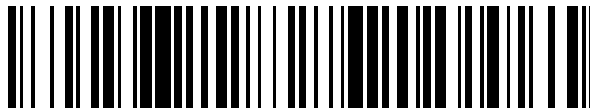


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 735 102**

51 Int. Cl.:

B32B 27/08 (2006.01)

B32B 27/32 (2006.01)

B32B 7/12 (2006.01)

B32B 27/30 (2006.01)

B29C 65/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.04.2015 PCT/US2015/023925**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.10.2015 WO15153794**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.04.2015 E 15716682 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2019 EP 3126138**

54 Título: **Películas multicapa y artículos producidos a partir de la misma**

30 Prioridad:

01.04.2014 US 201461973448 P

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

16.12.2019

73 Titular/es:

DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)

2040 Dow Center

Midland, MI 48674, US

72 Inventor/es:

DEPLACE, FANNY;

MA, HONGMING;

WALTHER, BRIAN W.;

ALLGEUER, THOMAS;

SANDKUEHLER, PETER H. R.;

MANRIQUE, ANTONIO;

HERNANDEZ, CLAUDIA;

DOMENECH, ANGELS y

CHOPIN, LAMY J., III

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 735 102 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

Películas multicapa y artículos producidos a partir de la misma

Campo de la invención

La presente invención se refiere a una película multicapa y a artículos producidos a partir de la misma.

5 Antecedentes de la invención

Los materiales de envasado, tal como las botellas de tereftalato de polietileno (PET) para envasar líquidos, utilizadas en diversas aplicaciones requieren buenas propiedades de barrera frente al CO₂ y/o a los vapores. Una forma de mejorar las propiedades de barrera comprende el uso de materiales más gruesos. Los materiales de envasado más gruesos, sin embargo, aumentan los costes de envasado y transporte.

10 Las mangas estirables se usan frecuentemente en los materiales de envasado, y particularmente en las botellas. Sería deseable usar una manga estirable que proporcione propiedades de barrera frente a los gases de modo que el calibre de envasado se pueda reducir al tiempo que se mantienen las propiedades de barrera.

15 Otros materiales y formatos flexibles de envasado con propiedades de barrera, tales como bolsas, flowpacks, bolsas de tipo almohada y las que se mantienen de pie producidas con etileno-alcohol vinílico (EVOH) por su excelente propiedad de barrera frente a los gases, presentan una disminución en la resistencia al uso intensivo debido a la fragilidad del EVOH. Se sabe que las películas multicapa, en las que el EVOH es una capa continua, tienen excelentes propiedades de barrera. Sin embargo, cuando la película se alarga, el EVOH tiende a agrietarse y permite una salida significativa de oxígeno y que pasen otros componentes volátiles.

20 El uso de EVOH como una resina de barrera se ha extendido desde el envasado flexible de alimentos a una serie de aplicaciones, tales como una barrera frente a hidrocarburos en depósitos de gasolina de plástico para automóviles, una barrera frente a oxígeno en envolturas de ensilaje, y una barrera frente a las sustancias químicas en películas agrícolas. Si bien el EVOH proporciona excelentes propiedades de barrera en estas aplicaciones flexibles, el EVOH se agrieta fácilmente cuando se flexiona repetidamente, lo que produce una degradación significativa en las propiedades de barrera del artículo y, en última instancia, da lugar a la degradación prematura del contenido del envase.

25 En el campo de la conservación de alimentos para animales/almacenamiento las bolsas de ensilaje/pacas de ensilaje, desempeñan un papel cada vez más importante y, al igual que en otras aplicaciones "alimentarias", la calidad y la vida útil son factores críticos para la productividad y el coste. El sistema actual de envoltura de pacas de ensilaje con una película estirable de 25 micrómetros es económico; sin embargo, debido a la naturaleza de la película y la tecnología, el rendimiento de la barrera con respecto al oxígeno es muy limitado. Específicamente, la migración a través de la delgada película de polietileno, entre las capas de envoltura y los pequeños orificios de punción afectan negativamente la calidad de los alimentos de animales embalados durante el almacenamiento.

Sería deseable contar con un material de envasado flexible que tenga una combinación de buena flexibilidad y excelentes propiedades de barrera.

35 El documento de patente EP0628593 describe una película termoretráctil altamente orientable con baja permeabilidad al oxígeno que comprende al menos una capa de barrera frente al oxígeno formada por una resina mezclada de etileno-alcohol vinílico y un terpolímero de etileno, un éster acrílico, y un tercer compuesto seleccionado del grupo que consiste en anhídrido maleico y metacrilato de glicidilo.

Compendio de la invención

40 La presente invención es una película multicapa y artículos producidos a partir de la misma.

45 En una realización, la presente invención proporciona una película multicapa que comprende (1) una primera capa que comprende de más del 0 al 100 por ciento en peso de la primera capa de una composición de interpolímero de etileno/ α -olefina (LLDPE), basado en el peso total de la composición de la película, que tiene una constante de distribución de comonomero (CDC) en el intervalo de 75 a 200; una relación de viscosidad a cizallamiento cero (ZSVR) de al menos 2; una densidad en el intervalo de 0,865 a 0,930 g/cm³, un índice de fluidez de la masa fundida (I₂) en el intervalo de 0,1 a 5 g/10 minutos, menos de 120 unidades de insaturación total/1.000.000 de carbonos y una frecuencia de ramificación de cadena larga en el intervalo de 0,01 a 3 ramificaciones de cadena larga (LCB) por 1.000 carbonos; y (2) una segunda capa que comprende (a) del 5 al 40 por ciento, en peso de la segunda capa, de un interpolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado con anhídrido y/o ácido carboxílico que tiene una densidad en el intervalo de 0,855 a 0,900 g/cm³; y que tiene un índice de fluidez de la masa fundida (190 °C/2,16 kg) superior a 200 g/10 minutos; y (b) del 60 al 95 por ciento, en peso de la segunda capa, de etileno-alcohol vinílico (EVOH).

En una realización adicional, la presente invención proporciona una película multicapa, que comprende:

una primera capa, que comprende

de más del 0 al 100 por ciento en peso de la primera capa de una composición de interpolímero de etileno/ α -olefina (LLDPE), basado en el peso total de la composición de la película, que tiene una constante de distribución de comonomero (CDC) en el intervalo de 75 a 200; una relación de viscosidad a cizallamiento cero (ZSVR) de al menos 2; una densidad en el intervalo de 0,865 a 0,930 g/cm³, un índice de fluidez de la masa fundida (I_2) en el intervalo de 0,1 a 5 g/10 minutos, menos de 120 unidades de insaturación total/1.000.000 de carbonos y una frecuencia de ramificación de cadena larga en el intervalo de 0,01 a 3 ramificaciones de cadena larga (LCB) por 1.000 carbonos;

y una segunda capa, que comprende:

del 5 al 10 por ciento, en peso de la segunda capa, de un copolímero de etileno/alfa-olefina de densidad ultra baja injertado con anhídrido maleico de viscosidad ultra baja que tiene del 0,5 al 2 % de anhídrido maleico unido y un índice de fluidez de la masa fundida de 200 a 1.000 g/10 minutos y del 90 al 95 por ciento, en peso de la segunda capa, de EVOH,

en donde, el polímero de densidad ultra baja acoplado con anhídrido maleico de viscosidad ultra baja se produce mediante el acoplamiento de anhídrido maleico (MAH) de un copolímero de etileno/1-octeno que tiene un índice de fluidez de la masa fundida de 1.250 g/10 minutos (valor calculado de viscosidad) y una densidad de 0,870 g/cm³ para producir un polímero injertado con el 0,5 al 2 % de anhídrido maleico unido y un índice de fluidez de la masa fundida de 200 a 1.000 g/10 minutos, nominalmente el 1,1 % de MAH unido y un índice de fluidez de la masa fundida de 600 g/10 minutos.

Descripción detallada de la invención

La presente invención es una película multicapa y artículos producidos a partir de la misma.

El término "composición", como se usa en la presente memoria, incluye una mezcla de materiales que comprende la composición, así como productos de reacción y productos de descomposición formados a partir de los materiales de la composición.

El término "polímero", como se usa en la presente memoria, se refiere a un compuesto polimérico preparado al polimerizar monómeros, ya sea del mismo tipo o de un tipo diferente. El término genérico polímero abarca por lo tanto el término homopolímero (empleado para referirse a polímeros preparados a partir de un sólo tipo de monómero, entendiéndose que se pueden incorporar cantidades mínimas de impurezas en la estructura del polímero), copolímero e interpolímero como se define a continuación.

El término "interpolímero", como se usa en la presente memoria, se refiere a polímeros preparados mediante la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. El término genérico interpolímero incluye 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.

La expresión "polímero a base de etileno", como se usa en la presente memoria, se refiere a un polímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria de monómero de etileno (basado en el peso del polímero), y opcionalmente puede comprender uno o más comonomeros.

La expresión "interpolímero de etileno/alfa-olefina", como se usa en la presente memoria, se refiere a un interpolímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria de monómero de etileno (basado en el peso del interpolímero), y uno o más monómeros de alfa-olefina adicionales. La expresión "interpolímero de etileno/alfa-olefina" incluye copolímeros de etileno/alfa-olefina, así como terpolímeros y otros polímeros derivados de múltiples monómeros.

La expresión "copolímero de etileno/alfa-olefina", como se usa en la presente memoria, se refiere a un copolímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria de monómero de etileno (basado en el peso del copolímero), y una alfa-olefina, como los únicos dos tipos de monómeros.

El término "EVOH", como se usa en la presente memoria, se refiere a un polímero que comprende unidades repetidas de etileno y alcohol vinílico. Como se conoce generalmente en la técnica, la relación en peso de etileno con respecto a alcohol vinílico define las propiedades de barrera frente a gases tales como O₂ y CO₂. Dichos polímeros y sus métodos de fabricación son generalmente conocidos en la técnica.

Como se usa en la presente memoria, el término "película" se refiere a una lámina, estratificado, banda o similar o combinaciones de los mismos, que tienen dimensiones de longitud y anchura y que tienen dos superficies principales con un espesor entre ellas. Una película puede ser una película monocapa (que tiene sólo una capa) o una película multicapa (que tiene dos o más capas). Una película, en la mayoría de los casos, tiene un espesor de hasta 20 mils (5 x 10⁻⁴ m).

La expresión "película multicapa" significa una película que tiene dos o más capas. Una película multicapa está compuesta por más de una capa, preferiblemente, está compuesta por al menos dos composiciones diferentes, que se extienden ventajosamente de manera sustancial a lo largo y ancho de la película. Las capas de una película

multicapa se unen generalmente mediante uno o más de los siguientes métodos: coextrusión, revestimiento por extrusión, revestimiento por deposición de vapor, revestimiento por disolvente, revestimiento en emulsión o revestimiento en suspensión. Una película, en la mayoría de los casos, tiene un espesor de hasta aproximadamente 30-35 mils ($7,5\text{-}8 \times 10^{-4}$ m).

- 5 La expresión "capa de unión" o "capa adhesiva" significa una capa interna que tiene la finalidad principal de proporcionar una adherencia de entrecapa a las capas directamente adyacentes o contiguas, por ejemplo, entre la capa intermedia y un cristal. La capa de unión también puede impartir otras características a la estructura multicomponente de la que forma parte.

- 10 Las expresiones "que comprenden", "que incluyen", "que tienen" y sus derivados, no pretenden excluir la presencia de ningún componente, etapa o procedimiento adicional, ya sea que se describa o no específicamente el mismo. Con el fin de evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas mediante el uso de la expresión "que comprende" pueden incluir cualquier aditivo, adyuvante o compuesto adicional, ya sea polimérico o de otro tipo, a menos que se indique lo contrario. En cambio, la expresión "que consiste esencialmente en" excluye del alcance de cualquier mención posterior a cualquier otro componente, etapa o procedimiento, excepto a los que no sean esenciales para la operabilidad. El término "que consiste en" excluye a cualquier componente, etapa o procedimiento no específicamente delineado o enumerado.

- 15 La película multicapa de acuerdo con la invención comprende (1) una primera capa que comprende de más del 0 al 100 por ciento en peso de la primera capa de una composición de interpolímero de etileno/ α -olefina, que tiene una constante de distribución de comonomero (CDC) en el intervalo de 75 a 200; una relación de viscosidad a cizallamiento
20 cero (ZSVR) de al menos 2; una densidad en el intervalo de 0,865 a 0,930 g/cm³, un índice de fluidez de la masa fundida (I_2) en el intervalo de 0,1 a 5 g/10 minutos, menos de 120 unidades de insaturación total/1.000.000 de carbonos y una frecuencia de ramificación de cadena larga en el intervalo de 0,01 a 3 ramificaciones de cadena larga (LCB) por 1.000 carbonos; y (2) una segunda capa que comprende (a) del 5 al 40 por ciento, en peso de la segunda capa, de un interpolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado con anhídrido y/o ácido carboxílico que tiene una densidad en el
25 intervalo de 0,855 a 0,900 g/cm³; y con un índice de fluidez de la masa fundida (190 °C/2,16 kg) superior a 200 g/10 minutos; y (b) de 60 a 95 por ciento, en peso de la segunda capa, de etileno-alcohol vinílico (EVOH).

- 30 En otra realización más, la invención proporciona películas que contienen una capa que comprende una de resina a base de EVOH producida mediante la formación de compuesto en el EVOH del 5 % en peso al 10 % en peso de un aditivo que es un polímero densidad ultra baja injertado con anhídrido maleico de viscosidad ultra baja (MAH). El polímero de densidad ultra baja acoplado con anhídrido maleico de viscosidad ultra baja se produce mediante el acoplamiento con anhídrido maleico (MAH) de un copolímero de etileno/1-octeno con un índice de fluidez de la masa fundida de 1.250 g/10 minutos (valor calculado de viscosidad) y una densidad de 0,870 g/cm³ para producir un polímero injertado con del 0,5 al 2 % de anhídrido maleico unido y un índice de fluidez de la masa fundida de 200 a 1.000 g/10 minutos, nominalmente el 1,1 % de MAH unido y un índice de fluidez de la masa fundida de 600 g/10 minutos. Todos los valores individuales y subintervalos del 5 al 10 % en peso de aditivo se incluyen y se describen en la presente memoria; por ejemplo, la cantidad de aditivo puede variar desde un límite inferior del 5, 6, 7, 8 o 9 % en peso hasta un límite superior del 6, 7, 8, 9 o 10 % en peso. Por ejemplo, la cantidad de aditivo puede ser del 5 al 10 % en peso, o como alternativa, del 5 al 7 % en peso o como alternativa, del 7 al 10 % en peso, o como alternativa, del 6 al 9 % en peso. Todos los valores individuales y subintervalos del 0,5 al 2 % de MAH se incluyen y se describen en la presente memoria; por ejemplo, la cantidad de MAH unido puede variar desde un límite inferior del 0,5, 1, 1,1, 1,5 o 1,7 % hasta un límite superior del 1, 1,2, 1,8 o 2 % en peso. En una realización particular, el aditivo tiene un 1,1 % de límite de MAH. Todos los valores individuales y subintervalos de un índice de fluidez de la masa fundida de 200 a 1.000 g/10 minutos se describen e incluyen en la presente memoria; por ejemplo, el aditivo puede tener un índice de fluidez de la masa fundida que varía desde un límite inferior de 200, 400, 600 u 800 g/10 minutos hasta un límite superior de 300, 500, 700, 900 o 1000 g/10 minutos. En una realización particular, el aditivo tiene un índice de fluidez de la masa fundida de 600 g/10 minutos.

- 45 En otra realización más, la presente descripción proporciona una película de tipo funda estirable de acuerdo con cualquier realización descrita en la presente memoria, en la que dicha película de tipo funda estirable se usa como una capa adicional en el envasado de alimentos para animales, de silos de almacenamiento y/o pacas de ensilaje.
50 Con el fin de abordar el problema de la entrada de oxígeno a través de los espacios entre las capas de envoltura en dicho embalaje, se puede emplear un procedimiento de doble funda en el que dicha paca está cubierta con una película según una realización de las películas de la invención, se gira y se cubre desde el otro lado con una película según una realización de las películas de la invención con el fin de hacer que los 4 lados (o superficie cilíndrica para pacas redondas) de la paca estén cubiertos con dos capas de película de la invención, y la parte superior e inferior están cubiertas con una sola capa de película según una realización de las películas de la invención.

Composición de interpolímero de etileno/ α -olefina

- 60 La primera capa comprende de más del 0 al 100 por ciento en peso de una composición de interpolímero a base de etileno. Todos los valores individuales y subintervalos de más del 0 al 100 por ciento en peso de una composición de interpolímero de etileno/ α -olefina se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, la cantidad de la composición de interpolímero de etileno/ α -olefina en la composición de la película puede

ser desde un límite inferior del 0,5, 1, 5, 15, 25, 35, 45, 55, 65, 75, 85 o 95 por ciento en peso hasta un límite superior del 2, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 o 100 por ciento en peso. Por ejemplo, la cantidad de la composición de interpolímero de etileno/ α -olefina en la composición de la película puede estar en el intervalo de más del 0 al 100 por ciento en peso, o como alternativa, la cantidad de la composición de interpolímero de etileno/ α -olefina en la composición de la película puede estar en el intervalo del 25 al 75 por ciento en peso, o como alternativa, la cantidad de la composición de interpolímero de etileno/ α -olefina en la composición de la película puede estar en el intervalo del 15 al 65 por ciento en peso, o como alternativa, la cantidad de la composición de interpolímero de etileno/ α -olefina en la composición de la película puede estar en el intervalo del 40 al 70 por ciento en peso, o como alternativa, la cantidad de la composición de interpolímero de etileno/ α -olefina en la composición de la película puede estar en el intervalo del 5 al 65 por ciento en peso.

La composición de interpolímero de etileno/ α -olefina (polietileno lineal de baja densidad (LLDPE)) comprende (a) menos del o igual al 100 por ciento, por ejemplo, al menos el 70 por ciento, o al menos el 80 por ciento, o al menos el 90 por ciento, en peso de las unidades derivadas de etileno; y (b) menos del 30 por ciento, por ejemplo, menos del 25 por ciento, o menos del 20 por ciento, o menos del 10 por ciento, en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina. La expresión "composición de interpolímero de etileno/ α -olefina" se refiere a un polímero que contiene más del 50 % en moles de monómero de etileno polimerizado (basado en la cantidad total de monómeros polimerizables) y, opcionalmente, puede contener al menos un comonómero.

Los comonómeros de α -olefina no tienen típicamente más de 20 átomos de carbono. Por ejemplo, los comonómeros de una olefina pueden tener preferiblemente de 3 a 10 átomos de carbono, y más preferiblemente de 3 a 8 átomos de carbono. Los ejemplos de comonómeros de α -olefina incluyen, pero no se limitan a, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno y 4-metil-1-penteno. El uno o más comonómeros de α -olefina se pueden seleccionar, por ejemplo, del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno; o como alternativa, del grupo que consiste en 1-hexeno y 1-octeno.

La composición de interpolímero de etileno/ α -olefina se caracteriza por tener una constante de distribución de comonómeros (CDC) en el intervalo de más de 75 a 200. Todos los valores individuales y subintervalos de 75 a 200 se describen en la presente memoria y se incluyen en la presente memoria; por ejemplo, el CDC puede ser desde un límite inferior de 75, 95, 115, 135, 155, 175 o 195 hasta un límite superior de 80, 100, 120, 140, 160, 180 o 200. Por ejemplo, el CDC puede estar en el intervalo de 75 a 200, o como alternativa, el CDC puede estar en el intervalo de 85 a 150, o como alternativa, el CDC puede estar en el intervalo de 85 a 125, o como alternativa, el CDC puede estar en el intervalo de 75 a 175.

La composición de interpolímero de etileno/ α -olefina se caracteriza por tener una relación de viscosidad a cizallamiento cero (ZSVR) de al menos 2. Todos los valores individuales y subintervalos de al menos 2 se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, la ZSVR puede ser desde un límite inferior de 2, o como alternativa, desde un límite inferior de 5, o como alternativa, desde un límite inferior de 8, o como alternativa desde un límite inferior de 10. En otra realización alternativa, la ZSVR es igual o menor de 50. Todos los valores individuales y subintervalos se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, la ZSVR es desde un límite superior de 50, o como alternativa, desde un límite superior de 40, o como alternativa, desde un límite superior de 30, o como alternativa, desde un límite superior de 20. En otras realizaciones alternativas, la ZSVR puede estar en el intervalo de 2 a 50, o como alternativa, de 2 a 20, o como alternativa, de 2 a 10, o como alternativa, de 2 a 6, o como alternativa, de 2,5 a 4.

La composición de interpolímero de etileno/ α -olefina tiene una densidad en el intervalo de 0,865 a 0,930 g/cm³. Todos los valores individuales y subintervalos de 0,865 a 0,930 g/cm³ se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, la densidad de la composición del interpolímero de etileno/ α -olefina puede ser desde un límite inferior de 0,865, 0,875, 0,885, 0,895, 0,905, 0,915 o 0,925 g/cm³ hasta un límite superior de 0,87, 0,88, 0,89, 0,9, 0,91, 0,92 o 0,93 g/cm³. Por ejemplo, la densidad puede estar en el intervalo de 0,865 a 0,930 g/cm³, o como alternativa, la densidad puede estar en el intervalo de 0,903 a 0,930 g/cm³, o como alternativa, la densidad puede estar en el intervalo de 0,865 a 0,910 g/cm³, o como alternativa, la densidad puede estar en el intervalo de 0,89 a 0,930 g/cm³.

La composición de interpolímero de etileno/ α -olefina tiene un índice de fluidez de la masa fundida (I_2) de 0,1 a 5 g/10 minutos. Todos los valores e intervalos individuales de 0,1 a 5 g/10 minutos se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, el I_2 puede ser desde un límite inferior de 0,1, 1, 1,5, 2, 2,5, 3, 3,5, 4 o 4,5 g/10 minutos hasta un límite superior de 0,5, 1,2, 1,7, 2,2, 2,7, 3,2, 3,7, 4,2, 4,7 o 5 g/10 minutos. Por ejemplo, el índice de fluidez de la masa fundida (I_2) puede estar en el intervalo de 0,1 a 5 g/10 minutos o como alternativa, el índice de fluidez de la masa fundida (I_2) puede estar en el intervalo de 0,9 a 2,5 g/10 minutos, o como alternativa, el índice de fluidez de la masa fundida (I_2) puede estar en el intervalo de 2,5 a 5 g/10 minutos, o como alternativa, el índice de fluidez de la masa fundida (I_2) puede estar en el intervalo de 1,4 a 3,4 g/10 minutos, o como alternativa, el índice de fluidez de la masa fundida (I_2) puede estar en el intervalo de 1,75 a 3,75 g/10 minutos, o como alternativa.

En una realización alternativa, la composición de interpolímero de etileno/ α -olefina tiene una distribución de peso molecular (M_w/M_n) en el intervalo de 1,8 a 6. Por ejemplo, la distribución de peso molecular (M_w/M_n) puede ser desde un límite inferior de 1,8, 2,2, 3,4, 4,6, 5,8 hasta un límite superior de 2,5, 3,7, 4,8, 5,6 o 6.

En una realización alternativa, la composición de interpolímero de etileno/ α -olefina tiene un peso molecular (M_w) en el intervalo de 50.000 a 250.000 daltons. Por ejemplo, el peso molecular (M_w) puede ser desde un límite inferior de 50.000, 60.000, 70.000 daltons hasta un límite superior de 150.000, 180.000, 200.000 o 250.000 daltons.

5 La composición de interpolímero de etileno/ α -olefina tiene menos de 120 unidades de insaturación total/1.000.000 de carbonos presentes en la composición de polímero a base de etileno. Todos los valores individuales y subintervalos se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, el total de unidades de insaturación por millón de carbonos puede ser desde un límite superior de 120, 110, 100, 90 u 80 unidades. En una realización alternativa, la composición de interpolímero de etileno/ α -olefina que tiene menos de 120 unidades de insaturación total/1.000.000 de carbonos tiene un límite inferior de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 o 79 unidades.

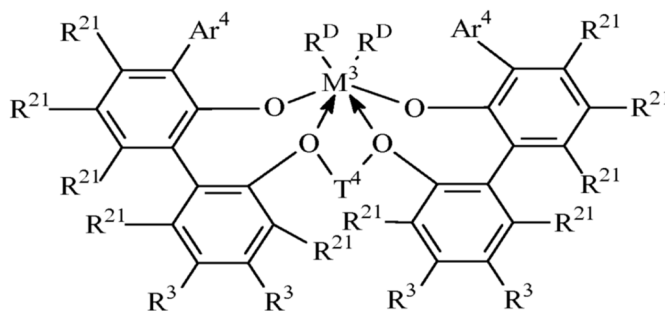
10 La composición de interpolímero de etileno/ α -olefina tiene una frecuencia de ramificación de cadena larga en el intervalo de 0,01 a 3 ramificaciones de cadena larga (LCB) por 1.000 carbonos. Todos los valores individuales y subintervalos de 0,1 a 3 LCB por 1.000 carbonos se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, la frecuencia de ramificación de cadena larga puede ser desde un límite inferior de 0,01, 0,1, 0,5, 1, 1,5, 2 o 2,5 LCB por 1.000 carbonos hasta un límite superior de 0,06, 0,5, 1,4, 1,9, 2, 2,4, 2,9 o 3 LCB por 1.000 carbonos. Por ejemplo, la frecuencia de ramificación de cadena larga puede estar en el intervalo de 0,01 a 3 ramificaciones de cadena larga (LCB) por 1.000 carbonos, o como alternativa, la frecuencia de ramificación de cadena larga puede estar en el intervalo de 1,5 a 3 ramificaciones de cadena larga (LCB) por 1.000 carbonos, o como alternativa, la frecuencia de ramificación de cadena larga puede estar en el intervalo de 0,01 a 1,5 ramificaciones de cadena larga (LCB) por 1.000 carbonos, o como alternativa, la frecuencia de ramificación de cadena larga puede estar en el intervalo de 1 a 2 ramificaciones de cadena larga (LCB) por 1.000 carbonos, o como alternativa, la frecuencia de ramificación de cadena larga puede estar en el intervalo de 0,5 a 2,5 ramificaciones de cadena larga (LCB) por 1.000 carbonos.

25 La composición de interpolímero de etileno/ α -olefina puede comprender además componentes adicionales tales como uno o más polímeros y/o uno o más aditivos. Dichos aditivos incluyen, entre otros, agentes antiestáticos, potenciadores del color, tintes, lubricantes, cargas tales como TiO_2 o $CaCO_3$, opacificantes, agentes nucleantes, auxiliares de proceso, pigmentos, antioxidantes primarios, antioxidantes secundarios, auxiliares de proceso, estabilizantes frente a la radiación UV, antiadherentes, agentes de deslizamiento, agentes de pegajosidad, agentes antiestáticos, retardantes de llama, agentes antimicrobianos, agentes reductores de olores, agentes antifúngicos y combinaciones de los mismos. La composición polimérica basada en etileno puede contener de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 10 por ciento en peso combinado de dichos aditivos, en base al peso de la composición polimérica basada en etileno que incluye dichos aditivos.

30 En una realización, la composición de interpolímero de etileno/ α -olefina tiene un perfil de distribución de comonomero que comprende una distribución monomodal o una distribución bimodal en el intervalo de temperatura de 35 °C a 120 °C, excluyendo la purga.

35 Se puede emplear cualquier procedimiento de reacción de (co)polimerización convencional de etileno para producir la composición de polímero a base de etileno. Dichos procedimientos convencionales de reacción de (co)polimerización de etileno incluyen, entre otros, el procedimiento de polimerización en fase gaseosa, el procedimiento de polimerización en fase de suspensión, el procedimiento de polimerización en fase de disolución y sus combinaciones utilizando uno o más reactores convencionales, por ejemplo, reactores en fase gaseosa de lecho fluidizado, reactores de bucle, reactores de depósito agitado, reactores por lotes en paralelo, en serie y/o cualquier combinación de los mismos.

45 En una realización, la composición de interpolímero de etileno/ α -olefina se prepara mediante un procedimiento que comprende las etapas de: (a) polimerizar etileno y opcionalmente una o más α -olefinas en presencia de un primer catalizador para formar un polímero basado en etileno semicristalino en un primer reactor o en una primera parte de un reactor de varias partes; y (b) hacer reaccionar etileno recién suministrado y opcionalmente una o más α -olefinas en presencia de un segundo catalizador que comprende un catalizador organometálico, formando por lo tanto una composición de interpolímero de etileno/ α -olefina en al menos un otro reactor o en una parte posterior de reactor de varias partes, en el que al menos uno de los sistemas catalíticos en la etapa (a) o (b) comprende un complejo metálico de un arioxiéter polivalente correspondiente a la fórmula:



50

en la que M³ es Ti, Hf o Zr, preferiblemente Zr;

Ar⁴ es, independientemente en cada aparición, un grupo arilo C₉₋₂₀ sustituido, en el que los sustituyentes, independientemente en cada aparición, se seleccionan del grupo que consiste en un grupo alquilo; cicloalquilo; y arilo; y derivados de los mismos sustituidos con halo, trihidrocarbilsililo y halohidrocarbilo, con la condición de que al menos un sustituyente carezca de coplanaridad con el grupo arilo al que está unido;

T⁴ es, independientemente en cada aparición, un grupo alquileo, cicloalquileo o cicloalquenileo C₂₋₂₀, o un derivado inerte sustituido de los mismos;

R²¹ es, independientemente en cada aparición, un grupo hidrógeno, halo, hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, trihidrocarbilsililhidrocarbilo, alcoxi o di(hidrocarbilo)amino de hasta 50 átomos, sin contar hidrógeno;

R³ es, independientemente en cada aparición, un grupo hidrógeno, halo, hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, trihidrocarbilsililhidrocarbilo, alcoxi o amino de hasta 50 átomos, sin contar hidrógeno, o dos grupos R³ juntos en el mismo anillo de arileno, o un grupo R³ y un grupo R²¹ juntos en el mismo o en diferente anillo de arileno, que forman un grupo ligando divalente unido al grupo arileno en dos posiciones o se unen entre sí dos anillos de arileno diferentes; y

R^D es, independientemente en cada aparición, un grupo halo o hidrocarbilo o trihidrocarbilsililo de hasta 20 átomos, sin contar hidrógeno, o 2 grupos R^D juntos son un grupo hidrocarbilenilo, hidrocarbadiilo, dieno o poli(hidrocarbilo)silileno.

La composición de interpolímero de etileno/ α -olefina se puede producir a través de una polimerización en disolución de acuerdo con el siguiente procedimiento a modo de ejemplo.

Todas las materias primas (etileno, 1-octeno) y el disolvente del procedimiento (un disolvente isoparafínico de alta pureza y de estrecho intervalo de ebullición comercialmente disponible con el nombre comercial ISOPAR E de ExxonMobil Corporation) se purifican con tamices moleculares antes de la introducción en el medio de reacción. El hidrógeno se suministra en bombonas presurizadas con una calidad de alta pureza y no se purifica adicionalmente. La corriente de alimentación de monómero al reactor (etileno) se presuriza a través de un compresor mecánico a una presión que está por encima de la presión de reacción, de aproximadamente 51,7 bar (750 psig). La alimentación de disolvente y comonómero (1-octeno) se presuriza a través de una bomba de desplazamiento positivo mecánico hasta una presión que está por encima de la presión de reacción, de aproximadamente 51,7 bar (750 psig). Los componentes individuales del catalizador se diluyen manualmente en forma discontinua a las concentraciones de componentes especificadas con disolvente purificado (ISOPAR E) y se presurizan a una presión que está por encima de la presión de reacción, de aproximadamente 51,7 bar (750 psig). Todos los flujos de alimentación de la reacción se miden con caudalímetros másicos, controlados independientemente con sistemas de control de válvulas automatizados por ordenador.

El sistema de reactor de polimerización en disolución continua puede consistir en dos bucles llenos de líquido, no adiabáticos, isotérmicos, en circulación e independientemente controlados que funcionan en una configuración en serie. Cada reactor tiene control independiente de todas las alimentaciones de nuevo disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno y componente del catalizador. La alimentación combinada de disolvente, monómero, comonómero e hidrógeno a cada reactor tiene una temperatura independientemente controlada en cualquier punto entre 5 °C y 50 °C y típicamente a 40 °C al hacer pasar la corriente de alimentación a través de un intercambiador de calor. La alimentación de nuevo comonómero a los reactores de polimerización se puede alinear manualmente para añadir comonómero a una de las tres opciones: el primer reactor, el segundo reactor, o el disolvente común y luego se divide entre los dos reactores de manera proporcional con respecto a la división de alimentación del disolvente. La nueva alimentación total a cada reactor de polimerización se inyecta en el reactor en dos localizaciones por reactor con volúmenes de reactor aproximadamente iguales entre cada localización de inyección. La nueva alimentación se controla normalmente de manera que cada inyector recibe la mitad del flujo másico de la nueva alimentación total. Los componentes del catalizador se inyectan en el reactor de polimerización a través de boquillas de inyección especialmente diseñadas y cada uno se inyecta por separado en la misma localización relativa en el reactor sin tiempo de contacto antes del reactor. La alimentación del componente de catalizador principal se controla por ordenador para mantener la concentración de monómero del reactor a un nivel especificado. Los dos componentes del cocatalizador se alimentan en base a las relaciones en moles especificadas calculadas con respecto al componente de catalizador principal. Inmediatamente después de cada nueva localización de inyección (ya sea alimentación o catalizador), las corrientes de alimentación se mezclan con los contenidos del reactor de polimerización en circulación con elementos de mezclamiento estático. Los contenidos de cada reactor se hacen circular continuamente a través de intercambiadores de calor responsables de retirar gran parte del calor de reacción y con la temperatura del lado del refrigerante como responsable de mantener el medio de reacción isotérmico a la temperatura especificada. La circulación alrededor de cada bucle del reactor es proporcionada por una bomba de husillo. El efluente del primer reactor de polimerización (que contiene disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno, componentes del catalizador y polímero fundido) sale del primer bucle del reactor y pasa a través de una válvula de control (responsable de mantener la presión del primer reactor a un nivel especificado) y se inyecta en el segundo reactor de polimerización de diseño similar. A medida que la corriente sale del reactor, se pone en contacto con un agente desactivador, por ejemplo, agua, para detener la reacción. Además, en este punto se pueden añadir varios aditivos, tal como

antioxidantes. La corriente luego pasa a través de otro conjunto de elementos de mezclamiento estático para dispersar uniformemente el agente desactivador del catalizador y los aditivos.

A continuación de la adición de aditivos, el efluente (que contiene disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno, componentes catalíticos y polímero fundido) pasa a través de un intercambiador de calor para elevar la temperatura de la corriente en preparación para separar del polímero los otros componentes de la reacción de bajo punto de ebullición. Luego, la corriente entra en un sistema de separación y desvolatilización de dos etapas donde el polímero se retira del disolvente, hidrógeno, y monómero y comonómero no reaccionado. La corriente reciclada se purifica antes de entrar nuevamente en el reactor. El polímero fundido separado y desvolatilizado se bombea a través de un troquel especialmente diseñado para la granulación bajo agua, se corta en gránulos sólidos uniformes, se seca y se transfiere a una tolva.

Composición de interpolímero de propileno/ α -olefina

En una realización, la primera capa comprende además de 25 a 95 por ciento en peso de una composición de interpolímero de propileno/ α -olefina, basado en el peso total de la composición de la película. Todos los valores individuales y subintervalos del 25 al 95 por ciento en peso se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, la cantidad de la composición de interpolímero de propileno/ α -olefina en la composición de la película puede variar desde un límite inferior del 25, 35, 45, 55, 65, 75, 85 o 90 por ciento en peso hasta un límite superior del 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 o 95 por ciento en peso. Por ejemplo, la cantidad de composición de interpolímero de propileno/ α -olefina en la composición de la película puede ser del 25 al 95 por ciento en peso, o como alternativa, la cantidad de composición de interpolímero de propileno/ α -olefina en la composición de la película puede ser del 25 al 75 por ciento en peso, o como alternativa, la cantidad de composición de interpolímero de propileno/ α -olefina en la composición de la película puede ser del 25 al 50 por ciento en peso, o como alternativa, la cantidad de composición de interpolímero de propileno/ α -olefina en la composición de la película puede ser del 30 al 60 por ciento en peso, o como alternativa, la cantidad de composición de interpolímero de propileno/ α -olefina en la composición de la película puede ser del 20 al 70 por ciento en peso, o como alternativa, la cantidad de composición de interpolímero de propileno/ α -olefina en la composición de la película puede ser del 25 al 80 por ciento en peso.

En una realización particular, la primera capa comprende además de más del 0 al 95 por ciento en peso de la composición de interpolímero de propileno/ α -olefina.

La composición de interpolímero de propileno/ α -olefina comprende un copolímero de propileno/alfa-olefina y/o un terpolímero de propileno/etileno/buteno, y opcionalmente puede comprender además uno o más polímeros, por ejemplo, un copolímero aleatorio de polipropileno (RCP). En una realización particular, el copolímero de propileno/ α -olefina se caracteriza por tener secuencias de propileno sustancialmente isotácticas. La expresión "secuencias de propileno sustancialmente isotácticas" significa que las secuencias tienen una triada isotáctica (mm) medida por RMN de C-13 mayor que aproximadamente 0,85; como alternativa, mayor que aproximadamente 0,90; en otra alternativa, mayor que aproximadamente 0,92; y en otra alternativa, mayor que aproximadamente 0,93. Las triadas isotácticas son bien conocidas en la técnica y se describen, por ejemplo, en la patente de EE. UU. n.º. 5.504.172 y en la solicitud de patente internacional publicada n.º WO 00/01745, que se refieren a la secuencia isotáctica en términos de una unidad de triada en la cadena molecular del copolímero determinada por espectros de RMN de C-13.

El copolímero de propileno/alfa-olefina comprende del 1 al 40 por ciento en peso de uno o más comonómeros de α -olefina. Todos los valores individuales y subintervalos del 1 al 40 por ciento en peso se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, el contenido de comonómero puede ser desde un límite inferior del 1 por ciento en peso, del 3 por ciento en peso, del 4 por ciento en peso, del 5 por ciento en peso, del 7 por ciento en peso, o del 9 por ciento en peso hasta un límite superior del 40 por ciento en peso, del 35 por ciento en peso, del 30 por ciento en peso, del 27 por ciento en peso, del 20 por ciento en peso, del 15 por ciento en peso, del 12 por ciento en peso, o del 9 por ciento en peso. Por ejemplo, el copolímero de propileno/ α -olefina comprende del 1 al 35 por ciento en peso de uno o más comonómeros de α -olefina; o como alternativa, el copolímero de propileno/ α -olefina comprende del 1 al 30 por ciento en peso de uno o más comonómeros de α -olefina; o como alternativa, el copolímero de propileno/ α -olefina comprende del 3 al 27 por ciento en peso de uno o más comonómeros de α -olefina; o como alternativa, el copolímero de propileno/ α -olefina comprende del 3 al 20 por ciento en peso de uno o más comonómeros de α -olefina; o como alternativa, el copolímero de propileno/ α -olefina comprende del 3 al 15 por ciento en peso de uno o más comonómeros de α -olefina.

El interpolímero de propileno/ α -olefina tiene una cristalinidad en el intervalo del 1 por ciento en peso al 30 por ciento en peso. Todos los valores individuales y subintervalos del 1 al 30 por ciento en peso se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, la cristalinidad puede variar desde un límite inferior del 1, 5, 15, 20 o 25 por ciento en peso hasta un límite superior del 2, 6, 16, 26 o 30 por ciento en peso. Por ejemplo, la cristalinidad del interpolímero de propileno/ α -olefina puede ser del 1 al 30 por ciento en peso, o como alternativa, la cristalinidad del interpolímero de propileno/ α -olefina puede ser del 1 al 15 por ciento en peso, o como alternativa, la cristalinidad del interpolímero de propileno/ α -olefina puede ser del 15 al 30 por ciento en peso, o como alternativa, la cristalinidad del interpolímero de propileno/ α -olefina puede ser del 10 al 20 por ciento en peso, o como alternativa, la cristalinidad del interpolímero de propileno/ α -olefina puede ser del 5 al 25 por ciento en peso.

- El interpolímero de propileno/ α -olefina tiene un calor de fusión en el intervalo de 2 a 50 julios/gramo. Todos los valores individuales y subintervalos de 2 a 50 julios/gramo se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, el calor de fusión puede variar desde un límite inferior de 2, 10, 20, 30 40 o 45 julios/gramo hasta un límite superior de 5, 15, 25, 35, 45 o 50 julios/gramo. Por ejemplo, el calor de fusión del interpolímero de propileno/ α -olefina puede ser de 2 a 50 julios/gramo, o como alternativa, el calor de fusión del interpolímero de propileno/ α -olefina puede ser de 2 a 25 julios/gramo o como alternativa, el calor de fusión del interpolímero de propileno/ α -olefina puede ser de 2 a 30 julios/gramo, o como alternativa, el calor de fusión del interpolímero de propileno/ α -olefina puede ser de 12 a 25 julios/gramo, o como alternativa, el calor de fusión del interpolímero de propileno/ α -olefina puede ser de 15 a 30 julios/gramo .
- El interpolímero de propileno/ α -olefina tiene un punto de fusión DSC en el intervalo de 25 a 110 °C. Todos los valores individuales y subintervalos de 25 a 110 °C se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, el punto de fusión DSC puede variar desde un límite inferior de 25, 35, 45, 55, 65, 75, 85, 95 o 105 °C hasta un límite superior de 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 o 110 °C. Por ejemplo, el punto de fusión DSC puede ser de 25 a 110 °C, o como alternativa, el punto de fusión DSC puede ser de 50 a 110 °C, o como alternativa, el punto de fusión DSC puede ser de 25 a 60 °C, o como alternativa, el punto de fusión DSC puede ser de 45 a 90 °C, o como alternativa, el punto de fusión DSC puede ser de 35 a 105 °C, o como alternativa, el punto de fusión DSC puede ser de 45 a 75 °C.
- En una realización alternativa, el copolímero de propileno/alfa-olefina puede tener un caudal de la masa fundida en el intervalo de 0,1 a 500 g/10 minutos, medido de acuerdo con la norma ASTM D-1238 (a 230 °C/2,16 Kg). Todos los valores individuales y subintervalos de 0,1 a 500 g/10 minutos se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, el caudal de la masa fundida puede ser desde un límite inferior de 0,1 g/10 minutos, de 0,2 g/10 minutos, o de 0,5 g/10 minutos hasta un límite superior de 500 g/10 minutos, de 200 g/10 minutos, de 100 g/10 minutos, o de 25 g/10 minutos. Por ejemplo, el copolímero de propileno/alfa-olefina puede tener un caudal de la masa fundida en el intervalo de 0,1 a 200 g/10 minutos; o como alternativa, el copolímero de propileno/alfa-olefina puede tener un caudal de la masa fundida en el intervalo de 0,2 a 100 g/10 minutos; o como alternativa, el copolímero de propileno/alfa-olefina puede tener un caudal de la masa fundida en el intervalo de 0,2 a 50 g/10 minutos; o como alternativa, el copolímero de propileno/alfa-olefina puede tener un caudal de la masa fundida en el intervalo de 0,5 a 50 g/10 minutos; o como alternativa, el copolímero de propileno/alfa-olefina puede tener un caudal de la masa fundida en el intervalo de 1 a 50 g/10 minutos; o como alternativa, el copolímero de propileno/alfa-olefina puede tener un caudal de la masa fundida en el intervalo de 1 a 40 g/10 minutos; o como alternativa, el copolímero de propileno/alfa-olefina puede tener un caudal de la masa fundida en el intervalo de 1 a 15 g/10 minutos.
- El copolímero de propileno/alfa-olefina tiene una distribución de peso molecular (MWD), definida como el peso molecular medio en peso dividido por el peso molecular medio en número (M_w/M_n) de 3,5 o menos; como alternativa de 3,0 o menos; o en otra alternativa de 1,8 a 3,0.
- Los interpolímeros de propileno/alfa-olefina útiles en realizaciones de la composición de la película se describen con más detalle en las patentes de EE. UU. n^{os}. 6.960.635 y 6.525.157. Dichos copolímeros de propileno/alfa-olefina están disponibles comercialmente en The Dow Chemical Company, con el nombre comercial VERSIFY, o en ExxonMobil Chemical Company, con el nombre comercial VISTAMAXX.
- En una realización, los copolímeros de propileno/ α -olefina se caracterizan además por comprender (A) entre 60 y menos de 100, preferiblemente entre 80 y 99 y más preferiblemente entre 85 y 99, unidades porcentuales en peso derivadas de propileno, y (B) entre más de cero y 40, preferiblemente entre 1 y 20, más preferiblemente entre 4 y 16 y aún más preferiblemente entre 4 y 15, unidades porcentuales en peso derivadas de al menos uno de etileno y/o una α -olefina C_{4-10} ; y que contiene un promedio de al menos 0,001, preferiblemente un promedio de al menos 0,005 y más preferiblemente un promedio de al menos 0,01, ramificaciones de cadena larga/1.000 carbonos totales. El número máximo de ramificaciones de cadena larga en el copolímero de propileno/ α -olefina no es crítico, pero típicamente no excede las 3 ramificaciones de cadena larga/1.000 carbonos totales. La expresión ramificación de cadena larga, como se usa en la presente memoria con respecto a los copolímeros de propileno/ α -olefina, se refiere a una longitud de cadena de al menos un (1) carbono más que una ramificación de cadena corta, y la expresión ramificación de cadena corta, como se usa en la presente memoria con respecto a los copolímeros de propileno/ α -olefina, se refiere a una longitud de cadena de dos (2) carbonos menos que el número de carbonos en el comonomero. Por ejemplo, un interpolímero de propileno/1-octeno tiene cadenas principales con ramificaciones de cadena larga de al menos siete (7) carbonos de longitud, pero estas cadenas principales también tienen ramificaciones de cadena corta de sólo seis (6) carbonos de longitud. Dichos copolímeros de propileno/ α -olefina se describen con más detalle en el documento de patente WO 2009/067337,
- La composición de interpolímero de propileno/ α -olefina puede comprender además uno o más aditivos. Dichos aditivos incluyen, pero no se limitan a, agentes antiestáticos, potenciadores del color, tintes, lubricantes, cargas, pigmentos, antioxidantes primarios, antioxidantes secundarios, auxiliares de proceso, estabilizantes frente a la radiación UV y combinaciones de los mismos. La composición de interpolímero de propileno/ α -olefina puede contener cualquier cantidad de aditivos. La composición de propileno/ α -olefina puede comprender de aproximadamente un 0 a aproximadamente un 20 por ciento en peso combinado de dichos aditivos, basado en el peso de la composición de interpolímero de propileno/ α -olefina y el uno o más aditivos.

Interpolímero de etileno/α-olefina funcionalizado con anhídrido y/o ácido carboxílico

- La segunda capa comprende del 5 al 40 por ciento, en peso de la segunda capa, de un interpolímero de etileno/α-olefina funcionalizado con anhídrido y/o ácido carboxílico que tiene una densidad en el intervalo de 0,855 a 0,900 g/cm³; y que tiene un índice de fluidez de la masa fundida (190 °C/2,16 kg) superior a 200 g/10 minutos. Todos los valores individuales y subintervalos del 5 al 40 por ciento en peso se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, la cantidad de interpolímero de etileno/α-olefina funcionalizado con anhídrido y/o ácido carboxílico en la segunda capa puede variar desde un límite inferior del 5, 15, 25 o 35 por ciento en peso hasta un límite superior del 10, 20, 30 o 40 por ciento en peso. Por ejemplo, la cantidad de interpolímero de etileno/α-olefina funcionalizado con anhídrido y/o ácido carboxílico en la segunda capa puede ser del 5 al 40 por ciento en peso, o como alternativa, la cantidad de interpolímero de etileno/α-olefina funcionalizado con anhídrido y/o ácido carboxílico en la segunda capa puede ser del 5 al 25 por ciento en peso, o como alternativa, la cantidad de interpolímero de etileno/α-olefina funcionalizado con anhídrido y/o ácido carboxílico en la segunda capa puede ser del 25 al 40 por ciento en peso, o como alternativa, la cantidad de interpolímero de etileno/α-olefina funcionalizado con anhídrido y/o ácido carboxílico en la segunda capa puede ser del 15 al 30 por ciento en peso.
- La funcionalización con anhídrido y/o ácido carboxílico puede ser con cualquier material que tenga la funcionalidad de anhídrido o ácido carboxílico, como se conoce generalmente en la técnica. En una realización, se usa anhídrido maleico para funcionalizar el interpolímero de etileno/α-olefina.

El componente interpolímero de etileno/α-olefina del interpolímero de etileno/α-olefina funcionalizado con anhídrido y/o ácido carboxílico puede ser cualquier interpolímero de etileno/α-olefina, como se indicó anteriormente en la sección titulada "Composición de interpolímero de etileno/α-olefina".

El interpolímero de etileno/α-olefina funcionalizado con anhídrido y/o ácido carboxílico tiene una densidad en el intervalo de 0,855 a 0,900 g/cm³. Todos los valores individuales y subintervalos de 0,855 a 0,900 g/cm³ se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, la densidad puede variar desde un límite inferior de 0,855, 0,86, 0,865, 0,87, 0,875, 0,88, 0,885, 0,89, o 0,895 g/cm³ hasta un límite superior de 0,86, 0,865, 0,87, 0,875, 0,88, 0,885, 0,89, 0,895 o 0,900 g/cm³. Por ejemplo, la densidad del interpolímero de etileno/α-olefina funcionalizado con anhídrido y/o ácido carboxílico puede ser de 0,855 a 0,900 g/cm³, o como alternativa, la densidad del interpolímero de etileno/α-olefina funcionalizado con anhídrido y/o ácido carboxílico puede ser de 0,865 a 0,895 g/cm³, o como alternativa, la densidad del interpolímero de etileno/α-olefina funcionalizado con anhídrido y/o ácido carboxílico puede ser de 0,875 a 0,900 g/cm³, o como alternativa, la densidad del interpolímero de etileno/α-olefina funcionalizado con anhídrido y/o ácido carboxílico puede ser de 0,865 a 0,895 g/cm³.

El interpolímero de etileno/α-olefina funcionalizado con anhídrido y/o ácido carboxílico tiene un índice de fluidez de la masa fundida, I₂, (190 °C/2,16 kg) mayor que o igual a 200 g/10 minutos. Todos los valores individuales y subintervalos mayores que o iguales a 200 g/10 minutos se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria. Por ejemplo, el interpolímero de etileno/α-olefina funcionalizado con anhídrido y/o ácido carboxílico puede tener un índice de fluidez de la masa fundida (190 °C/2,16 kg) mayor que o igual a 200 g/10 minutos, o como alternativa, el interpolímero de etileno/α-olefina funcionalizado con anhídrido y/o ácido carboxílico puede tener un índice de fluidez de la masa fundida (190 °C/2,16 kg) mayor que o igual a 300 g/10 minutos, o como alternativa, el interpolímero de etileno/α-olefina funcionalizado con anhídrido y/o ácido carboxílico puede tener un índice de fluidez de la masa fundida (190 °C/2,16 kg) mayor que o igual a 400 g/10 minutos, o como alternativa, el interpolímero de etileno/α-olefina funcionalizado con anhídrido y/o ácido carboxílico puede tener un índice de fluidez de la masa fundida (190 °C/2,16 kg) mayor que o igual a 500 g/10 minutos, o como alternativa, el interpolímero de etileno/α-olefina funcionalizado con anhídrido y/o ácido carboxílico puede tener un índice de fluidez de la masa fundida (190 °C/2,16 kg) mayor que o igual a 600 g/10 minutos. En una realización, el interpolímero de etileno/α-olefina funcionalizado con anhídrido y/o ácido carboxílico tiene un índice de fluidez de la masa fundida (I₂), o índice de fluidez de la masa fundida calculado (I₂), menor que o igual a 1.500 g/10 minutos, además menor que o igual a 1.200 g/10 minutos, e incluso además menor que, o igual a, 1000 g/10 minutos.

Etileno-alcohol vinílico

La segunda capa comprende del 60 al 95 por ciento en peso de un polímero de etileno-alcohol vinílico (EVOH). Todos los valores y subintervalos del 60 al 95 por ciento en peso se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, la cantidad de EVOH en la segunda capa puede ser desde un límite inferior del 60, 65, 70, 75, 80 85, o 90 por ciento en peso hasta un límite superior del 65, 70, 75, 80, 85, 90 o 95 por ciento en peso. Por ejemplo, la segunda capa puede comprender del 60 al 95 por ciento en peso de EVOH, o como alternativa, la segunda capa puede comprender del 60 al 80 por ciento en peso de EVOH, o como alternativa, la segunda capa puede comprender del 80 al 95 por ciento en peso de EVOH, o como alternativa, la segunda capa puede comprender del 75 al 85 por ciento en peso de EVOH.

El EVOH puede tener un contenido de etileno de aproximadamente el 28 %, o al menos aproximadamente cualquiera de los siguientes valores: 20 %, 25 %, 30 % y 38 % en peso. El EVOH puede tener un contenido de etileno a lo sumo en cualquiera de los siguientes valores: 50 %, 48 %, 40 %, 35 % y 33 % en peso. El EVOH puede incluir copolímeros de etileno/acetato de vinilo saponificados o hidrolizados, tales como los que tienen un grado de hidrólisis de al menos

aproximadamente cualquiera de los siguientes valores: 50 % y 85 %. El ejemplo de EVOH está disponible comercialmente en Evalca Corporation con contenidos de etileno del 29, 32, 35, 38 y 44 por ciento en moles. Como se conoce generalmente en la técnica, un menor contenido de etileno en los polímeros de EVOH corresponde a propiedades de barrera mejoradas. Para un experto en la técnica, la selección del nivel particular de etileno en el polímero de EVOH no es peculiar de la invención, ya que es bien sabido que la selección está dictada por las propiedades de barrera diana finales deseadas, por lo que los polímeros de EVOH que contienen menos etileno poseen propiedades de barrera mejoradas.

También se contempla que dos o más polímeros de EVOH diferentes, como se describen en la presente memoria, se pueden usar en la segunda capa.

10 **Capa de unión**

Se usan una o más capas de unión opcionalmente entre cualesquiera capas de la estructura multicapa de la invención, particularmente, cualesquiera capas que tengan una menor adherencia entre sí de la deseada sin la capa de unión. Las capas de unión están dentro de la experiencia de la técnica. Su composición está determinada por la de las capas inmediatamente adyacentes, de modo que la capa de unión se adhiere a cada capa inmediatamente adyacente. Los polímeros funcionales de un polímero injertado con anhídrido maleico (MAH) se utilizan en capas de unión de poliolefina adyacentes a EVOH o poliamida. Los polímeros que comprenden copolímero de etileno/acetato de vinilo (EVA) también se utilizan en capas de unión adyacentes al cloruro de polivinilideno. Las unidades derivadas de acetato de vinilo pueden estar presentes en cantidades de aproximadamente un 12 a un 35 por ciento en peso para aplicaciones de capa de unión. Algunos ejemplos no limitativos de polímeros adecuados para la capa de unión incluyen copolímeros de etileno/acetato de vinilo, copolímeros de etileno/acrilato de metilo, copolímeros de etileno/acrilato de butilo, polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de muy baja densidad (VLDPE), polietileno de densidad ultra baja (ULDPE), resinas TAFMER (disponibles comercialmente en Mitsui Chemical Company), así como copolímeros de etileno/alfa-olefina catalizados con metaloceno de densidades más bajas.

Los expertos en la técnica reconocerán que, en realizaciones particulares, una o más capas adicionales dentro de la experiencia en la técnica, por ejemplo, una capa de endurecimiento, una capa en masa, una capa de refuerzo o similar o una combinación de las mismas, se incluyen opcionalmente en una película multicapa de la invención.

Aditivos

Ya sea la primera o la segunda capa o cualquier componente de las mismas pueden contener uno o más aditivos, tales como aceite mineral u otros plastificantes. Otros aditivos generalmente conocidos en la técnica incluyen materiales tales como cargas inorgánicas, cargas conductoras, pigmentos, agentes nucleantes, clarificadores, antioxidantes, eliminadores de ácidos, eliminadores de oxígeno, retardantes de llama, absorbedores de rayos ultravioleta, auxiliares de proceso tales como estearato de cinc, adyuvantes de extrusión, aditivos de deslizamiento, modificadores de la permeabilidad, agentes antiestáticos, aditivos antiadherentes y otros polímeros termoplásticos. El uso de eliminadores de oxígeno puede ser particularmente preferido ya que dichos materiales pueden mejorar las propiedades de barrera frente al oxígeno de las películas.

Películas y artículos

En una realización particular de la película multicapa de la invención, la segunda capa representa del 2 al 15 % del espesor total de la película multicapa. Todos los valores individuales y subintervalos del 2 al 15 % se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, la segunda capa puede representar un porcentaje de espesor total de película multicapa desde un límite inferior del 2, 4, 6, 8, 10, 12 o 14 % hasta un límite superior del 3, 5, 7, 9, 11, 13 o 15 %. Por ejemplo, la segunda capa puede ser del 2 a 15 % del espesor total de la película, o como alternativa, del 2 al 10 %, o como alternativa, del 5 al 15 %, o como alternativa, del 4 al 15 %, o como alternativa, del 6 al 9 %, o como alternativa, del 4 al 12 %.

Las películas de la presente invención son películas multicapa que comprenden dos o más capas adicionales. Dichas capas adicionales, cuando están presentes, se pueden seleccionar para proporcionar una funcionalidad adicional, como se conoce generalmente en la técnica. Cuando la película comprende 3 o más capas, generalmente se prefiere que la capa de barrera (segunda capa) comprenda una (capa central) interna de la película.

Las capas adicionales pueden comprender ventajosamente un material polimérico seleccionado del grupo que consiste en plastómeros o elastómeros basados en propileno, homopolímeros de propileno, MDPE, HDPE, LLDPE, LDPE, plastómeros o elastómeros basados en etileno o mezclas de los mismos.

Las películas multicapa de la presente invención tienen preferiblemente un espesor total, en el intervalo de 10 μm a 400 μm , más preferiblemente de 15 μm a 250 μm , más preferiblemente de 25 μm a 200 μm , aún más preferiblemente de 50 a 100 μm .

Las películas se pueden conformar utilizando cualquier procedimiento generalmente conocido en la técnica, que incluyen películas sopladas y películas moldeadas por colada, en las que se pueden coextruir las capas individuales.

De particular interés para algunas aplicaciones, es que las películas pueden estar orientadas en la dirección de la máquina o en la dirección transversal, o tanto en la dirección de la máquina como en la dirección transversal después de la etapa de conformación de la película.

5 En una realización, la película multicapa comprende además dos capas marginales externas para formar una estructura de tres capas. La estructura de tres capas, A/C/E tendría la siguiente estructura: la capa A es la primera capa como se describe en la presente memoria y en esta estructura es una capa externa; la capa C es la segunda capa como se describe en la presente memoria; y la capa E es una segunda capa externa.

10 En una realización específica, la capa marginal comprende un polímero a base de etileno. En otra realización, la capa marginal comprende una composición de interpolímero de etileno/ α -olefina que tiene una constante de distribución de comonomero (CDC) en el intervalo de 75 a 200; una relación de viscosidad a cizallamiento cero (ZSVR) de al menos 2; una densidad en el intervalo de 0,865 a 0,930 g/cm³, un índice de fluidez de la masa fundida (I_2) en el intervalo de 0,1 a 5 g/10 minutos, menos de 120 unidades de insaturación total/1.000.000 de carbonos y una frecuencia de ramificación de cadena larga en el intervalo de 0,01 a 3 ramificaciones de cadena larga (LCB) por 1.000 carbonos.

15 En otra realización más, la película multicapa comprende además dos capas externas y dos capas de unión. En una realización específica, la capa de unión comprende un polietileno injertado con anhídrido maleico como las resinas AMPLIFY disponibles en The Dow Chemical Company o resinas competitivas PLEXAR disponibles en LyondellBasell, para formar una estructura de cinco capas. La estructura de cinco capas, A/B/C/D/E tendría la siguiente estructura: la capa A es la primera capa como se describe en la presente memoria y en esta estructura es una capa externa; las capas B y D son capas de unión; la capa C es la segunda capa como se describe en la presente memoria; y la capa E es una segunda capa externa.

Las películas descritas en la presente memoria proporcionan un equilibrio de propiedades elásticas y de barrera. Como es bien sabido en la técnica, la mejora de las propiedades elásticas generalmente da como resultado la degradación de las propiedades de barrera y viceversa. Sin embargo, las películas de la invención proporcionan una mejora en las propiedades elásticas sin degradación en las propiedades de barrera.

25 En otra realización, la invención proporciona un artículo que comprende la película multicapa de acuerdo con cualquiera de las realizaciones descritas en la presente memoria. En una realización, el artículo es una película de tipo funda estirable. En una realización alternativa, el artículo es una manga estirable. En otra realización, el artículo es un material y formato de envase de barrera flexible, tales como bolsas, flowpacks y bolsas de cuatro esquinas, de tipo almohada y las que se mantienen de pie. Los artículos de la presente invención se pueden usar para el envasado de líquidos, sólidos y/o partículas, tales como bebidas, alimentos, cosméticos, y medicamentos.

Ejemplos

35 Con el fin de demostrar la eficacia de la presente invención, se realizaron una serie de películas de múltiples capas. Las estructuras diana se preparan introduciendo primero el interpolímero de etileno/ α -olefina funcionalizado con anhídrido y/o ácido carboxílico en el EVOH utilizando una gama de calidades de EVOH, calidades modificadoras, y condiciones de procesamiento. En algunos casos, el interpolímero de etileno/ α -olefina funcionalizado con anhídrido y/o ácido carboxílico se mezcla en seco con el EVOH. Se examinan tres tipos diferentes de polímeros de EVOH. El EVOH 1 contiene un 32 % en moles de etileno, el EVOH 2 contiene un 38 % en moles de etileno y el EVOH 3 contiene un 44 % en moles de etileno. En este estudio (véase la tabla más adelante), todos los polímeros de EVOH son suministrados por Kuraray America, Inc. y vendidos con el nombre comercial de polímeros EVAL*. El interpolímero de etileno/ α -olefina funcionalizado con anhídrido y/o ácido carboxílico (cuando está presente) utilizado en los ejemplos se prepara como se describe a continuación:

Síntesis del modificador reactivo:

Los siguientes materiales se utilizan para preparar el modificador reactivo utilizado en los ejemplos:

45 Resina base: copolímero de etileno-octeno de bajo peso molecular, nominalmente copolímero de etileno-octeno de 1.250 g/10 minutos de MI y 0,87 g/cm³ de densidad.

Anhídrido maleico (MAH);

DHBP (2,5-dimetil-2,5-di-terc-butil-peroxi) hexano, disponible comercialmente en Evonik-DeGussa, o equivalente;

HIDROBRITE 380: - aceite parafínico hidrotariado para diluir el peróxido según sea necesario. (relación 1:1 de peróxido:aceite), disponible comercialmente en Ruger Chemical Company; y

50 Peróxido: LUPEROX 101 - 2,5-bis(terc-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano (290,44 g/mol), disponible comercialmente en Arkema, Inc.

El interpolímero de etileno/ α -olefina funcionalizado con anhídrido y/o ácido carboxílico se elabora utilizando una extrusora de doble husillo (TSE) de co-rotación de "92 mm". El procedimiento se resume en los siguientes etapas: (a) se alimentan los gránulos de polímero de resina base a la tolva de la extrusora mediante un alimentador helicoidal

gravimétricamente controlado, a la velocidad de alimentación de polímero deseada; (b) se inyecta MAH fundido en el cilindro; (c) se añade el peróxido a través de una disolución de aceite mineral 1:1, a una velocidad de alimentación diana, y se inyecta en el cilindro, aguas abajo del MAH; (d) se distribuyen los ingredientes reactivos mediante los bloques de amasado y se calienta la masa fundida de polímero a través de la disipación de energía mecánica, y se produce la reacción después de la descomposición térmica del iniciador de peróxido; (e) se retiran los componentes volátiles no reaccionados y subproductos en un puerto de vacío; (f) se enfría la masa fundida en la sección final del cilindro y se alimenta a una bomba de engranajes; (g) se alimenta una boquilla mediante la bomba de engranajes, desde la cual la masa fundida va a un granulador bajo el agua. Se utiliza una tubería de enfriamiento de la suspensión de gránulos de longitud suficiente para lograr un tiempo de residencia superior a 60 segundos, para enfriar los gránulos hasta menos de 25 °C. Se seca y se recoge el producto granulado.

Una vez que se ha producido el interpolímero de etileno/α-olefina funcionalizado con anhídrido y/o ácido carboxílico, se prepara una serie de resinas de EVOH que forman compuestos con el modificador reactivo, utilizando una extrusora ZSK-40 Century- 37.12L/D a gran escala con 9 cilindros usando un diseño de husillo de mezclamiento. El conjunto de la válvula de desviación bajo el agua está provisto de una boquilla bajo el agua de 6 orificios (diámetro de orificio de 3,175 mm). El granulador tiene un cubo de 4 cuchillas. La ronda tiene nitrógeno en el cilindro 4 de la extrusora. La primera sección del cilindro se fija a 25 °C, mientras que las zonas de cilindro restantes se fijan entre 25 °C y 225 °C. La velocidad del husillo se fija en 220 rpm y el material se alimenta a 68 kg/h. Esto da lugar a temperaturas de la masa fundida entre 220-229 °C. El material se granula bajo el agua utilizando un granulador sumergido Gala.

Después de la formación de compuestos, los polímeros se almacenan en bolsas antihumedad y, además, se secan antes de la etapa de fabricación de la película soplada. Las muestras se secan usando un horno de recirculación de aire caliente usando las temperaturas de secado recomendadas para el EVOH.

Las muestras de película de 5 capas coextruidas se producen en una película soplada de 7 capas de Alpine. Las líneas de alimentación individuales son todas extrusoras de alimentación ranuradas de L/D 30:1 de 50 mm donde cada extrusora fue alimentada desde un mezclador de 4 componentes. El espesor de la película se mantiene utilizando un sistema de anillo de aire de perfil automático y un IBC.

Ejemplo comparativo 1 y ejemplos de la invención1-3:

Las películas de 5 capas, que tienen la estructura que se muestra en la Tabla 1, se producen utilizando una línea Alpine, Hosokawa Alpine Corporation, con una estructura diana de 34 micrómetros de espesor. La capa "C" es 100 % de EVOH2 en el Ejemplo comparativo 1, o compuestos del interpolímero de etileno/α-olefina funcionalizado con anhídrido y/o ácido carboxílico al 10 % en peso y el resto EVOH, para los ejemplos de la invención, como se muestra en la Tabla 2. Todos los compuestos se prepararon utilizando la línea de composición de un solo husillo.

Tabla 1

Capa	Estructura
A	20,4 % de polietileno (0,917 de densidad, 0,8 de MI)
B	6,6 % de capa de unión a base de PE (0,920 de densidad, 1 de MI)
C	5,5 % de EVOH (puro o compuesto con modificador reactivo)
D	6,6 % de capa de unión a base de PE (0,920 de densidad, 1 de MI)
E	20,4 % de polietileno (0,917 de densidad, 0,8 de MI)

La Tabla 2 proporciona una comparación entre las propiedades físicas seleccionadas del Ejemplo comparativo 1 y los ejemplos de la invención 1-3. La resistencia al rasgado Elmendorf MD casi se duplicó de 665 a 1.289 gramos y produjo una mejora del 15 % en el rendimiento en el ensayo de impacto por dardo (de 292 a 340 gramos).

Tabla 2

Propiedad	Método de ASTM	Ejemplo de la invención 2 (Capa C = 90 % de EVOH2)	Ejemplo de la invención 3 (Capa C = 90 % de EVOH3)	Ejemplo de la invención 1 (Capa C = 90 % de EVOH1)	Ejemplo comparativo 1 (Capa C = 100 % de EVOH2)
Dardo, gramos (g)	D1709	340	322	247	292
Módulo secante CD al 1 %, psi	D 882	50.566	50.263	52.662	57.332
Módulo secante	D 882	46.363	45.791	50.767	51.789

MD al 1 %, psi					
Rasgado Elmendorf CD, gramos (g)	D 1922	1.795	1.564	2.064	1.607
Rasgado Elmendorf MD, gramos (g)	D 1922	1.289	1.147	1.228	665

5 La Tabla 3 ilustra los resultados de las velocidades de transmisión de oxígeno para el Ejemplo de película comparativa 1 y el Ejemplo de película de la invención 2. Como se puede ver en la Tabla 3, el Ejemplo de película comparativa 1, que no contenía interpolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado con anhídrido y/o ácido carboxílico y el 100 % de EVOH2 en la Capa C, mostró un gran aumento en la velocidad de transmisión de oxígeno después de una deformación del 100 %. Por el contrario, el Ejemplo de película de la invención, que contenía un 10 % de interpolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado con anhídrido y/o ácido carboxílico y un 90 % de EVOH2 en la capa C, no mostró un aumento significativo en la velocidad de transmisión de oxígeno después de una deformación del 100 %.

Tabla 3

Ejemplo de película	Transmisión de oxígeno OTR [cm ³ -mil/(100 pulg. ² - día)]	
	Inicial	100 % de deformación
Ej. de película comparativa 1	1,75	5,0
Ej. de película de la invención 2	2,60	2,85

10

Ejemplos de película de la invención 4-5 y Ej. de película comparativa 2

15 Se producen películas de 5 capas, de los ejemplos de película de la invención 4-5 y el Ej. de película comparativa 2, utilizando la línea Alpine con una estructura diana de 109 micrómetros (4,3 mil) de espesor. Véase la Tabla 4. El Ej. de película comparativa 2 tiene 100 % de EVOH1 en la capa C. La capa C de cada uno de los ejemplos de película de la invención 4-5 tiene un interpolímero de etileno/α-olefina funcionalizado con anhídrido y/o ácido carboxílico al 10 % en peso y al 5 % en peso, respectivamente, siendo el resto EVOH1. El modificador reactivo en la capa C fue, o bien un compuesto (Ej. de película de la inv.4), o bien una mezcla en seco (Ej. de película de la inv. 5).

Tabla 4

			Ej. de película comp. 2	Ej. de película de la inv. 4	Ej. de película de la inv. 5
Capa	Amt	Espesor (micrómetros)	Sin modificador	10 % de modificador (capa C precompuesta)	5 % de modificador (capa C mezclada en seco)
A	10,0 %	10,9	Polietileno A	Polietileno A	Polietileno A
B	8,0 %	8,7	Resina de unión basada en PE A	Resina de unión basada en PE A	Resina de unión basada en PE A
C	4,0 %	4,4	100 % de EVOH1	90 % de EVOH 1 + 10 % de modificador reactivo	95 % de EVOH 1 + 5 % de modificador reactivo
D	8,0 %	8,7	Resina de unión basada en PE A	Resina de unión basada en PE A	Resina de unión basada en PE A
E	70,0 %	76,2	Polietileno B	Polietileno B	Polietileno B

20 El polietileno A es un polietileno lineal de baja densidad que tiene una densidad de 0,92 g/cm³ y un I₂ de 1,0 g/10 min. El polietileno B es un copolímero de etileno-octeno lineal de baja densidad que tiene una densidad de 0,907 g/cm³ y un I₂ de 0,85 g/10 min.

La resina de unión basada en PE A es un polímero injertado con anhídrido maleico (MAH) que tiene una densidad de 0,910 g/cm³ y un I₂ de 1,7 g/10 min.

25 Como se puede ver en la Tabla 5, el Ej. de película comparativa 2 mostró la recuperación elástica más baja tanto para una deformación del 55 % como del 60 %. En cambio, los ejemplos de película de la inv. 4-5 mostraron que cuanto mayor es el contenido del modificador reactivo, mayor es la recuperación elástica.

Tabla 5

Ejemplo de película	Recuperación elástica (%)	
	A una deformación del 55 %	A una deformación del 60 %
Ej. de película comparativa 2	74,88	72,65
Ej. de película de la inv. 4	77,28	75,74
Ej. de película de la inv. 5	75,99	73,60

Ejemplos de película de la invención 6-8 y Ejemplo de película comparativa 3

5 Las estructuras de 5 capas se producen utilizando la línea Alpine. Para cada una de los ejemplos de película de la invención 6-8, la capa C contiene 10 % en peso de un interpolímero de etileno/ α -olefina funcionalizado con anhídrido y/o ácido carboxílico mezclado con EVOH3. El Ej. de película comparativa 3 tiene 100 % de EVOH3 en la capa C. Véanse las tablas 6-9.

El plastómero de poliolefina A tiene una densidad de 0,902 g/cm³ y un I₂ de 1,0 g/10 min;

El polietileno C tiene una densidad de 0,912 g/cm³ y un I₂ de 0,8 g/10 min; y

10 el polietileno D tiene una densidad de 0,905 g/cm³ y un I₂ de 0,8 g/10 min.

La resina de unión a base de PE B, es un polímero injertado con anhídrido maleico (MAH) que tiene una densidad de 0,875 g/cm³ y un I₂ de 1,3 g/10 min.

EVOH1 es una resina a base de EVOH que contiene un 32 % en moles de etileno, que está disponible comercialmente en Kuraray con el nombre EVAL F171.

15 EVOH2 es una resina a base de EVOH que contiene un 38 % en moles de etileno, que está disponible comercialmente en Kuraray con el nombre EVAL H171.

EVOH3 es una resina a base de EVOH que contiene un 44 % en moles de etileno, que está disponible comercialmente en Kuraray con el nombre EVAL E171.

Tabla 6

Ej. de película de la invención 6			
Capa	Amt	Espesor (micrómetros)	10 % de modificador (capa C mezclada en seco)
A	37,0 %	18,8	72 % de plastómero de poliolefina A + 28 % de polietileno C
B	10,0 %	5,1	85 % de polietileno D + 15 % de resina de unión a base de PE B
C	6,0 %	3,0	90 % de EVOH 3 + 10 % de modificador reactivo
D	10,0 %	5,1	85 % de polietileno D + 15 % de resina de unión a base de PE B
E	37,0 %	18,8	72 % de plastómero de poliolefina A + 28 % de polietileno C

20

Tabla 7

Ej. de película de la invención 7			
Capa	Arnt	Espesor (micrómetros)	10 % de modificador (capa C mezclada en seco)
A	35,0 %	17,8	72 % de plastómero de poliolefina A + 28 % de polietileno C
B	10,0 %	5,1	85 % de polietileno D + 15 % de resina de unión a base de PE B
C	10,0 %	5,1	90 % de EVOH 3 + 10 % de modificador reactivo
D	10,0 %	5,1	85 % de polietileno D + 15 % de resina de unión a base de PE B
E	35,0 %	17,8	72 % de plastómero de poliolefina A + 28 % de polietileno C

Tabla 8

Ej. de película de la invención 8			
Capa	Arnt	Espesor (micrómetros)	10 % de modificador (capa C mezclada en seco)
A	37,0 %	31,0	72 % de plastómero de poliolefina A + 28 % de polietileno C
B	10,0 %	8,4	85 % de polietileno D + 15 % de resina de unión a base de PE B
C	6,0 %	5,0	90 % de EVOH 3 + 10 % de modificador reactivo
D	10,0 %	8,4	85 % de polietileno D + 15 % de resina de unión a base de PE B
E	37,0 %	31,0	72 % de plastómero de poliolefina A + 28 % de polietileno C

Tabla 9

Ej. de película comparativa 3			
Capa	Arnt	Espesor (micrómetros)	Sin capa de modificador C
A	37,0 %	31,0	72 % de plastómero de poliolefina A + 28 % de polietileno C
B	10,0 %	8,4	85 % de polietileno D + 15 % de resina de unión a base de PE B
C	6,0 %	5,0	100 % de EVOH 3
D	10,0 %	8,4	85 % de polietileno D + 15 % de resina de unión a base de PE B
E	37,0 %	31,0	72 % de plastómero de poliolefina A + 28 % de polietileno C

5 Como es bien sabido en la técnica, la mejora de las propiedades elásticas generalmente da como resultado la degradación de las propiedades de barrera y viceversa. Sin embargo, las películas de la invención proporcionan una mejora en las propiedades elásticas sin degradación de las propiedades de barrera. Las películas de la invención proporcionan un equilibrio de las propiedades elásticas y las de barrera y se pueden optimizar como se muestra en el Ej. de película de la invención 8. Como se puede ver en la Tabla 10, el Ej. de película de la invención 8 muestra la mejor combinación de alta barrera frente a los gases (relación en peso de EVOH) y alta recuperación elástica. El Ej. de película de la invención 6 tiene una recuperación elástica ligeramente inferior, pero tiene una barrera mucho menor frente a los gases en comparación con Ej. de película de la invención 8. El Ej. de película de la invención 7 tiene una barrera frente a los gases equivalente pero una recuperación elástica mucho más baja en comparación con el Ej. de película de la invención 8.

15

Tabla 10

Ejemplo de película	Recuperación elástica (%)	
	Deformación del 55 %	Deformación del 60 %
Ej. de película de la invención 6 – capa C de 3 micrómetros de espesor (espesor total de 50 micrómetros)	82,15	80,10
Ej. de película de la invención 7 – capa C de 5 micrómetros de espesor (espesor total de 50 micrómetros)	78,07	78,33
Ej. de película de la invención 8 – capa C de 5 micrómetros de espesor (espesor total de 84 micrómetros)	82,45	81,48

20

La Tabla 11 compara la recuperación elástica de la película de tipo funda estirable y la resistencia al rasgado Elmendorf del Ejemplo de película comparativa 3 y el Ejemplo de la invención 8. El Ejemplo de película de la invención 8 muestra una mayor recuperación elástica de la película de tipo funda estirable y una mejora superior a 10 veces de las propiedades de rasgado MD (de 253 a 2.676 gramos) en comparación con el Ejemplo comparativo sin el modificador reactivo.

Tabla 11

Ejemplo de película	Resistencia al rasgado Elmendorf (MD) (grams)	Recuperación elástica (%)	
		Funda estirable 60/40	Funda estirable 100/75
Ej. de película comparativa 3 – capa C de 5 micrómetros de espesor (espesor total de 84 micrómetros)	253	44,4	37,6
Ej. de película de la invención 8 – capa C de 5 micrómetros de espesor (espesor total de 84 micrómetros)	2.676	49,7	38,5

A continuación, se sometieron a ensayo el Ej. de película comparativa 3 y el Ej. de película de la invención 8 de la siguiente manera:

- 5 Usando el formador de fundas estirables, se estiraron bandas de estas películas a diferentes porcentajes de estiramiento, como se muestra en la Tabla 12, en la que no apta indica que la película se rasgó y apta indica que la película no se rasgó.

Tabla 12

% de estiramiento	15-20 %	30 %	73 %	92 %
Película comparativa 3	No apta	No apta	--	no apta
Película de la invención 8	--	Apta	Apta	Apta

- 10 Se realizaron ejemplos adicionales para la evaluación para su uso en aplicaciones que no sean de película. Para el uso de la estructura de envase para líquidos, la Tabla 13 muestra la estructura de los ejemplos investigados. El aditivo en la Tabla 13 es un polímero de densidad ultra baja acoplado con anhídrido maleico de viscosidad ultra baja que se produce mediante el acoplamiento de anhídrido maleico (MAH) de un copolímero de etileno/1-octeno que tiene un índice de fluidez de la masa fundida de 1.250 g/10 minutos (valor calculado a partir de la viscosidad) y una densidad de 0,870 g/cm³ para producir un polímero injertado con un MAH unido nominalmente del 1,1 % y un índice de fluidez de la masa fundida de 600 g/10 minutos.
- 15

Tabla 13

Relación de capas	Espesor (mils)	Ej. comp. 4	Ej. de la inv. 9	Ej. de la inv. 10
10,0 %	0,4	72 % de plastómero de poliolefina A + 28 % de polietileno C	72 % de plastómero de poliolefina A + 28 % de polietileno C	72 % de plastómero de poliolefina A + 28 % de polietileno C
8,0 %	0,3	85 % de polietileno D + 15 % de resina de unión a base de PE B	85 % de polietileno D + 15 % de resina de unión a base de PE B	85 % de polietileno D + 15 % de resina de unión a base de PE B
4,0 %	0,2	EVOH1	95 % de EVOH1 + 5 % de aditivo	95 % de EVOH2 + 5 % de aditivo
8,0 %	0,3	85 % de polietileno D + 15 % de resina de unión a base de PE B	85 % de polietileno D + 15 % de resina de unión a base de PE B	85 % de polietileno D + 15 % de resina de unión a base de PE B
70,0 %	3,0	72 % de plastómero de poliolefina A + 28 % de polietileno C	72 % de plastómero de poliolefina A + 28 % de polietileno C	72 % de plastómero de poliolefina A + 28 % de polietileno C

- 20 La velocidad de transmisión de oxígeno del Ejemplo comparativo 4 y los ejemplos de la inv. 9-10 se midió siguiendo el método de ensayo de Gelbo-Flex. Los resultados se muestran en la Tabla 14

Tabla 14

OTR (OTR (cm ³ / [100pulg. ² -día])	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo de la invención 9	Ejemplo de la invención 10
Después de 0 ciclos de Gelbo-Flex	0,361	0,407	0,558
Después de 1.000 ciclos de Gelbo-Flex	0,460	0,957	1,025
Después de 2.000 ciclos de Gelbo-Flex	> 13	0,780	1,085
Después de 3.000 ciclos de Gelbo-Flex	> 13	1,206	1,193

Como se puede ver en la Tabla 14, el aumento en OTR de los ejemplos de la inv.9 y 10 es significativamente menor después de 200 y 300 ciclos de Gelbo-Flex que el visto en el Ej. comp. 4.

5 Métodos de ensayo

Los métodos de ensayo incluyen los siguientes parámetros:

La recuperación elástica (al 55 % y 60 % de deformación) se midió de acuerdo con la norma ASTM D5459.

La recuperación elástica (60/40 y 100/75) se midió de acuerdo con la norma ASTM D4649.

La velocidad de transmisión de oxígeno se midió de acuerdo con la norma ASTM D 3985.

10 La resistencia al impacto por dardo se midió de acuerdo con la norma ASTM D 1709.

Los módulos secantes CD y MD se midieron de acuerdo con ASTM D 882.

Las resistencias al rasgado de Elmendorf CD y MD se midieron de acuerdo con la norma ASTM D 1922.

La densidad del polímero se midió de acuerdo con la norma ASTM D 792.

15 El índice de fluidez de la masa fundida (I_2 , o MI) de un polímero a base de etileno se mide de acuerdo con la norma ASTM D-1238, condición 190 °C/2,16 kg. Para polímeros de alto I_2 (I_2 mayor que, o igual a, 200 g/10 min, el índice de fluidez de la masa fundida se calcula preferiblemente a partir de la viscosidad de Brookfield como se describe en las patentes de EE. UU. 6.335.410; 6.054.544; 6.723.810. I_2 (190 °C/2,16 kg) = 3,6126 [10(log(η)-6,6928) /-1,1363]-9,31851,

donde η = viscosidad de la masa fundida, en cP, a 177 °C (350 °F).

20 Se utiliza un equipo de ensayo Gelbo-Flex para simular las tensiones aplicadas en los envases de líquidos para simular lo que estos envases experimentan durante las etapas de manejo y transporte desde la fabricación de la película hasta el consumidor final. Para el envasado de líquidos, es deseable mantener una buena barrera frente al oxígeno después de al menos 2.000 (se prefieren 3.000) ciclos de Gelbo-flex.

REIVINDICACIONES

1. Una película multicapa, que comprende:
 - (1) una primera capa que, comprende

de más del 0 al 100 por ciento en peso de la primera capa de una composición de interpolímero de etileno/ α -olefina (LLDPE), basado en el peso total de la composición de la película, que tiene una constante de distribución de comonomero (CDC) en el intervalo de 75 a 200; una relación de viscosidad a cizallamiento cero (ZSVR) de al menos 2; una densidad en el intervalo de 0,865 a 0,930 g/cm³, un índice de fluidez de la masa fundida (I_2) en el intervalo de 0,1 a 5 g/10 minutos, menos de 120 unidades de insaturación total/1.000.000 de carbonos, y una frecuencia de ramificación de cadena larga en el intervalo de 0,01 a 3 ramificaciones de cadena larga (LCB) por 1.000 carbonos; y
 - (2) una segunda capa que comprende:

del 5 al 40 por ciento, en peso de la segunda capa, de un interpolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado con anhídrido y/o ácido carboxílico que tiene una densidad en el intervalo de 0,855 a 0,900 g/cm³; y con un índice de fluidez de la masa fundida (190 °C/2,16 kg) superior a 200 g/10 minutos; y del 60 al 95 por ciento, en peso de la segunda capa, de EVOH.
2. La película multicapa de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además al menos una capa de unión entre la primera y la segunda capa.
3. La película multicapa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la segunda capa representa del 2 al 15 % del espesor total de la película multicapa.
4. La película multicapa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la primera capa comprende además del 25 al 95 por ciento en peso de una composición de interpolímero de propileno/ α -olefina, basada en el peso total de la composición de la película, en la que dicha composición de interpolímero de propileno/ α -olefina comprende un copolímero de propileno/ α -olefina o un terpolímero de propileno/etileno/buteno, en la que dicho interpolímero de propileno/ α -olefina tiene una cristalinidad en el intervalo del 1 por ciento en peso al 30 por ciento en peso, un calor de fusión en el intervalo de 2 julios/gramo a 50 julios/gramo y un punto de fusión DSC en el intervalo de 25 °C a 110 °C.
5. La película multicapa de acuerdo con la reivindicación 2, en la que la capa de unión comprende al menos un componente seleccionado del grupo que consiste en copolímeros de etileno/acetato de vinilo, copolímeros de etileno/acrilato de metilo, copolímeros de etileno/acrilato de butilo, polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de densidad muy baja (VLDPE), y polietileno de densidad ultra baja (ULDPE).
6. La película multicapa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el interpolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado con anhídrido y/o ácido carboxílico se ha funcionalizado con anhídrido maleico.
7. La película multicapa de acuerdo con la reivindicación 2, que comprende además dos capas marginales.
8. La película multicapa de acuerdo con la reivindicación 7, en la que al menos una de las dos capas marginales comprende un polímero a base de etileno.
9. La película multicapa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7-8, en la que al menos una de las dos capas marginales comprende una composición de interpolímero de etileno/ α -olefina que tiene una constante de distribución de comonomero (CDC) en el intervalo de 75 a 200; una relación de viscosidad a cizallamiento cero (ZSVR) de al menos 2; una densidad en el intervalo de 0,865 a 0,930 g/cm³, un índice de fluidez de la masa fundida (I_2) en el intervalo de 0,1 a 5 g/10 minutos, menos de 120 unidades de insaturación total/1.000.000 de carbonos y una frecuencia de ramificación de cadena larga en el intervalo de 0,01 a 3 ramificaciones de cadena larga (LCB) por 1.000 carbonos.
10. La película multicapa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes 6 a 9, en la que la película no muestra un aumento de más del 20 % en la velocidad de transmisión de oxígeno al 100 % de estiramiento previo.
11. Un artículo que comprende la película multicapa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes.
12. El artículo de acuerdo con la reivindicación 11, en donde el artículo es una película de tipo funda estirable.
13. El artículo de acuerdo con la reivindicación 11, en donde el artículo es una película de tipo manga estirable.
14. El artículo de acuerdo con la reivindicación 11, en donde el artículo es un envase flexible tal como una bolsa, flowpack, bolsa de tipo almohada o bolsa que se mantiene de pie.
15. Una película multicapa. que comprende:

una primera capa, que comprende

ES 2 735 102 T3

- de más del 0 al 100 por ciento en peso de la primera capa de una composición de interpolímero de etileno/ α -olefina (LLDPE), basado en el peso total de la composición de la película, que tiene una constante de distribución de comonomero (CDC) en el intervalo de 75 a 200; una relación de viscosidad a cizallamiento cero (ZSVR) de al menos 2; una densidad en el intervalo de 0,865 a 0,930 g/cm³, un índice de fluidez de la masa fundida (I_2) en el intervalo de 0,1 a 5 g/10 minutos, menos de 120 unidades de insaturación total/1.000.000 de carbonos y una frecuencia de ramificación de cadena larga en el intervalo de 0,01 a 3 ramificaciones de cadena larga (LCB) por 1.000 carbonos; y
- 5 una segunda capa, que comprende:
- del 5 al 10 por ciento, en peso de la segunda capa, de un interpolímero de etileno/alfa-olefina de densidad ultra baja injertado con anhídrido maleico de viscosidad ultra baja que tiene del 0,5 al 2 % de anhídrido maleico unido y un índice
- 10 de fluidez de la masa fundida de 200 a 1.000 g/10 minutos y del 90 al 95 por ciento, en peso de la segunda capa, de EVOH,
- en la que el polímero de densidad ultra baja acoplado con anhídrido maleico de viscosidad ultra baja se produce mediante el acoplamiento de anhídrido maleico (MAH) de un copolímero de etileno/1-octeno con un índice de fluidez
- 15 de la masa fundida de 1.250 g/10 minutos (valor calculado de viscosidad) y una densidad de 0,870 g/cm³ para producir un polímero injertado que tiene del 0,5 al 2 % de anhídrido maleico unido y un índice de fluidez de la masa fundida de 200 a 1.000 g/10 minutos de MAH unido nominalmente al 1,1 % y un índice de fluidez de la masa fundida de 600 g/10 minutos.