

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 737 798**

51 Int. Cl.:

B32B 27/32 (2006.01)

B29C 55/12 (2006.01)

C08L 23/04 (2006.01)

B32B 27/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.04.2014** **PCT/CN2014/075491**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.10.2015** **WO15157939**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.04.2014** **E 14889191 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.04.2019** **EP 3131755**

54 Título: **Películas retráctiles con resistencia al desgarro y métodos de preparación de las mismas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.01.2020

73 Titular/es:

DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US

72 Inventor/es:

PAN, JIANPING;
LIN, YIJIAN;
YUN, XIAOBING y
DEMIRORS, MEHMET

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 737 798 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 retráctiles con resistencia al desgarro y métodos de preparación de las mismas

Generalmente, las realizaciones de la presente divulgación hacen referencia a películas retráctiles, y más particularmente, a películas retráctiles basadas en etileno para aplicaciones de pantallas que tienen elevada resistencia al desgarro.

Antecedentes

Las películas retráctiles para pantallas se han usado comúnmente en el envasado de bienes ligeros. Las películas se pueden producir por medio de un proceso de orientación biaxial, que puede proporcionar y/o mejorar determinadas propiedades ópticas de película deseadas, tales como, elevado brillo, transparencia, y turbidez, determinadas propiedades de retracción de película, y determinadas propiedades mecánicas de película, tales como, resistencia y tenacidad. No obstante, la resistencia al desgarro de la película puede verse afectada por el proceso de orientación biaxial. Una baja resistencia al desgarro de película puede conducir a roturas de la película durante el envasado, almacenamiento y transporte. Para mejorar la resistencia al desgarro de las películas orientadas biaxialmente, con frecuencia se mezclan en la formulación materiales de poliolefina con baja cristalinidad, tales como copolímeros de acetato de etilen vinilo con un elevado contenido de comonomero de acetato de vinilo o polietilenos de densidad ultra baja. No obstante, la tenacidad de la película se puede ver comprometida debido a la reducción de la cristalinidad de la película. El documento WO2013029223 divulga películas de polietileno biorientadas.

Por consiguiente, se desean películas retráctiles basadas en etileno alternativas.

Sumario

En las realizaciones de la presente memoria se divulgan películas retráctiles basadas en etileno. La película retráctil basada en etileno de multicapa que comprende: una capa de núcleo que comprende una poli(resina de etileno); y dos capas superficiales en las que las dos capas superficiales comprenden independientemente una resina basada en alcohol que tiene más de un 50 % en moles de unidades procedentes de etileno y menos de un 30 % en moles de unidades procedentes de uno o más comonomeros de alfa-olefina, y que tienen una densidad que varía de 0,920 a 0,950 g/cc, tal y como se mide usando ASTM D792, Método B: en la que la capa de núcleo está ubicada entre las dos capas superficiales; y en la que la poli(resina de etileno) comprende más de un 50 % en moles de unidades procedentes de etileno y menos de un 30 % en moles de unidades procedentes de uno o más comonomeros de alfa-olefina; tiene más de un 50 % de fracción de copolímero que eluye entre 75,0 °C y 95,0 °C, tal y como viene determinado por medio de Separación por Elución y Cristalización (CEF), y tiene una densidad que varía de 0,915 a 0,940 g/cc tal y como se mide usando ASTM D792, Método B; y en la que la película está biaxialmente orientada.

Además, se divulgan en la presente memoria artículos que comprenden películas retráctiles basadas en etileno de multicapa descritas en la presente memoria y métodos de preparación de las mismas.

Se explican características y ventajas adicionales de las realizaciones en la descripción detallada siguiente, y en parte resultarán evidentes para los expertos en la técnica a partir de esa descripción o se reconocerán mediante la puesta en práctica de las realizaciones descritas en la presente memoria, incluyendo la descripción detallada siguiente, las reivindicaciones, así como también los dibujos adjuntos.

Se comprende que la descripción tanto anterior como siguiente describen diversas realizaciones y se pretende que proporcionen una visión general o marco para comprender la naturaleza y el carácter de la materia objeto reivindicada. Se incluyen los dibujos adjuntos para proporcionar una mejor comprensión de las diversas realizaciones, y se incorporan en la presente memoria descriptiva y constituyen parte de la misma. Los dibujos ilustran las diversas realizaciones descritas en la presente memoria, y junto con la descripción sirven para explicar los principios y operaciones de la materia objeto reivindicada.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra gráficamente una traza de segundo calentamiento DSC para las poli(resinas de etileno) usadas en las películas de la invención de acuerdo con una o más realizaciones mostradas y descritas en la presente memoria. Las flechas indican los picos de punto de fusión.

La Figura 2 muestra gráficamente la relación entre la fracción de copolímero de la poli(resina de etileno) en la capa de núcleo y la resistencia al desgarro promedio para las películas retráctiles basadas en etileno de multicapa de acuerdo con una o más realizaciones mostradas y descritas en la presente memoria y películas retráctiles comparativas.

Descripción detallada

Ahora se hace referencia con detalle a realizaciones de películas retráctiles basadas en etileno, películas retráctiles basadas en etileno de multicapa, artículos y métodos de las mismas, cuyos ejemplos se describen de forma

adicional en las figuras adjuntas. Las películas retráctiles descritas en la presente memoria se pueden usar para el envasado secundario de objetos, por ejemplo, alimentos y bebidas. Se aprecia, no obstante, que esto es simplemente una implementación ilustrativa de las realizaciones divulgadas en la presente memoria. Las realizaciones resultan aplicables a otras tecnologías que sean susceptibles de problemas similares que las comentadas con anterioridad. Por ejemplo, se pueden usar películas retráctiles en otras aplicaciones de envasado flexibles, tales como, sacos para envasado de objetos presados, revestimientos, sacos, bolsas de fondo plano, bolsas para detergentes, sobrecitos, todos ellos dentro del ámbito de las presentes realizaciones.

Se divulgan películas retráctiles basadas en etileno y películas retráctiles basadas en etileno de multicapa que comprenden una poli(resina de etileno). Las películas retráctiles basadas en etileno de multicapa y las basadas en etileno están biaxialmente orientadas y puede estar reticuladas. La expresión "basada en etileno" hace referencia a películas que contienen polímeros que tienen más de un 50 % en moles de un monómero de etileno polimerizado (basado en la cantidad total de monómeros polimerizables) y, opcionalmente, pueden contener al menos un comonómero. Las películas retráctiles basadas en etileno descritas en la presente memoria pueden comprender al menos un 40 % en peso de poli(resina de etileno). Todos los valores individuales y subintervalos se incluyen y divulgan en la presente memoria. Por ejemplo, en algunas realizaciones, las películas retráctiles basadas en etileno comprenden al menos un 50 % en peso, al menos un 60 % en peso, al menos un 70 % en peso, al menos un 75 % en peso, al menos un 80 % en peso, al menos un 85 % en peso, al menos un 90 % en peso, al menos un 95 % en peso, al menos un 99 % en peso, al menos un 100 % en peso de la poli(resina de etileno). En algunas realizaciones, las películas retráctiles basadas en etileno pueden comprender una mezcla que además comprende una o más poli(resinas de etileno) adicionales. En esas realizaciones, la mezcla tiene una densidad total que varía de 0,915 a 0,940 g/cc y tiene más de un 50 % de la fracción de copolímero que eluye entre 75,0 °C y 95,0 °C, tal y como viene determinado por medio de Separación por Elución y Cristalización (CEF).

Las películas retráctiles basadas en etileno de multicapa descritas en la presente memoria comprenden una capa nuclear que comprende una poli(resina de etileno) y dos capas superficiales, estando ubicada la capa de núcleo entre las dos capas superficiales. Las películas retráctiles basadas en etileno de multicapa descritas en la presente memoria pueden comprender al menos un 40 % en peso de poli(resina de etileno). Todos los valores individuales y subintervalos se incluyen y divulgan en la presente memoria. Por ejemplo, en algunas realizaciones, las películas retráctiles basadas en etileno de multicapa comprenden al menos un 50 % en peso, al menos un 60 % en peso, al menos un 70 % en peso, al menos un 75 % en peso, al menos un 80 % en peso, al menos un 85 % en peso, al menos un 90 % en peso, al menos un 95 % en peso, al menos un 99 % en peso, al menos un 100 % en peso de la poli(resina de etileno) de la capa de núcleo. En algunas realizaciones, la capa de núcleo es una mezcla que además comprende una o más poli(resinas de etileno) adicionales, en las que la mezcla tiene una densidad global que varía de 0,915 a 0,940 g/cc y tiene más de un 50 % de la fracción de copolímero que eluye entre 75,0 °C y 95,0 °C, tal y como viene determinado por medio de Separación por Elución y Cristalización (CEF).

Las poli(resinas de etileno) encontradas en las películas retráctiles basadas en etileno de multicapa y basadas en etileno, incluyendo una o más poli(resinas de etileno) adicionales descritas anteriormente, comprenden más de un 50 % en moles, por ejemplo, igual o más de un 60 % en moles, igual o más de un 70 % en moles, igual o más de un 80 % en moles, igual o más de un 90 % en moles de unidades procedentes de etileno. Las poli(resinas de etileno) también comprenden menos de un 30 % en moles, por ejemplo, igual o menos de un 25 % en moles, igual o menos de un 20 % en moles, igual o menos de un 10 % en moles de unidades procedentes de uno o más comonómeros de α -olefina. En algunas realizaciones, la poli(resina de etileno) comprende más de un 50 % en moles de unidades procedentes de etileno y menos de un 30 % en moles de unidades procedentes de uno o más co-monómeros de α -olefina. Las poli(resinas de etileno) están heterogéneamente ramificadas.

En las realizaciones de la presente memoria, los comonómeros de α -olefina tienen no más de 20 átomos de carbono. Por ejemplo, en algunas realizaciones, los comonómeros de α -olefina pueden tener de 3 a 10 átomos de carbono, o de 3 a 8 átomos de carbono. Los comonómeros de α -olefina a modo de ejemplo incluyen, sin limitación, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno y 4-metil-1-penteno. En algunas realizaciones, el uno o más comonómeros de α -olefina puede estar seleccionado entre el grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. En otras realizaciones, el uno o más comonómeros de α -olefina puede estar seleccionado entre el grupo que consiste en 1-hexeno y 1-octeno.

En las realizaciones de la presente memoria, las poli(resinas de etileno) tienen más de un 50 % de la fracción de copolímero que eluye entre 75,0 °C y 95,0 °C, tal y como viene determinado por medio de Separación por Elución y Cristalización (CEF). Las poli(resinas de etileno) tienen una densidad que varía de 0,915 a 0,940 g/cc. Todos los valores individuales y subintervalos de 0,915 a 0,940 g/cc se incluyen y divulgan en la presente memoria. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la poli(resina de etileno) tiene una densidad de 0,915-0,935 g/cc. En otras realizaciones, la poli(resina de etileno) tiene una densidad de 0,915-0,930 g/cc. Las poli(resinas de etileno) tienen un índice de fluidez (I_2) de 0,1-5 g/10 minutos. Todos los valores individuales y subintervalos de 0,1 a 5 g/10 minutos se incluyen y divulgan en la presente memoria. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la poli(resina de etileno) tiene un índice de fluidez de 0,1-3 g/10 minutos. En otras realizaciones, la poli(resina de etileno) tiene un índice de fluidez de 0,1-2 g/10 minutos. En realizaciones adicionales, la poli(resina de etileno) tiene un índice de fluidez de 0,5-1,5 g/10 minutos.

Las resinas de polietileno pueden tener una relación I_{10}/I_2 de 3 a 15. Todos los valores individuales y subintervalos de 3 a 15 se incluyen y divulgan en la presente memoria. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la poli(resina de etileno) tiene una relación I_{10}/I_2 de 4 a 12. En otras realizaciones, la poli(resina de etileno) tiene una relación de I_{10}/I_2 de 6 a 12. En realizaciones adicionales, la poli(resina de etileno) tiene una relación I_{10}/I_2 de 6 a 10. E incluso en realizaciones adicionales, la poli(resina de etileno) tiene una I_{10}/I_2 de 7 a 9.

Las poli(resinas de etileno) pueden tener una distribución de peso molecular (M_w/M_n) de 1,5 a 6. Todos los valores individuales y subintervalos de 1,5 a 6 se incluyen y divulgan en la presente memoria. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la poli(resina de etileno) tiene un M_w/M_n de 1,7 a 5,5. En otras realizaciones, la poli(resina de etileno) tiene un M_w/M_n de 1,9 a 5,0. En realizaciones adicionales, la poli(resina de etileno) tiene un M_w/M_n de 2,5 a 4,5. En realizaciones incluso adicionales, la poli(resina de etileno) tiene un M_w/M_n de 3 a 4,5.

Las poli(resinas de etileno) pueden tener una distribución de peso molecular (M_z/M_w) de 1,5 a 4,5. Todos los valores y subintervalos individuales de 1,5 a 4,5 se incluyen y divulgan en la presente memoria; por ejemplo, las poli(resinas de etileno) pueden tener una distribución de peso molecular M_z/M_w desde un límite inferior de 1,5, 1,75, 2, 2,5, 2,75 hasta un límite superior de 2,85 2,9, 3, 3,15, 3,25, 3,5, 3,65, 3,75, 3,9 4, 4,25 o 4,5. Por ejemplo, las poli(resinas de etileno) pueden tener una distribución de peso molecular M_z/M_w de 1,5 a 4,5, de 2 a 3,5, de 2,5 a 3 o de 2,65 a 2,9.

Las poli(resinas de etileno) pueden tener un calor de fusión que varía de 132 a 182 J/g. Todos los valores y subintervalos individuales de 132 a 182 J/g se incluyen y divulgan en la presente memoria. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la poli(resina de etileno) tiene un calor de fusión que varía de 135 a 175 J/g. En otras realizaciones, la poli(resina de etileno) tiene un calor de fusión que varía de 140 a 165 J/g. En realizaciones adicionales, la poli(resina de etileno) tiene un calor de fusión que varía de 145 a 155 J/g. El calor de fusión se puede medir por medio de calorimetría de barrido diferencial (DSC) o técnica equivalente.

Las poli(resinas de etileno) pueden tener un % de cristalinidad que varía de un 45 % a un 62 %. Todos los valores y subintervalos individuales de un 45 % a un 62 % se incluyen y divulgan en la presente memoria. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la poli(resina de etileno) tiene un % de cristalinidad calculado que varía de un 47 % a un 55 %. En otras realizaciones, la poli(resina de etileno) tiene un % de cristalinidad calculado que varía de un 47 % a un 53 %. El % de cristalinidad para las poli(resinas de etileno) se puede calcular usando la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Cristalinidad} = \frac{\text{Calor de fusión (J/g)}}{292 \text{ J/g}} \times 100\%$$

Como se aprecia anteriormente, el calor de fusión se puede medir por medio de calorimetría de barrido diferencial (DSC) o técnica equivalente.

Las poli(resinas de etileno) pueden tener dos o más picos de punto de fusión y una separación de pico de punto de fusión entre el pico de punto de fusión DSC más bajo y el pico de punto de fusión DSC más alto de menos de 15 °C. Todos los valores individuales y subintervalos menores de 15 °C se incluyen y divulgan en la presente memoria. En algunas realizaciones, la poli(resina de etileno) puede tener dos o más picos de punto de fusión y una separación de pico de puntos de fusión entre el pico de punto de fusión DSC más bajo y el pico de punto de fusión DSC más alto menor de 14 °C. En otras realizaciones, la poli(resina de etileno) puede tener dos o más picos de punto de fusión y una separación de pico de punto de fusión entre el pico de punto de fusión DSC más bajo y el pico de punto de fusión DSC más alto de 5-15 °C. En realizaciones adicionales, la poli(resina de etileno) puede tener dos o más picos de punto de fusión y una separación de pico de punto de fusión entre el pico de punto de fusión DSC más bajo y el pico de punto de fusión DSC más alto de 10-15 °C.

Se pueden emplear cualesquiera procesos de reacción de (co)polimerización de etileno para producir la poli(resina de etileno). Los procesos de reacción convencionales de (co)polimerización de etileno incluyen, sin limitación, un proceso de polimerización en fase de suspensión, un proceso de polimerización en fase de disolución, y combinaciones de los mismos que usan uno o más reactores convencionales, por ejemplo, reactores de bucle, reactores de tanque agitado, reactores discontinuos en paralelo, serie y/o cualesquiera combinaciones de los mismos.

En algunas realizaciones, la poli(resina de etileno) se puede producir usando un proceso de polimerización en fase de disolución. Dicho proceso puede tener lugar en un reactor bien agitado tal como un reactor de bucle o un reactor de esfera a una temperatura de aproximadamente 150 °C a aproximadamente 300 °C, o de aproximadamente 180 °C a aproximadamente 200 °C, y a presiones de aproximadamente 30 (0,21 MPa) a aproximadamente 1000 psi (6,89 MPa), o de aproximadamente 600 (4,14 MPa) a aproximadamente 850 psi (5,86 MPa). El tiempo de residencia en dicho proceso es de aproximadamente 2 a aproximadamente 20 minutos, o de aproximadamente 3 a aproximadamente 10 minutos. Se alimentan etileno, disolvente, catalizador y opcionalmente uno o más comonomeros de forma continua al reactor. Los catalizadores a modo de ejemplo en las presentes realizaciones incluyen, pero sin limitación, catalizadores de Ziegler-Natta. Los disolventes a modo de ejemplo incluyen, pero sin limitación, isoparafinas. Por ejemplo, dichos disolventes se encuentran comercialmente disponibles bajo el nombre

de ISOPAR E (ExxonMobil Chemical Co., Houston, Texas). La mezcla resultante de polímero basado en etileno y disolventes se retira posteriormente del reactor y se aísla el polímero. Típicamente, el disolvente se recupera por medio de una unidad de recuperación de disolvente, es decir, intercambiadores de calor y un tambor separador de líquidos y vapor, y se recicla de nuevo al sistema de polimerización.

Un sistema de catalizador de multi-constituyente a modo de ejemplo puede incluir una composición de catalizador de Ziegler-Natta que incluye un procatalizador y un cocatalizador que contiene titanio y magnesio. El procatalizador puede, por ejemplo, comprender el producto de reacción de dicloruro de magnesio, un dihaluro de alquilaluminio y un alcóxido de titanio. Los cocatalizadores, que son agentes reductores, pueden comprender compuestos de aluminio, pero también son posibles compuestos de litio, sodio y potasio, metales alcalinotérreos así como también compuestos de otros metales térreos, diferentes de aluminio. Los compuestos pueden ser hidruro, compuestos de haluro u organometálicos. En algunas realizaciones, los co-catalizadores pueden estar seleccionados entre el grupo que consiste en triálquilos de Al, haluros de triálquil-Al, alcóxidos de Al y haluros de alcóxido de Al. En otras realizaciones, se usan alquilos de Al y cloruros de Al. En realizaciones adicionales, se pueden usar trimetil aluminio, trietil aluminio, tri-isobutil aluminio, tri-n-hexil aluminio, cloruro de dimetil aluminio, dicloruro de dietil aluminio, dicloruro de etil aluminio y cloruro de diisobutil aluminio, dicloruro de isobutilaluminio.

En algunas realizaciones, el procatalizador puede ser un catalizador de Ziegler-Natta basado en titanio, tal como, por ejemplo, un catalizador de Ziegler Natta de $MgCl_2$ sobre soporte de titanio caracterizado por una relación de Ti:Mg de 1,0:40 a 5,0:40 o una relación de Ti:Mg de 1,0:40 a 3,0:40, y el cocatalizador puede ser un trietilaluminio. En algunas realizaciones, la relación Ti:Mg puede ser de 1,0:40. En otras realizaciones, la relación Ti:Mg puede ser 3,0:40. Los componentes de procatalizador y cocatalizador se pueden poner en contacto bien antes de la entrada en el reactor o bien en el reactor. La relación molar de Al:Ti del componente de cocatalizador con respecto a componente de procatalizador puede ser de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 15:1, de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 9:1 o de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 5:1.

Como se ha apreciado anteriormente, las películas retráctiles basadas en etileno de multi-capa descritas en la presente memoria comprenden una capa de núcleo que comprende resina de polietileno y dos capas superficiales, estando ubicada la capa de núcleo entre las dos capas superficiales. La relación de espesor de las dos capas superficiales con respecto a la capa de núcleo puede ser cualquier relación apropiada para mantener las propiedades mecánicas y ópticas de una película retráctil biaxialmente orientada. En algunas realizaciones, la relación de espesor de las dos capas superficiales con respecto a la capa de núcleo puede ser de 1:10 a 1:1, de 1:5 a 1:1 o de 1:4 a 1:1. La relación de espesor de las dos capas superficiales con respecto a la capa de núcleo también se puede capturar por medio de porcentajes. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la capa de núcleo comprende de aproximadamente un 50 % en peso a aproximadamente un 95 % en peso del espesor total de película. En otras realizaciones, la capa de núcleo comprende de aproximadamente un 60 % en peso a aproximadamente un 90 % en peso del espesor total de película. En realizaciones adicionales, la capa de núcleo comprende de aproximadamente un 65 % en peso a aproximadamente un 85 % en peso del espesor total de película y la poli(resina de etileno) de la capa de núcleo comprende al menos un 40 % en peso de la capa de núcleo. Las dos capas superficiales pueden tener un espesor igual, o de forma alternativa, pueden tener un espesor diferente.

Las dos capas superficiales pueden comprender independientemente una resina basada en etileno que tiene más de un 50 % en moles de unidades procedentes de etileno y menos de un 30 % en moles de unidades procedentes de uno o más comonómeros de alfa-olefina, y que tienen una densidad que varía de 0,920 a 0,950. La resina basada en etileno de las dos capas superficiales comprende más de un 50 % en moles, por ejemplo, igual o más de un 60 % en moles, igual o más de un 70 % en moles, igual o más de un 80 % en moles, igual o más de un 90 % en moles de las unidades procedentes de etileno. La resina basada en etileno de las dos capas superficiales también comprende menos de un 30 % en moles, por ejemplo, igual o menos de un 25 % en moles, igual o menos de un 20 % en moles, igual o menos de un 10 % en moles de unidades procedentes de uno o más comonómeros de alfa-olefina. En algunas realizaciones, la resina basada en etileno de las dos capas superficiales comprende más de un 50 % en moles de unidades procedentes de etileno y menos de un 30 % en moles de unidades procedentes de uno o más comonómeros de alfa-olefina. Los comonómeros de alfa-olefina pueden tener no más de 20 átomos de carbono, y en algunas realizaciones, los comonómeros de alfa-olefina pueden tener de 3 a 10 átomos de carbono, o de 3 a 8 átomos de carbono. Los comonómeros de olefina a modo de ejemplo incluyen, pero sin limitarse, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno y 4-metil-1-penteno.

La resina basada en etileno de las dos capas superficiales tiene una densidad que varía de 0,920 a 0,950 g/cc. Todos los valores individuales y subintervalos de 0,920 a 0,950 g/cc se incluyen y divulgan en la presente memoria. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la resina basada en etileno de las dos capas superficiales tiene una densidad de 0,920 – 0,945 g/cc. En otras realizaciones, la resina basada en etileno de las dos capas superficiales tiene una densidad de 0,920 – 0,940 g/cc. En realizaciones adicionales, la resina basada en etileno de las dos capas superficiales tiene una densidad de 0,925 – 0,940 g/cc. E incluso en realizaciones adicionales, la resina basada en etileno de las dos capas superficiales tiene una densidad de 0,925 – 0,935 g/cc. La resina basada en etileno de las dos capas superficiales puede tener una densidad que es al menos 0,005, 0,007, 0,009, 0,010, 0,015, 0,020 g/cc mayor que la densidad de la poli(resina de etileno) de la capa de núcleo. La resina basada en etileno de las dos capas superficiales también puede tener una densidad que no es mayor de 0,035 g/cc, 0,030, 0,025, 0,020, 0,015 mayor que la densidad de la poli(resina de etileno) de la capa de núcleo. En algunas realizaciones, la resina basada

en etileno de las dos capas superficiales puede tener una densidad que es al menos 0,005 mayor que la densidad de la poli(resina de etileno) de la capa de núcleo y no mayor que 0,035 g/cc mayor que la densidad de la poli(resina de etileno) de la capa de núcleo. En otras realizaciones, la resina basada en etileno de las dos capas superficiales puede tener una densidad que es al menos 0,005 mayor que la densidad de la poli(resina de etileno) de la capa de núcleo y no más de 0,025 g/cc mayor que la densidad de la poli(resina de etileno) de la capa de núcleo. En realizaciones adicionales, la resina basada en etileno de las dos capas superficiales puede tener una densidad que es al menos 0,007 mayor que la densidad de la poli(resina de etileno) de la capa de núcleo y no más de 0,020 g/cc mayor que la densidad de la poli(resina de etileno) de la capa de núcleo.

La resina basada en etileno de las dos capas superficiales puede tener un índice de fluidez (I_2) de 0,1-5 g/10 minutos. Todos los subintervalos y valores individuales desde 0,1 hasta 5 g/10 minutos se incluyen y divulgan en la presente memoria. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la resina basada en etileno de las dos capas superficiales tiene un índice de fluidez de 0,1-3 g/10 minutos. En otras realizaciones, la resina basada en etileno de las dos capas superficiales tiene un índice de fluidez de 0,1-2 g/10 minutos. En realizaciones adicionales, la resina basada en etileno de las dos capas superficiales tiene un índice de fluidez de 0,5-1,5 g/10 minutos.

En las realizaciones de la presente memoria, las películas retráctiles basadas en etileno descritas en la presente memoria pueden exhibir un aumento de la resistencia al desgarro promedio en comparación con una película retráctil de monocapa que comprende una poli(resina de etileno) que tiene igual o menos de un 50 % de fracción de copolímero que eluye entre 75 °C y 95 °C, tal y como viene determinado por medio de Separación por Elución y Cristalización (CEF). En algunas realizaciones, las películas retráctiles basadas en etileno pueden exhibir un 5 % de aumento de la resistencia al desgarro promedio en comparación con la película retráctil de monocapa que comprende una poli(resina de etileno) que tiene igual o menos de un 50 % de la fracción de copolímero que eluye entre 75,0 °C y 95,0 °C, como viene determinado por medio de Separación por Elución y Cristalización (CEF). En otras realizaciones, las películas retráctiles basadas en etileno exhiben un 10 % de aumento en la resistencia al desgarro promedio en comparación con una película retráctil de monocapa que comprende una poli(resina de etileno) que tiene igual o menos de un 50 % de la fracción de copolímero que eluye entre 75,0 °C y 95,0 °C, tal y como viene determinado por medio de Separación por Elución y Cristalización (CEF). En realizaciones adicionales, las películas retráctiles basadas en etileno pueden exhibir un 15 % de aumento de la resistencia al desgarro promedio en comparación con una película retráctil de monocapa que comprende una poli(resina de etileno) que tiene igual o menos de un 50 % de la fracción de copolímero que eluye entre 75,0 °C y 95,0 °C, tal y como viene determinado por medio de Separación por Elución y Cristalización (CEF). En realizaciones incluso adicionales, las películas retráctiles basadas en etileno pueden exhibir un 20 % de aumento en la resistencia al desgarro promedio en comparación con una película retráctil de monocapa que comprende una poli(resina de etileno) que tiene igual o menos de un 50 % de la fracción de copolímero que eluye entre 75,0 °C y 95,0 °C, tal y como viene determinado por medio de Separación por Elución y Cristalización (CEF).

En realizaciones de la presente memoria, las películas retráctiles basadas en etileno de multicapa descritas en la presente memoria pueden exhibir un aumento de la resistencia al desgarro promedio en comparación con una película retráctil de multicapa que comprende la poli(resina de etileno) en la capa de núcleo que tiene igual o menos de un 50 % de la fracción de copolímero que eluye entre 75,0 °C y 95,0 °C, tal y como viene determinado por medio de Separación por Elución y Cristalización (CEF). En algunas realizaciones, las películas retráctiles basadas en etileno pueden exhibir un 5 % de aumento en la resistencia al desgarro promedio en comparación con la película retráctil de multicapa, respectivamente, que comprende una poli(resina de etileno) en la capa de núcleo que tiene igual o menos de un 50 % de la fracción de copolímero que eluye entre 75,0 °C y 95,0 °C, tal y como viene determinado por medio de Separación por Elución y Cristalización (CEF). En otras realizaciones, las películas retráctiles basadas en etileno de multicapa pueden exhibir un 10 % de aumento de la resistencia al desgarro promedio en comparación con la película retráctil de multicapa, respectivamente, que comprende una poli(resina de etileno) en la capa de núcleo que tiene igual o menos de un 50 % de la fracción de copolímero que eluye entre 75,0 °C y 95,0 °C, tal y como viene determinado por medio de Separación por Elución y Cristalización (CEF). En realizaciones adicionales, las películas retráctiles basadas en etileno de multicapa pueden exhibir un 15 % de aumento de la resistencia al desgarro promedio en comparación con la película retráctil de multicapa, respectivamente, que comprende una poli(resina de etileno) en la capa de núcleo que tiene igual o menos de un 50 % de la fracción de copolímero que eluye entre 75,0 °C y 95,0 °C, tal y como viene determinado por medio de Separación por Elución y Cristalización (CEF). En realizaciones adicionales, las películas retráctiles basadas en etileno de multicapa pueden exhibir un 20 % de aumento en la resistencia al desgarro promedio, en comparación con la película retráctil de multicapa, respectivamente, que comprende una poli(resina de etileno) en la capa de núcleo que tiene igual o menos de un 50 % de fracción de copolímero que eluye entre 75,0 °C y 95,0 °C, tal y como viene determinado por medio de Separación por Elución y Cristalización (CEF). La resistencia al desgarro promedio para las películas retráctiles basadas en etileno y las películas retráctiles de multicapa se calcula como se muestra a continuación:

$$\text{Resistencia al desgarro promedio} = \frac{(\text{Desgarro de Elmendorf (MD)} + \text{Desgarro de Elmendorf (CD)})}{2}$$

Las películas retráctiles basadas en etileno y/o las películas retráctiles basadas en etileno de multicapa descritas en

la presente memoria puede estar biaxialmente orientadas. En algunas realizaciones, las películas retráctiles basadas en etileno y las películas retráctiles basadas en etileno de multicapa pueden estar biaxialmente orientadas por debajo de su punto de fusión más elevado. El punto de fusión más elevado para las películas de la presente memoria se puede determinar por medio del uso del pico de fusión con la temperatura más elevada, tal y como viene determinado por medio de DSC. Las películas pueden estar orientadas biaxialmente por debajo de su punto de fusión más elevado usando métodos, tales como, estructuración por estirado, burbuja doble, burbuja retenida, orientación de cinta o combinaciones de las mismas. En algunas realizaciones, las películas pueden estar biaxialmente orientadas por debajo de su punto de fusión más elevado usando un proceso de burbuja doble o estructuración por estirado. Se cree que las películas descritas en la presente memoria son generalmente aplicables a operaciones en las que las etapas de fabricación y orientación se pueden separar, así como también a operaciones en las que la fabricación y la orientación tienen lugar simultánea o secuencialmente, como parte de la propia operación (por ejemplo, una técnica de burbuja doble o estructuración por estirado).

Las películas retráctiles basadas en etileno y/o las películas retráctiles basadas en etileno de multicapa descritas en la presente memoria pueden estar reticuladas. En algunas realizaciones, se puede usar un haz de electrones para la reticulación. En otra realización, las películas se pueden formular con un agente de reticulación, tal como agentes de pro-rad, que incluyen cianurato de trietilo como se describe por parte de Warren en la patente de Estados Unidos N°. 4.957.790 y/o inhibidores de reticulación de antioxidante, tales como hidroxitolueno butilado como se describe por parte de Evert et al. En la patente de Estados Unidos N°. 5.055.328.

Una o más capas de las películas retráctiles basadas en etileno y/o las películas retráctiles basadas en etileno de multicapa pueden comprender además componentes adicionales, tales como, uno o más de otros polímeros y/o uno o más aditivos. Se han descrito aditivos poliméricos de ejemplo en Zweifel Hans et al., "Plastic Additives Handbook", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5ª edición (2001). Dichos aditivos incluyen, pero sin limitación, agentes antiestáticos, mejoradores de color, colorantes, lubricantes, materiales de relleno, pigmentos, antioxidantes primarios, antioxidantes secundarios, coadyuvantes de procesado, estabilizadores UV, agentes anti formación de bloques, agentes de deslizamiento, adherentes, retardadores de llama, agentes anti-microbianos, agentes de reducción de olores, agentes anti-fúngicos y combinaciones de los mismos. La cantidad total de aditivos presentes en una capa de las películas retráctiles basadas en etileno y/o películas retráctiles basadas en etileno de multicapa puede variar de aproximadamente 0,1 % en peso combinado a aproximadamente un 10 % en peso combinado, en peso de la capa.

Las películas retráctiles basadas en etileno y/o las películas retráctiles basadas en etileno de multicapa descritas en la presente memoria se pueden fabricar por medio de coextrusión de un tubo primario, y orientación biaxial del tubo primario para formar una película. En algunas realizaciones, el proceso comprende someter a coextrusión un tubo primario de multicapa, orientación biaxial del tubo primario de multicapa para formar una película de multicapa. En otras realizaciones, el proceso comprende someter a extrusión un tubo primario de monocapa, y orientar biaxialmente el tubo primario de monocapa para formar una película de monocapa. La producción de una película retráctil de monocapa se describe en la Publicación de Patente de Estados Unidos N. 20110003940, cuya divulgación se incorpora en su totalidad en la presente memoria por referencia. Los procesos de fabricación de película también se describen en las patentes de Estados Unidos Nos. 3.456.044 (Pahlke), la patente de Estados Unidos N.º 4.352.849 (Mueller), la patente de Estados Unidos N.º 4.820.557 y I 4.837.084 (ambas de Warrebn), la patente de Estados Unidos N.º 4.865.902 (Goliker et al.), la patente de Estados Unidos N.º 4.927.708 (Herran et al.), la patente de Estados Unidos N.º 4.952.451 (Mueller) y las patentes de Estados Unidos Nos. 4.963.419 y 5.059.481 (ambas de Lustig et al.).

Los procesos para la fabricación de películas retráctiles basadas en etileno y/o películas retráctiles basadas en etileno de multicapa descritos en la presente memoria también comprenden irradiar el tubo primario para formar un tubo primario reticulado. Las técnicas de irradiación útiles para la presente memoria pueden incluir exponer la película a una fuente de irradiación (beta o gamma) a un nivel de dosificación de irradiación de hasta 20 Mrad para reticular la película polimérica. En algunas realizaciones, la irradiación se puede lograr por medio del uso de un dispositivo de irradiación de haz de electrones (beta). La reticulación por irradiación se puede inducir antes o después de la orientación final de película, no obstante, en algunas realizaciones, la reticulación por irradiación se induce antes de la orientación final.

Las películas retráctiles basadas en etileno y/o las películas retráctiles basadas en etileno de multicapa descritas en la presente memoria se pueden incorporar a artículos, tales como, películas para envasado o envoltorio.

Métodos de ensayo

A menos que se afirme lo contrario, se usan los siguientes métodos de ensayo. Todos los métodos de ensayo son de la misma fecha que la fecha de presentación de la presente divulgación.

Densidad

Se preparan las muestras para la medición de densidad de acuerdo con ASTM D1928. Las mediciones se realizan usando ASTM D792, Método B.

Índice de fluidez

Se determina el índice de fluidez, o I_2 , de acuerdo con ASTM D1238 a 190 °C, 2,16 kg. Se mide el índice de fluidez, o I_{10} de acuerdo con ASTM D1238 a 190 °C, 10 kg.

Separación por Elución y Cristalización

- 5 Se lleva a cabo el método de Separación por Elución y Cristalización (CEF) de acuerdo con el método descrito en Monrabal et al, Macromol. Symp. 257, 71-79 (2007).

El instrumento CEF está equipado con un detector IR-4 (tal como el comercializado en PolymerChar, España) y un detector de dispersión de luz de dos ángulos Modelo 2040 (tal como el comercializado en Precision Detectors). El detector IR-4 opera en el modo composicional con dos filtros: C006 y B057. Se instala una columna de guardia de 10 micrómetros de 50 mm x 4,6 mm (tal como la comercializada por PolymerLabs) antes del detector IR-4 en el horno del detector. Se obtienen orto-diclorobenceno (ODCB, calidad 99 % anhidro) y 2,5-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT) (tal como se encuentra comercialmente disponible en Sigma-Aldrich). También se obtiene gel de sílice 40 (tamaño de partícula 0,2±0,5 mm) (tal como se encuentra comercialmente disponible en EMD Chemicals). Se seca el gel de sílice en un horno de vacío a 160 °C durante aproximadamente dos horas antes de uso. Se añaden ochocientos miligramos de BHT y cinco gramos de gel de sílice a dos litros de ODCB. Posteriormente, se hace referencia a ODCB que contiene BHT y gel de sílice como "OCDB-m". Se rocía ODCB-m con nitrógeno seco (N_2) durante una hora antes de uso. Se obtiene nitrógeno seco haciendo pasar a < 90 psig (0,62 MPa) sobre $CaCO_3$ y tamices moleculares de 5 angstrom. Se prepara una disolución de muestra, mediante el uso de dispositivo automático de toma de muestra, disolviendo una muestra polimérica en ODCB-m a 4 mg/ml bajo agitación a 160 °C durante 2 horas. Se inyectan 300 µl de la disolución de muestra en la columna. El perfil de temperatura de CEF es: cristalización a 3 °C/minuto de 110 °C a 30 °C, equilibrio térmico a 30 °C durante 5 minutos (incluyendo el ajuste del Tiempo de Elución de la Fracción Soluble en 2 minutos), y elución a 3 °C/minuto de 30 °C a 140 °C. El caudal durante la cristalización es de 0,052 ml/minuto. El caudal durante la elución es de 0,50 ml/minuto. Se recogen los datos de señal IR-4 a un punto de datos/segundo.

25 Se rellena la columna CEF con perlas de vidrio a 125 µm ± 6 % (tal como los disponibles comercialmente en MO-SCI Specialty Products) con un tubo inoxidable de 1/8 pulgadas (3,2 mm) de acuerdo con el documento US 2011/0015346 A1. El volumen interno de líquido de la columna CEF está entre 2,1 ml y 2,3 ml. Se lleva a cabo la calibración de temperatura mediante el uso de una mezcla de un Material de Referencia Patrón NIST de polietileno lineal 1475a (1,0 mg/ml) y Eicosano (2 mg/ml) en ODCB-m. La calibración consiste en cuatro etapas: (1) cálculo del volumen de retardo definido como el desplazamiento de temperatura entre la temperatura de elución de pico medida de Eicosano menos 30,00 °C; (2) resta del desplazamiento de la temperatura de elución a partir de los datos iniciales de temperatura CEF. Se aprecia que este desplazamiento de temperatura es una función de las condiciones experimentales, tal como la temperatura de elución, caudal de elución, (3) creación de una curva de calibración lineal que transforma la temperatura de elución a través de un intervalo de 30,00 °C y 140,00 °C, tal como polietileno lineal NIST 1475a tiene una temperatura pico de 101,00 °C, y eicosano tiene una temperatura pico de 30,00 °C, (4) para la fracción soluble medida isotérmicamente a 30 °C, se extrapola linealmente la temperatura de elución mediante el uso de una tasa de calentamiento de elución de 3 °C/minuto. Las temperaturas pico de elución presentadas se obtienen de manera que la curva de calibración observada de contenido monomérico esté de acuerdo con las previamente presentadas en el documento US 8.372.931.

- 40 La fracción de copolímero de los materiales que eluyen en el intervalo de temperatura de elución entre 75,0 y 95,0 °C, CPF_{75-95} se define como la integral del cromatograma IR-4 (canal de medición restado de la línea base) en la temperatura de elución que varía de 75,0 a 95,0 °C dividido entre la integral total de 25,5 a 118,0 °C de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$CPF_{75-95} = \frac{\int_{75}^{95} IRdT}{\int_{25,5}^{118} IRdT} \times 100\%$$

- 45 donde T es la temperatura de elución (a partir de la curva de calibración comentada con anterioridad).

La fracción de copolímero de los materiales que eluye en el intervalo de temperatura de elución por encima de 95,0 °C, CPF_{95-118} se define como la integral del cromatograma IR-4 (canal de medición restado de la línea base) en la temperatura de elución que varía por encima de 95,0 °C dividido entre la integral total de 25,5 a 118,0 °C de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$CPF_{95-118} = \frac{\int_{95}^{118} IRdT}{\int_{25,5}^{118} IRdT} \times 100\%$$

donde T es la temperatura de elución (a partir de la curva de calibración comentada con anterioridad).

Se calcula una línea base seleccionando dos puntos de datos: uno antes de que el polímero eluya, normalmente a una temperatura de 25,5 °C, y otro después de que el polímero eluya, normalmente a 118 °C. Para cada punto de datos, se resta la señal del detector de la línea base antes de la integración.

Método GPC

El sistema cromatográfico de permeabilidad de gel consiste en un instrumento bien Polymer Laboratories Modelo PL-210 o Polymer Laboratories Modelo PL-220. Los compartimientos de columna y el carrusel se operan a 140 °C. Se usan tres columnas mixtas-B de 10 micrómetros de Polymer Laboratories. El disolvente es 1,2,4-triclorobenceno. Se preparan las muestras a una concentración de 0,1 gramos de polímero en 50 mililitros de disolvente que contiene 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). Se preparan muestras agitando ligeramente durante 2 horas a 160 °C. El volumen de inyección usado es de 100 microlitros y el caudal es de 1,0 ml/minuto.

Se lleva a cabo la columna del conjunto de columna GPC con 21 patrones de poliestireno de distribución de peso molecular estrecha con pesos moleculares que varían de 580 a 8.400.000, dispuestos en 6 mezclas de "cóctel" con al menos una decena de separación entre los pesos moleculares individuales. Los patrones se adquieren en Polymer Laboratories (Shropshier, Reino Unido). Se preparan patrones de poliestireno a 0,025 gramos en 50 mililitros de disolvente para pesos moleculares iguales o mayores de 1.000.000, y 0,05 gramos en 50 mililitros de disolvente para pesos moleculares menores de 1.000.000. Se disuelven los patrones de poliestireno a 80 °C con agitación moderada durante 30 minutos. Se operan las mezclas de patrón estrecho en primer lugar con el fin de disminuir el componente de peso molecular más elevado para minimizar la degradación. Se convierten los pesos moleculares de los picos de patrón en pesos moleculares de polietileno usando la siguiente ecuación (como se describe en Williams y Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621, (1968)): $M_{\text{polietileno}} = 0,4316 \times (M_{\text{poliestireno}})$. Los cálculos de peso molecular equivalente de polietileno se llevan a cabo usando un soporte lógico Viscotek TriSEC Versión 3.0.

Se calculan los pesos moleculares promedios en z, peso y número de acuerdo con las siguientes ecuaciones.

$$M_n = \frac{\sum_i w f_i}{\sum_i \left(\frac{w f_i}{M_i} \right)}$$

$$M_w = \frac{\sum_i (w f_i * M_i)}{\sum_i w f_i}$$

$$M_z = \frac{\sum_i (Wf_i * M_i^2)}{\sum_i Wf_i * M_i}$$

donde M_n es el peso molecular promedio en número, M_w es el peso molecular promedio en peso, M_z es el peso molecular promedio z, Wf_i es la fracción en peso de las moléculas con un peso molecular de M_i .

Resistencia a Tracción Final, Estiramiento Final, Módulo Secante al 2 % & Módulo Secante al 20 % Promedio

- 5 Se midieron la resistencia de tracción final, el estiramiento final, y el módulo secante al 2 % (mod. sec.) en la dirección de la máquina (MD) y en la dirección transversal (CD) con un dispositivo de ensayo universal Instron de acuerdo con ASTM D882-12. Se calculó el módulo secante al 2 % promedio como se muestra a continuación:

$$\text{Mod. Sec. al 2\% Promedio} = \frac{(\text{Mod. Sec. al 2\% Medido (MD)} + \text{Mod. Sec. al 2\% Medido (CD)})}{2}$$

Desgarro de Elmendorf

- 10 Se midió el desgarro de Elmendorf (tipo B) de acuerdo con ASTM D-1922.

Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC)

- Se llevó a cabo una calibración de línea base de TA DSC Q1000 mediante el uso del asistente de calibración del soporte lógico. En primer lugar, se obtuvo la línea base por medio de calentamiento de la celda desde -80 °C hasta 280 °C sin ninguna muestra en la cazoleta de DSC de aluminio. Después de eso, se usaron patrones de zafiro de acuerdo con las instrucciones del asistente. Posteriormente, se analizaron aproximadamente 1-2 mg de muestra de indio nueva por medio de calentamiento de la muestra hasta 180 °C, enfriamiento de la muestra hasta 120 °C a una tasa de calentamiento de 10 °C/minuto, seguido de mantenimiento de la muestra isotérmicamente a 120 °C durante 1 minuto, seguido de calentamiento de la muestra desde 120 °C a 180 °C a una tasa de calentamiento de 10 °C/minuto. Se determinaron el calor de fusión y el comienzo de la fusión de la muestra de indio y se comprobó que estaban dentro de 0,5 °C a partir de 156,6 °C para el comienzo de la fusión y dentro de 0,5 J/g a partir de 28,71 J/g para el calor de fusión. Posteriormente, se analizó agua desionizada por medio de enfriamiento de una pequeña gota de la muestra nueva en la cazoleta DSC desde 25 °C hasta -30 °C a una tasa de calentamiento de 10 °C/minuto. Se mantuvo la muestra isotérmicamente a 30 °C durante 2 minutos y se calentó hasta 30 °C a una tasa de calentamiento de 10 °C/minuto. Se determinó el comienzo de la fusión y se comprobó que estaba 0,5 °C a partir de 0 °C. A continuación, se comprimieron las muestras de polímero para dar lugar a una película fina a una temperatura de 177 °F (81 °C). Se pesaron aproximadamente de 5 a 8 g de muestra y se colocaron en una cazoleta DSC. Se rizó el borde de la cazoleta para garantizar una atmósfera cerrada. Se colocó la muestra en la celda DSC y posteriormente se calentó a una tasa elevada de aproximadamente 100 °C/minuto hasta una temperatura de aproximadamente 30 °C por encima de la temperatura de fusión del polímero. Se mantuvo la muestra a esta temperatura durante 5 minutos. A continuación, se enfrió la muestra a una tasa de 10 °C/minuto hasta -40 °C, y se mantuvo isotérmicamente a esta temperatura durante 5 minutos. Por consiguiente, se calentó la muestra a una tasa de 10 °C/minuto hasta completar la fusión para generar una curva de segundo calentamiento. Se obtuvo el calor de fusión a partir de las curvas de segundo calentamiento. Se puede calcular el % de cristalinidad para las poli(resinas de etileno) usando la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Cristalinidad} = \frac{\text{Calor de fusión (J/g)}}{292 \text{ J/g}} \times 100\%$$

Ejemplos

Se usan los siguientes materiales en el Ejemplo descrito a continuación.

Catalizador

Se lleva a cabo la preparación del procatalizador como se muestra a continuación:

- 40 Se preparó un procatalizador A de acuerdo con el procedimiento siguiente. Se transfirió una disolución de dicloruro

de etilaluminio (EADC) (15 % en peso de EADC disuelto en Isopar E) al interior de un recipiente agitado que contenía una suspensión de dicloruro de magnesio (MgCl_2) (0,2M en Isopar E) y se permitió el curado al tiempo que se agitaba durante 6 horas antes de uso. Se mezclaron dicloruro de titanio (IV) (TiCl_4) y oxicloruro de vanadio (V) (VOCl_3). Posteriormente, se transfirió la mezcla de TiCl_4 y VOCl_3 al recipiente de suspensión de MgCl_2 /EADC, seguido de al menos 8 horas de curado para obtener el procatalizador. La relación de MgCl_2 :EADC: TiCl_4 : VOCl_3 fue tal que la relación de metal ($\text{Mg}:\text{Al}:\text{Ti}:\text{V}$) en el procatalizador A fue de 40:12:5:2.

Se preparó el procatalizador 1 de acuerdo con el procedimiento siguiente. Se transfirió una disolución de dicloruro de etilaluminio (EADC) (15 % en peso de EADC disuelto en Isopar E) al interior de un recipiente agitado que contenía una suspensión de cloruro de magnesio (MgCl_2) (0,2 M en Isopar E) y se permitió el curado al tiempo que se agitaba durante 6 horas antes de uso. Se transfirió tetraisopropóxido de titanio ($\text{Ti}(\text{OiPr})_4$) al recipiente de suspensión de MgCl_2 /EADC, seguido de al menos 8 horas de curado para obtener el procatalizador. La relación de MgCl_2 :EADC: $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ fue tal que la reacción de metal ($\text{Mg}:\text{Al}:\text{Ti}$) en el procatalizador 1 fue de 40:12,5:3.

Se preparó el procatalizador 2 de acuerdo con el procedimiento siguiente. Se transfirió una disolución de dicloruro de etilaluminio (EADC) (15 % en peso de EADC disuelto en Isopar E) al interior de un recipiente agitado que contenía una suspensión de cloruro de magnesio (MgCl_2) (0,2 M en Isopar E) y se permitió el curado al tiempo que se agitaba durante 6 horas antes de uso. Se transfirió cloruro de titanio (IV) (TiCl_4) al recipiente de suspensión de MgCl_2 /EADC, seguido de al menos 8 horas de curado para obtener el procatalizador. La relación de MgCl_2 :EADC: TiCl_4 fue tal que la reacción de metal ($\text{Mg}:\text{Al}:\text{Ti}$) en el procatalizador 2 fue de 40:8:1.

Polímeros de modo de ejemplo

Se producen poli(resinas de etileno) por medio de polimerización en disolución de acuerdo con el siguiente proceso a modo de ejemplo. Todas las materias primas (etileno, 1-octeno) y el disolvente de proceso (un disolvente isoparafínico de elevada pureza de intervalo de ebullición estrecho, disponible comercialmente bajo el nombre comercial de Isopar E de ExxonMobil Corporation) se purifican con tamices moleculares antes de la introducción en el entorno de reacción. Se proporciona hidrógeno en cilindros presurizados como calidad de alta pureza y no se purifica de forma adicional. Se presuriza la corriente de alimentación de monómero del reactor (etileno) por medio del compresor mecánico hasta una presión que esté por encima de la presión de reacción, aproximadamente hasta 750 psig (5,2 MPa). La alimentación de disolvente y el comonómero (1-octeno) se presuriza por medio de una bomba de desplazamiento positivo mecánico hasta una presión que esté por encima de la presión de reacción, aproximadamente 750 psig (5,2 MPa). Los componentes de catalizador individual tal y como se describen a continuación en la Tabla I se pueden diluir por lotes manualmente hasta concentraciones de componentes especificadas con disolvente purificado (Isopar E) y se pueden presurizar hasta una presión que esté por encima de la presión de reacción, aproximadamente 750 psig (5,2 MPa). Todos los flujos de alimentación de reacción se pueden medir con medidores de flujo másico, controlados de forma independiente con sistemas de control de válvulas automatizados por ordenador. La alimentación combinada de hidrógeno, comonómero, monómero y disolvente al reactor se controla independientemente por la temperatura hasta cualquier valor entre 5 °C y 50 °C, haciendo pasar la corriente de alimentación a través de un intercambiador de calor. La corriente nueva de comonómero hasta el reactor se puede alinear manualmente para añadir comonómero al primer reactor o el disolvente común. La corriente nueva total al reactor se inyecta en el mismo en dos ubicaciones. La corriente nueva se controla típicamente con cada inyector que recibe la mitad del flujo másico de alimentación total nueva. Se inyectan los componentes de catalizador en el reactor a través de puntos de inyección especialmente diseñados y se inyecta cada uno por separado en la misma ubicación relativa en el reactor sin tiempo de contacto previo al reactor. Se controla por ordenador la alimentación del componente de pro-catalizador para mantener la concentración de monómero en el reactor en un valor objetivo especificado. Se alimenta el componente de cocatalizador basado en las relaciones molares especificadas calculadas con respecto al componente de pro-catalizador. Inmediatamente detrás de cada ubicación de inyección nueva (ya sea alimentación o catalizador), se mezclan las corrientes de alimentación con los contenidos de reactor de polimerización circulantes con elementos de mezcla estática. Los contenidos del reactor se hacen circular de forma continua a través de intercambiadores de calor responsables de la retirada de gran parte del calor de reacción y con la temperatura del lado de refrigerante responsable del mantenimiento del entorno de reacción isotérmico a la temperatura especificada. Se proporciona la circulación alrededor de cada bucle del reactor por medio de una bomba de tornillo. El efluente procedente del reactor (que contiene disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno, componentes de catalizador y polímero fundido) se pone en contacto con un agente de desactivación, por ejemplo, agua, para detener la reacción. Además, se pueden añadir diversos aditivos, tales como, antioxidantes, en este momento. Posteriormente, la corriente pasa a través de otro conjunto de elementos de mezcla estática para dispersar de manera uniforme el agente de desactivación del catalizador y los aditivos. Tras la adición del aditivo, el efluente (que contiene disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno, componentes de catalizador y polímero fundido) pasa a través de un intercambiador de calor para elevar la temperatura de la corriente en la preparación para la separación del polímero con respecto a los otros componentes de reacción de punto de ebullición más bajo. A continuación, la corriente penetra en un sistema de desvolatilización y separación de dos etapas donde el polímero es retirado del disolvente, hidrógeno, monómero que no ha reaccionado y comonómero. La corriente reciclada se purifica antes de la entrada de nuevo en el reactor.

Tabla 1

		Polímero A Comparativo	Polímero 1	Polímero 2
ALIMENTACIONES DEL REACTOR	Unidades			
Temperatura de Alimentación al Reactor	°C	40,05	39,91	39,84
Flujo de Disolvente Total al Reactor	libras/h (kg/h)	1423,19 (645,5)	1421,45 (644,85)	1423,36 (645,6)
Flujo de Etileno Nuevo al Reactor	libras/h (kg/h)	373,88 (169,6)	373,93 (169,6)	373,87 (169,6)
Flujo Total de Etileno al Reactor	libras/h (kg/h)	385,47 (174,8)	385,50 (174,9)	385,40 (174,8)
Tipo de Comonomero Usado		1-octeno	1-octeno	1-octeno
Flujo Nuevo de Comonomero al Reactor	libras/h (kg/h)	43,37 (19,7)	39,61 (17,9)	38,20 (17,3)
Flujo Total de Comonomero al Reactor	libras/h (kg/h)	241,36 (109,5)	189,89 (86,1)	175,82 (79,7)
Relación de Comonomero/Olefina en el Reactor	%	38,49	33,00	31,31
Relación de Disolvente/Etileno de Alimentación en el Reactor	Relación	3,80	3,80	3,81
Flujo de Hidrógeno Nuevo al Reactor	sccm	1762,42	1120	681,99
Porcentaje en Moles de Hidrógeno en el Reactor	% en moles	0,07	0,0461	0,03
REACCIÓN				
Temperatura de Control del Reactor	°C	191,99	192,00	188,00
Presión en el Reactor	psig (MPa)	725,00 (5)	725,00 (5)	725,09 (5)
Conversión de Etileno en el Reactor	%	93,54	93,77	93,59
Concentración de C2 a la Salida FTnIR del Reactor (cor.)	g/l	8,33	8,09	8,34
Factor de Corrección FTnIR en el Reactor	g/l	-3,45	-3,01	-3,16
Concentración de C8 a la Salida FTnIR del Reactor (materia prima)	g/l	52,58	37,62	34,33
Log Viscosidad en el Reactor	-	3,11	3,13	3,14
Porcentaje de Sólidos en el Reactor	%	22,44	22,32	22,15
Tiempo de Residencia del Polímero en el Reactor	horas	0,11	0,11	0,11
Delta de Presión P-216	psig (MPa)	57,10 (0,4)	60,45 (0,42)	60,48 (0,42)
Temperatura de Entrada de Agua Atemperada E-216B	°C	152,25	151,86	146,91

Coeficiente de Transferencia de Calor E-216B	BTU/h pie ³ .°F (W/m ² °C)	34,92 (198,3)	35,34 (200,6)	34,18 (194,1)
Densidad de Disolución R-216	libra/pie ³ (kg/m ³)	37,48 (630,2)	37,59 (632,1)	37,78 (635,3)
Conversión de Etileno de Purga	%	93,53	93,77	93,59
Tasa de Producción del Reactor	libras/hora (kg/h)	100,00 (45,4)	100,00 (45,4)	100,00 (45,4)
Tasa de producción total a partir de MB	libras/hora (kg/h)	404,33 (183,4)	401,26 (182)	399,05 (181)
3. CATALIZADOR				
Tipo de Pro-catalizador en el Reactor		Procatalizador A	Procatalizador 1	Procatalizador 2
Flujo de Pro-catalizador en el Reactor	libras/hora (kg/h)	2,19 (0,99)	0,99 (0,45)	2,60 (1,2)
Concentración de Pro-catalizador en el Reactor	ppm	623,17	799,95	259,95
Eficiencia de Pro-catalizador en el Reactor	MM Lb (MM kg)	0,30 (0,14)	0,51 (0,23)	0,59 (0,27)
Tipo de Co-catalizador en el Reactor		(TEA) triethylaluminio	(TEA) triethylaluminio	(TEA) triethylaluminio
Flujo de Co-catalizador en el Reactor	libras/hora (kg/h)	1,30 (0,6)	0,75 (0,34)	1,66 (0,75)
Concentración de Co-catalizador en el Reactor	ppm	9999	9998,84	9998,84

Propiedades de los polímeros a modo de ejemplo

Tabla 2

	Polímero Comparativo A	Polímero 1	Polímero 2
Densidad (g/cm ³)	0,921	0,9207	0,922
I ₂ (g/10 minutos)	1,02	0,95	0,98
I ₁₀ /I ₂	7,5	8,05	7,94
% en peso de material que eluye entre 75,0 °C y 95,0 °C	38,3	51,0	55,7
% en peso de material que eluye por encima de 95,0 °C	32,2	22,1	20,0
M _n	34.056	33.182	30.495
M _w	117.059	119.624	112.526
M _z	326.022	350.330	313.311
M _w /M _n	3,44	3,61	3,69
M _z /M _w	2,79	2,93	2,78
Calor de fusión (J/g)	149	147	149
% Crist.	51 %	50 %	51 %

Películas

Tabla 3 – Resinas Usadas en las Películas

Nombre	Densidad (g/cc)	Índice de fluidez (g/10 minutos)	CPF (%)
DOWLEX™ 2045G, disponible comercialmente en The Dow Chemical Company (Midland, MI EE.UU)	0,920	0,96	48,2
DOWLEX™ 2042G, disponible comercialmente en The Dow Chemical Company (Midland, MI EE.UU)	0,930	1,0	49,3 %
MEZCLA A: 60 % de DOWLEX™ 2045G + 40 % DE ATTANE™ 4203 (disponible comercialmente en The Dow Chemical Company (Midland, MI, EE.UU)	0,914	0,91	39,4 %
Polímero comparativo A	0,921	1,02	38,3
Polímero 1	0,920	0,95	55,7
Polímero 2	0,922	0,98	51,2
Polímero 3 (Dowlex NG 5056G, disponible comercialmente en The Dow Chemical Company, Midland, MI USA)	0,919	1,05	55,7

Se preparó la mezcla A por medio de un proceso de mezcla en seco.

- 5 En referencia a la Figura 1, se muestran las trazas de segundo calentamiento DSC para poli(resinas de etileno) en películas de la invención de acuerdo con una o más realizaciones mostradas y descritas en la presente memoria. Las flechas indican los picos de punto de fusión. El Polímero 1 tiene más de dos picos de punto de fusión y tiene una separación de pico de punto de fusión entre el pico de punto de fusión DSC más bajo y el pico de punto de fusión DSC más alto de aproximadamente 13,2 °C. El Polímero 2 tiene más de dos picos de punto de fusión y tiene una separación de pico de punto de fusión entre el pico de punto de fusión DSC más bajo y el pico de punto de fusión DSC más alto de aproximadamente 12,7 °C. El Polímero 3 tiene más de dos picos de punto de fusión y tiene una separación de pico de punto de fusión entre el pico de punto de fusión DSC más bajo y el pico de punto de fusión DSC más alto de aproximadamente 12,7 °C.

Proceso de película

- 15 Se produjeron películas de burbuja doble en una línea de película de burbuja doble. Se sometió a coextrusión un tubo primario de 3 capas usando Dowlex™ 2042G en las capas superficiales. Los materiales usados en la capa de núcleo se especifican en la Tabla 4. Se reticuló el tubo primario por medio de haz de electrones (haz-E) antes de la etapa de soplado de la segunda burbuja para mejorar la estabilidad de burbuja. La temperatura de orientación fue de aproximadamente 105-110 °C. La relación de orientación tanto en la dirección de la máquina (MD) como en la dirección transversal (CD) fue de alrededor de 5 veces con respecto a la dimensión del tubo primario. El espesor de película fue de aproximadamente 0,7 milésimas de pulgada (17,8 micrómetros).

Tabla 4 – Estructuras de película

	Capa superficial (15 % en peso)	Capa de núcleo (70 % en peso)	Capa superficial (15 % en peso)
Película Comparativa A	DOWLEX™ 2042G	DOWLEX™ 2045G	DOWLEX™ 2042G
Película Comparativa B	DOWLEX™ 2042G	Polímero Comparativo A	DOWLEX™ 2042G
Película Comparativa C	DOWLEX™ 2042G	Mezcla A	DOWLEX™ 2042G
Película de la Invención 1	DOWLEX™ 2042G	Polímero 1	DOWLEX™ 2042G
Película de la Invención 2	DOWLEX™ 2042G	Polímero 2	DOWLEX™ 2042G
Película de la Invención 3	DOWLEX™ 2042G	Polímero 3	DOWLEX™ 2042G

Se midieron las propiedades físicas de las películas y se listan a continuación en la Tabla 5. Como se muestra a continuación, la resistencia a la tracción final, el módulo secante al 2 %, y el estiramiento final no se ven afectados de forma significativa por las películas 1, 2 y 3, en comparación con la película comparativa. No obstante, el desgarro de Elmendorf muestra una mejora en al menos una de la dirección de la máquina o la dirección transversal.

5 Tabla 5 – Propiedades de película

	Unidades	Película Comp. A	Película Comp. B	Película Comp. C	Película de la Inv. 1	Película de la Inv. 2	Película de la Inv. 3
CPF ₇₅₋₉₅ del material de la capa de núcleo (%)		48,2	38,3	39,4	51,0	55,7	55,7
Espesor	µm	19,4	22	21	25	21	19,5
Resistencia a la tracción final (MD)	MPa	137,3	104	104	94,1	91,3	127,6
Estiramiento final (MD)	%	122	109,2	105,5	111,9	110,8	108
Módulo Secante al 2 % (MD)	MPa	392,8	334,1	312,4	345	348,8	432
Resistencia a la tracción final (CD)	MPa	124,1	116	103	80,1	103	123,5
Estiramiento final (CD)	%	105	97,7	99,1	89,9	100,4	109
Módulo secante al 2 % (CD)	MPa	489,3	412,3	351,3	402,2	456,7	380,3
Módulo secante al 2 % promedio	MPa	441,1	373,2	331,9	373,6	402,8	406,2
Desgarro de Elmendorf (MD)	g	15,4	12,9	19	21,5	23,1	26,8
Desgarro de Elmendorf (CD)	g	16,2	15,7	17	29	36,4	27,6
Resistencia al desgarro promedio	g	15,8	14,3	18,0	25,3	29,8	27,2

10 En referencia a la Figura 2, se muestra la relación entre la fracción de copolímero de la poli(resina de etileno) en la capa de núcleo y la resistencia al desgarro promedio. Como se muestra, las películas retráctiles basadas en etileno de multicapa de la invención, que comprenden una poli(resina de etileno) que tiene más de un 50 % de fracción de copolímero que eluye entre 75,0 °C y 95,0 °C tal y como viene determinado por medio de Separación por Elución y Cristalización (CEF) en la capa de núcleo, poseen una resistencia al desgarro promedio más elevada que las películas retráctiles basadas en etileno de multicapa que comprenden una poli(resina de etileno) que tiene menos de un 50 % de la fracción de copolímero que eluye entre 75,0 °C y 95,0 °C tal y como viene determinado por medio de Separación por Elución y Cristalización (CEF) en la capa de núcleo.

15 Se comprende que las dimensiones y valores divulgados en la presente memoria no se limitan estrictamente a los valores numéricos exactos citados. En lugar de ello, a menos que se especifique lo contrario, se pretende que cada dimensión signifique tanto el valor citado como el intervalo funcionalmente equivalente que rodea a ese valor. Por ejemplo, se pretende que la dimensión divulgada como “40 mm” signifique “aproximadamente 40 mm”.

20 Cada documento citado en la presente memoria, si los hubiera, que incluye cualquier patente o solicitud relacionada o con referencia cruzada y cualquier solicitud de patente o patente sobre la cual la presente solicitud reivindica prioridad o beneficio, se incorpora en la presente memoria por referencia en su totalidad, a menos que se excluya expresamente o se limite en modo alguno. La cita de cualquier documento no supone la admisión de que sea técnica anterior con respecto a alguna invención divulgada o reivindicada en la presente memoria o que, de forma aislada, o en cualquier combinación con alguna otra referencia o referencias, muestre, sugiera o divulgue dicha invención. Además, en el sentido de que cualquier significado o definición de un término del presente documento entre en conflicto con cualquier significado o definición del mismo término en un documento incorporado por
25 referencia, prevalecerá el significado o definición asignado a ese término en el presente documento.

REIVINDICACIONES

- 1.- Una película retráctil basada en etileno de multicapa que comprende:
una capa de núcleo que comprende una poli(resina de etileno); y
5 dos capas superficiales que comprenden independientemente una resina basada en etileno que tiene más de un 50 % en moles de unidades procedentes de etileno y menos de un 30 % en moles de unidades procedentes de uno o más comonómeros de alfa-olefina, y que tienen una densidad que varía de 0,920 a 0,950 g/cc, tal y como se mide usando ASTM D792, Método B;
en la que la capa de núcleo se encuentra ubicada entre las dos capas superficiales; y
en la que la poli(resina de etileno):
10 comprende más de un 50 % en moles de unidades procedentes de etileno y menos de un 30 % en moles de unidades procedentes de uno o más comonómeros de alfa-olefina;
tiene más de un 50 % de fracción de copolímero que eluye entre 75,0 °C y 95,0 °C tal y como viene determinado por medio de Separación por Elución y Cristalización (CEF); y
tiene una densidad que varía de 0,915 a 0,940 g/cc, tal y como se mide usando ASTM D792, Método B; y
15 en la que la película está biaxialmente orientada.
2.- La película de la reivindicación 1, en la que la poli(resina de etileno) de la capa de núcleo tiene un índice de fluidez de 0,1 a 5 g/10 minutos, tal y como viene determinado de acuerdo con ASTM D1238 a 190 °C, 2,16 kg.
3.- La película de la reivindicación 1, en la que la capa de núcleo es una mezcla que además comprende una o más poli(resinas de etileno) adicionales, en la que la mezcla tiene una densidad que varía de 0,915 a 0,940 g/cc, tal y
20 como se mide usando ASTM D792, Método B, y tiene más de un 50 % de fracción de copolímero que eluye entre 75,0 °C y 95,0 °C, tal y como viene determinado por medio de Separación por Elución y Cristalización (CEF).
4.- La película de la reivindicación 1, en la que la poli(resina de etileno) en la capa de núcleo comprende al menos un 40 % en peso de la capa de núcleo.
5.- La película de la reivindicación 1, en la que la capa de núcleo comprende de un 50 % a un 95 % del espesor total de la película.
25 6.- La película de la reivindicación 1, en la que la resina basada en etileno de las dos capas superficiales tiene una densidad que es al menos 0,005 g/cc mayor que la densidad de la poli(resina de etileno) de la capa de núcleo.
7.- La película de la reivindicación 1, en la que la resina basada en etileno de las dos capas superficiales tiene un índice de fluidez de 0,1 a 5 g/10 minutos, tal y como viene determinado de acuerdo con ASTM D1238 a 190 °C, 2,16 kg.
30 8.- La película de la reivindicación 1, en la que la película está reticulada.
9.- La película de la reivindicación 1, en la que la película está biaxialmente orientada por debajo de su punto de fusión más elevado.
10.- La película de la reivindicación 1, en la que la película exhibe un aumento de la resistencia al desgarro promedio
35 en comparación con la película retráctil de multicapa que comprende la poli(resina de etileno) de la capa de núcleo que tiene igual o menos de un 50 % de la fracción de copolímero que eluye entre 75,0 °C y 95,0 °C, tal y como viene determinado por medio de Separación por Elución y Cristalización (CEF).
11.- Un artículo que comprende la película de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
12.- Un proceso de fabricación de la película de las reivindicaciones 1-10, comprendiendo el proceso:
40 someter a coextrusión un tubo primario de multicapa; y
orientar biaxialmente el tubo primario de multicapa para formar una película de multicapa;
en el que la película de multicapa comprende:
una capa de núcleo que comprende una poli(resina de etileno); y
45 dos capas superficiales en las que las dos capas superficiales comprenden independientemente una resina basada en etileno que tiene más de un 50 % en moles de unidades procedentes de etileno y menos de un 30 % en moles de

unidades procedentes de uno o más comonómeros de alfa-olefina, y que tienen una densidad que varía de 0,920 a 0,950 g/cc, tal y como se mide usando ASTM D792, Método B;

en el que la capa de núcleo está ubicada entre las dos capas superficiales; y

en el que la poli(resina de etileno):

- 5 comprende más de un 50 % en moles de unidades procedentes de etileno y menos de un 30 % en moles de unidades procedentes de uno o más comonómeros de alfa-olefina;

tiene más de un 50 % de fracción de copolímero que eluye entre 75,0 °C y 95,0 °C, tal y como viene determinado por medio de Separación por Elución y Cristalización (CEF); y

tiene una densidad que varía de 0,915 a 0,940 g/cc, tal y como se mide usando ASTM D792, Método B.

- 10 13.- El proceso de la reivindicación 12, en el que el proceso además comprende irradiar el tubo primario para formar un tubo primario reticulado en el que las técnicas de irradiación incluyen exponer la película a una fuente de irradiación (beta o gamma) a un nivel de dosificación de irradiación de hasta 20 Mrad o usando un dispositivo de irradiación de haz de electrones (beta).

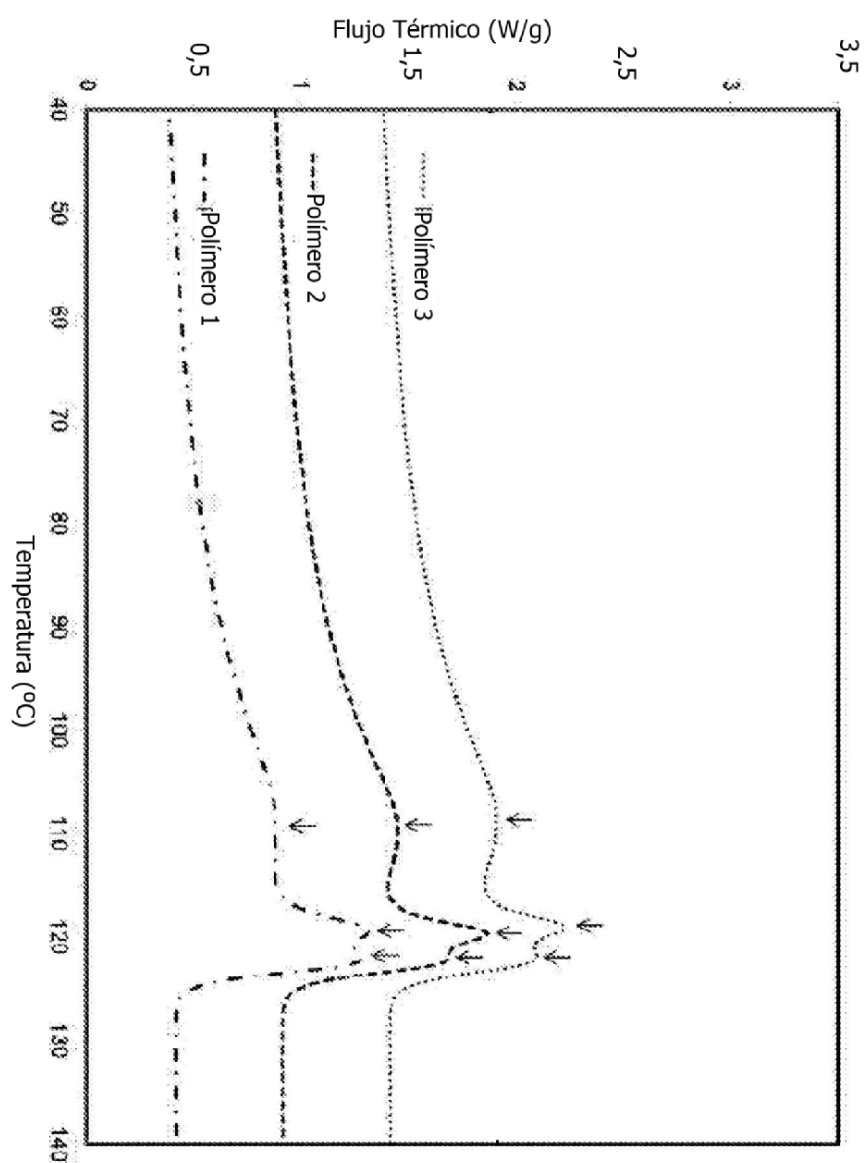


FIG. 1

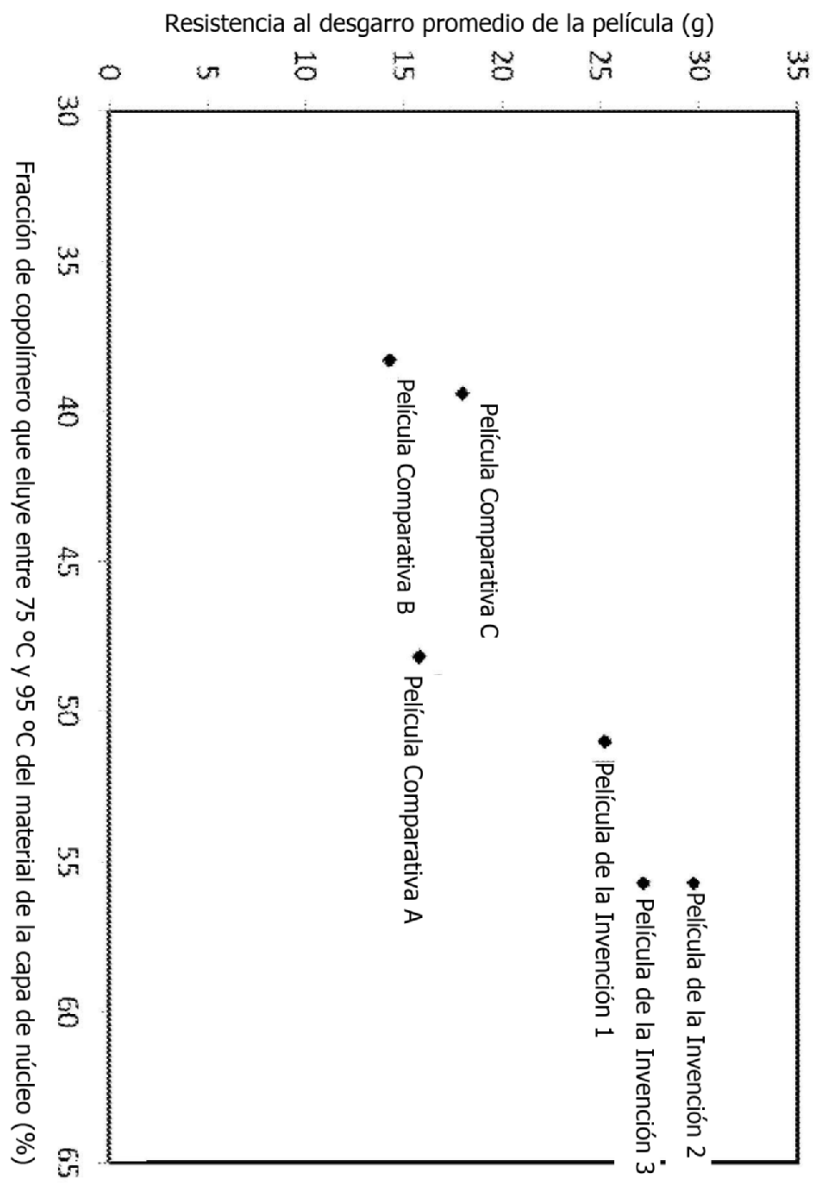


FIG. 2