (MVTR o WVTR). La mezcla maestra con HPN-20E incluye HPN-20E al 3 por ciento en peso, sílice al 1,5 por ciento en peso, hidrotalcita al 0,5 por ciento en peso, antioxidante al 5 por ciento en peso y una resina portadora al 90 por ciento en peso. La resina portadora es un homopolímero de polietileno de alta densidad con una distribución de peso molecular estrecha que tiene una densidad de 0,965 g/cm³ y un índice de fluidez (I₂) de 8,0 g/10 minutos. El Hyperform HPN-20E comprende el ~66 por ciento en peso de sal de calcio del ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico y el ~34 por ciento en peso de estearato de cinc/palmitato de cinc.

15 La línea de película soplada utiliza un extrusor de doble tornillo en el que la resina especificada y el agente de nucleación se mezclan en seco y se funden antes de enviarlos a un anillo de extrusión de 5,08 cm (dos pulgadas) de diámetro a una velocidad nominal de 6,8 kg/h (15 lb/h). La temperatura de la matriz del extrusor se establece entre 215 y 235 °C. La estructura de la película soplada es una película monocapa con un espesor objetivo de 50,8 μm (2 mil). El objetivo de relación de soplado es de 2,5, la altura de la línea de escarcha varió de ~23 cm a 28 cm (de 9 a 11 pulgadas) y la posición plana fue de ~20,1 cm (7,9 pulgadas). Se producen aproximadamente 30,48 metros (100 pies) de película de burbujas y se dividen en dos películas.

20 Se miden las tasas de transmisión de vapor de agua (WVTR) de las películas, siendo particularmente deseable una WVTR de 0,04 g mm/m² día (0,10 (g-mil)/(100 pulgadas²-día)). Los resultados se muestran en la Tabla 4 en unidades de g mm/m² día ((g-mil)/(100 pulgadas²-día)).

Tabla 4

Cantidad de HPN-20E (ppm)	WVTR de la Composición de polietileno 1 (g mm/m ² día [(g-mil)/(100 pulgadas ² -día)])	WVTR de la Composición comparativa A (g mm/m ² día [(g-mil)/(100 pulgadas ² -día)])	WVTR de la Composición comparativa B (g mm/m ² día [(g-mil)/(100 pulgadas ² -día)])
0	0,09 (0,23)	0,15 (0,38)	--
250	0,04 (0,09)	0,09 (0,22)	--
750	0,06 (0,14)	0,08 (0,20)	--
1.250	0,04 (0,11)	0,06 (0,15)	0,04 (0,10)
2.500	0,06 (0,16)	0,07 (0,18)	0,06 (0,14)
5.000	0,08 (0,21)	0,08 (0,21)	0,08 (0,20)

30 Las composiciones que son combinaciones de la Composición de polietileno 1 y HPN-20E, particularmente a 250-1.250 ppm, representan composiciones a base de polietileno según algunas realizaciones de la presente invención. Las composiciones que son mezclas con la Composición comparativa A o la Composición comparativa B son ejemplos comparativos. Téngase en cuenta que los datos de la Composición comparativa B no están disponibles a 0-750 ppm porque está disponible en el mercado con ~1.200 ppm de HPN-20E. La composición de la invención a base de polietileno con HPN-20E a 250 ppm proporciona el mejor rendimiento de WVTR.

Ejemplo 2

40 Se fabrican películas adicionales usando una línea de película soplada por coextrusión de 3 capas de Dr. Collin. En lugar de un extrusor de doble tornillo que se usó en el Ejemplo 1, esta línea de película soplada tiene un extrusor de un solo tornillo que alimenta un anillo de extrusión de 5,99 cm (2,36 pulgadas) de diámetro. La velocidad de ejecución nominal es de 14 kg/h (30 lb/h) con la temperatura de la matriz del extrusor establecida a -215 °C. La estructura de la película soplada es una película monocapa con un espesor objetivo de 50,8 μm (2 mil). El objetivo de relación de soplado es de 2,5, la altura de la línea de escarcha es de ~14,0 cm (5,5 pulgadas) y la posición plana fue de ~25,4 cm (10 pulgadas). Se producen aproximadamente 30,48 metros (100 pies) de película de burbujas y se dividen en dos películas.

45 Se fabrican tres composiciones a base de polietileno con la Composición de polietileno 1 mediante: (1) combinar en seco la Composición de Polietileno 1 con una mezcla maestra de HPN-20E (como se describe en el Ejemplo 1) en el

5 extrusor de un solo tornillo en la línea de película soplada (“Combinada en Seco”); (2) combinar en estado fundido la Composición de Polietileno 1 y HPN-20E en un extrusor ZSK-26 antes de proporcionar la composición de combinación a la línea de película soplada (“Combinada en estado fundido”); y (3) combinar en estado fundido la Composición de polietileno 1 y un mezcla maestra HPN-20E (como se describe en el Ejemplo 1) en un extrusor ZSK-26 y después reprocesar esa composición de mezcla por segunda vez en el extrusor ZSL-26 antes de proporcionar la combinación a la línea de película soplada (“Combinada en estado fundido x2”). Los resultados se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5

Cantidad de HPN-20E (ppm)	WVTR de la Composición de polietileno 1 (Combinación seca) (g mm/m ² día [(g-mil)/(100 pulgadas ² -día)])	WVTR de la Composición de polietileno 1 (Combinada en estado fundido) (g mm/m ² día [(g-mil)/(100 pulgadas ² -día)])	WVTR de la Composición de polietileno 1 (Combinada en estado fundido x2) (g mm/m ² día [(g-mil)/(100 pulgadas ² -día)])
0	0,09 (0,23)	-	-
250	0,06 (0,14)	0,03 (0,08)	0,03 (0,08)
750	0,04 (0,10)	-	-
1.250	0,04 (0,11)	0,04 (0,11)	0,05 (0,12)

10 Cada una de las composiciones anteriores que utilizan 250-750 ppm de HPN-20E representan composiciones a base de polietileno según algunas realizaciones de la presente invención. En particular, la mezcla en estado fundido de la Composición de polietileno 1 con 250 HPN-20E proporcionó valores de WVTR particularmente deseables, casi un 20 % más bajos que la Composición comparativa B.

Ejemplo 3

15 Para este ejemplo, se fabrican varias películas multicapa usando una línea de película soplada Alpine de 7 capas. Las películas multicapa se producen con cinco capas distintas que tienen un espesor nominal total de 55,9 µm (2,2 mil) y se forman con una relación de soplado de 2,5. La estructura de la película es: Capa A (15 %)/Capa B (20 %)/Capa C (30 %)/Capa D (20 %)/Capa E (15 %). La capa A se forma a partir de ELITE™ 5960G1 (The Dow Chemical Company). Las capas B y D se forman cada una con INNATE™ TH 60 (The Dow Chemical Company). La capa E es una capa selladora y se forma con SEALUTION™ 220 (The Dow Chemical Company). La capa C es una capa de barrera y se describe adicionalmente en la Tabla 6 a continuación. Las combinaciones de la Composición de polietileno 1 y una mezcla maestra HPN-20E (como se describe en el Ejemplo 1) se combinan en seco en el extrusor que alimenta la línea de película soplada Alpine (“Combinada en seco”), o se combinan en estado fundido con un extrusor de doble tornillo ZSK40 antes de suministrarla al extrusor que alimenta la línea de película soplada Alpine (“Combinada en estado fundido”). La Composición comparativa B se evalúa en la Capa C como disponible en el mercado. Se mide la WVTR de las muestras y los resultados se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6

Composición de la capa C	WVTR (g mm/m ² día [(g-mil)/(100 pulgadas ² -día)]), normalizada al espesor total de la película (55,9 µm (2,2 mil))
Composición comparativa B (promedio de 2 ensayos)	0,12 (0,31)
Composición de polietileno 1 + 250 ppm (Combinada en seco)	0,15 (0,38)
Composición de polietileno 1 + 750 ppm (Combinada en seco)	0,12 (0,31)
Composición de polietileno 1 + 750 ppm (Combinada en estado fundido)	0,10 (0,26)
Composición de polietileno 1 + 1500 ppm (Combinada en seco)	0,12 (0,31)

20 Las combinaciones de las Composiciones de polietileno 1 y 250-750 ppm de HPN-20E representan composiciones a base de polietileno según algunas realizaciones de la presente invención. Proporcionar composiciones a base de polietileno con 750 ppm de HPN-20E da como resultado resultados de WVTR particularmente deseables. En particular, la combinación en estado fundido de la Composición de polietileno 1 con 750 ppm de HPN-20E proporciona una mejora en WVTR del ~15 % con respecto a la Composición comparativa B.

Ejemplo 4

40 En este ejemplo, se compara la formación de polvo de las películas formadas a partir de la Composición de polietileno 2 y la Resina comparativa B.

5 La Composición de polietileno 2 se combina en estado fundido con un agente de nucleación Hyperform HPN-20E (Milliken Chemical) (“HPN-20E”) proporcionado en una mezcla maestra, junto con sílice, hidrotalcita, antioxidante y una resina portadora de HDPE. La mezcla maestra incluye HPN-20E al 3 por ciento en peso, sílice al 1,5 por ciento en peso, hidrotalcita al 0,5 por ciento en peso, antioxidante al 5 por ciento en peso y una resina portadora al 90 por ciento en peso. La resina portadora es un homopolímero de polietileno de alta densidad con una distribución de peso molecular estrecha que tiene una densidad de 0,965 g/cm³ y un índice de fluidez (I₂) de 8,0 g/10 minutos. El Hyperform HPN-20E comprende el ~66 por ciento en peso de sal de calcio del ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico y el -34 por ciento en peso de estearato de cinc/palmitato de cinc. La composición de la invención a base de polietileno formada a partir de la Composición de polietileno 2 y la mezcla maestra (“Composición a base de polietileno 2”) incluye 750 ppm de HPN-20E, 375 ppm de sílice, 125 ppm de hidrotalcita y 1.250 ppm de antioxidantes, con respecto al peso total de la composición a base de polietileno.

15 La Composición comparativa B contiene ~1.200 ppm de HPN-20E y no se cree que incluya nada de sílice.

20 Se producen películas monocapa que tienen un espesor objetivo de 50,8 µm (2 mil) a partir de la Composición a base de polietileno 2 y la Composición comparativa B en una línea de película soplada. La línea de película soplada está equipada con un extrusor de un solo tornillo que usa un diseño de tornillo DSB II de 20,32 cm (8 pulgadas) susceptible de una velocidad de producción cercana a los 272 kg/h (600 lb/h) de polietileno. Un perfil de temperatura objetivo durante la extrusión es de 177 °C, 218 °C, 193 °C, 163 °C, 163 °C, 221 °C y 227 °C a través de los cilindros 1-5, el bloque de tamiz y la matriz inferior-superior respectivamente. Para producir las películas, las Composiciones se envían a una matriz de película soplada de 20,32 cm (8 pulgadas) con una distancia de matriz de 1.778 µm (70 mil) y una velocidad de salida de 0,69 g/s/cm (10,4 lb/h/pulgada) de circunferencia de la matriz. La temperatura de fusión objetivo es de 227 °C y la relación de soplado se mantiene a 2,5 a 1. La temperatura del aire en el anillo de aire y la unidad de refrigeración por aire es de 7,2 °C. La altura de la línea de escarcha es un promedio de 86,36 cm (34 pulgadas). El espesor de la película se controla dentro de ± 10 % a 50,8 µm (2 mil) ajustando la velocidad del rodillo de presión. La parte plana de la burbuja tiene 78,74 cm (31 pulgadas) de ancho. Las películas se enrollan en un rollo antes de cortarlas.

30 Las películas se evalúan para determinar la formación de polvo. El polvo de las películas se recoge en láminas de fieltro negro de 21,59 cm (8,5 pulgadas) x 27,94 cm (11 pulgadas) adheridas a un rodillo estacionario en una máquina cortadora/rebobinadora. Las películas se deslizaron sobre las láminas de fieltro estacionarias a medida que se enrollaban a través de la máquina. El polvo se recoge de 243,84 metros (800 pies) de cada muestra a una velocidad de ejecución de 60,96 metros/min (200 pies/min). Después, las muestras de fieltro negro se retiran con cuidado y se inspeccionan visualmente. Las muestras de película formadas a partir de la Composición a base de polietileno 2 presentaron menos formación de polvo que las muestras de película formadas a partir de la Composición comparativa B.

REIVINDICACIONES

1. Una composición a base de polietileno adecuada para aplicaciones de envasado que comprende:
 - 5 (a) al menos un 97 % en peso, con respecto al peso total de la composición a base de polietileno, de una composición de polietileno que comprende:
 - 10 (i) del 25 al 37 por ciento en peso de una primera fracción de polietileno que tiene una densidad en el intervalo de 0,935 a 0,947 g/cm³, medida según la norma ASTM D792, Método B, y un índice de fusión (I₂) de menos de 0,1 g/10 minutos, medido según la norma ASTM D-1238 (método B) a 190 °C con una carga de 2,16 kg; y
 - (ii) del 63 al 75 por ciento en peso de una segunda fracción de polietileno; y
 - 15 (b) de 90 a 540 ppm, con respecto al peso total de la composición a base de polietileno de una sal de calcio del ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico;

en donde la composición de polietileno tiene menos de 0,10 ramificaciones por 1.000 átomos de carbono cuando se mide usando RMN de ¹³C, en donde la densidad de la composición a base de polietileno es de al menos 0,965 g/cm³, medida según la norma ASTM D792, Método B, y en donde el índice de fusión (I₂) de la composición a base de polietileno es de 0,5 a 10 g/10 minutos, medido según la norma ASTM D-1238 (método B) a 190 °C con una carga de 2,16 kg.
2. La composición a base de polietileno de la reivindicación 1, en donde la composición de polietileno comprende del 25 al 37 por ciento en peso de la primera fracción de polietileno que tiene una densidad en el intervalo de 0,940 a 0,947 g/cm³, medida según la norma ASTM D792, Método B, y del 63 al 75 por ciento en peso de la segunda fracción de polietileno que tiene una densidad de 0,970 g/cm³ o superior, medida según la norma ASTM D792, Método B.
3. La composición a base de polietileno de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde el índice de fusión (I₂) de la composición a base de polietileno es de 2,5 g/10 minutos o menos, medido según la norma ASTM D-1238 (método B) a 190 °C con una carga de 2,16 kg.
4. La composición a base de polietileno de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la relación del índice de fusión (I₂) de la segunda fracción de polietileno con respecto al índice de fusión (I₂) de la primera fracción de polietileno es de al menos 1.000.
5. La composición a base de polietileno de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición a base de polietileno tiene una relación de viscosidad de cizallamiento cero de menos de 2,0.
6. La composición a base de polietileno de cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende además una sal metálica de ácido graso en una cantidad de 45 a 360 ppm, con respecto al peso total de la composición.
7. La composición a base de polietileno de cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende además sílice en una cantidad de 75 a 800 ppm, con respecto al peso total de la composición.
8. La composición a base de polietileno de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición de polietileno tiene menos de 25 insaturaciones no vinílicas por 1 millón de carbonos.
9. Una película que comprende la composición a base de polietileno según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
10. Un artículo que comprende la composición a base de polietileno según cualquiera de las reivindicaciones 1-8.