

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 767 658**

51 Int. Cl.:

B32B 27/32 (2006.01)

B32B 1/08 (2006.01)

C08F 6/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.08.2016 PCT/US2016/046252**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.03.2017 WO17039987**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.08.2016 E 16754599 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.11.2019 EP 3344455**

54 Título: **Películas multicapa y métodos para producir las mismas**

30 Prioridad:

31.08.2015 US 201562212176 P

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

18.06.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LEE, JONG, YOUNG;
KARJALA, TERESA, P. y
PATEL, RAJEN, M.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 767 658 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 métodos para producir las mismas

Las realizaciones de la presente descripción generalmente se refieren a películas multicapa, y más particularmente, a películas multicapa que tienen una alta fuerza de adherencia y están sustancialmente exentas de poliisobutileno (PIB).

5 **Antecedentes**

Las películas multicapa a menudo se usan para el envasado, y con ellas se pueden envasar diversos artículos, tales como materiales agrícolas a granel como pasto y heno, artículos pequeños de supermercados tales como carnes y verduras. Para todos estos elementos, generalmente es deseable tener una película fuerte y elástica que tenga suficiente nivel de pegajosidad o adherencia de manera que la película pueda adherirse de manera resellable a sí misma y/o un artículo envuelto en la película.

Para lograr el nivel deseado de adherencia, se pueden incorporar aditivos, tal como PIB, en una capa adherente para mejorar la pegajosidad de la capa adherente. Sin embargo, las películas que incluyen estos aditivos pueden presentar uno o más inconvenientes tales como 1) ser excesivamente ruidosas al desenrollarlas de un rollo de película cuando se utilizan en una máquina de envoltura a alta velocidad, 2) que envejezcan durante un período de tiempo y que el aditivo migre a la superficie de la película (es decir, exude) durante el período de envejecimiento, 3) que contaminen el equipo de procedimiento, y 4) que den lugar a adherencia de dos lados cuando se desea adherencia de un solo lado. Además, dichos aditivos pueden producir problemas de manipulación indebidos cuando están en forma líquida y gotean en exceso en los equipos de procedimiento.

Las películas multicapa también pueden incorporar altos niveles de elastómeros de etileno/alfa-olefina para lograr un mayor nivel de pegajosidad o adherencia; sin embargo, los elastómeros de etileno/alfa-olefina pueden hacer que las películas multicapa sean muy costosas. Además, las películas pueden ser difíciles de procesar al usar técnicas de película soplada cuando los elastómeros de etileno/alfa-olefina se usan a niveles altos (por ejemplo, más del 90 % en peso en una capa adherente) debido a su pegajosidad.

El documento de patente US 2011/311792 A1 y el documento de patente WO 2004/031049 A1 dan a conocer películas multicapa que comprenden capas adherentes y separables.

En consecuencia, se pueden desear películas multicapa alternativas que tengan propiedades mejoradas, tales como alta adherencia, a la vez que sean rentables y/o relativamente fáciles de fabricar utilizando técnicas de película soplada.

Compendio

En las realizaciones de la presente memoria se describen películas multicapa. Las películas multicapa tienen una capa adherente y una capa antiadherente, de acuerdo con la presente reivindicación 1.

La capa adherente comprende (i) un elastómero de etileno/alfa-olefina que tiene una densidad en el intervalo de 0,855 a 0,890 gramos/cm³ y un índice de fluidez en masa fundida (I_2) en el intervalo de 0,1 a 30 gramos/10 minutos; y (ii) un polímero de polietileno seleccionado de polietileno de densidad ultra baja, un polietileno de muy baja densidad, o combinaciones de los mismos, en donde el polímero de polietileno tiene una densidad en el intervalo de 0,885 a 0,915 gramos/cm³, un índice de fluidez en masa fundida (I_2) en el intervalo de 0,1 a 30 gramos/10 minutos, y una fracción de purga superior al 20 por ciento, según lo determinado por el método de ensayo de Fraccionamiento por elución y cristalización (CEF, por sus siglas en inglés). La capa antiadherente comprende una composición de polietileno que comprende el producto de reacción de etileno y, opcionalmente, uno o más comonomeros de alfa olefina, en donde la composición de polietileno se caracteriza por las siguientes propiedades: (a) un índice de fluidez en masa fundida, I_2 , de 0,1 a 2 g/10 min, (b) una densidad de 0,910 a 0,930 g/cc (g/cm³) (c) una relación de índices de fluidez en masa fundida, I_{10}/I_2 , de 6,0 a 7,5, y (d) una distribución de peso molecular, (Mw/Mn) de 2,5 a 3,9.

También se describen en realizaciones en la presente memoria métodos para producir películas multicapa. Los métodos comprenden coextruir una composición de capa adherente con una composición de capa antiadherente en una extrusora para formar un tubo que tiene una capa adherente y una capa antiadherente, y enfriar el tubo para formar una película multicapa. Las composiciones de capa adherente comprenden (i) un elastómero de etileno/alfa-olefina que tiene una densidad en el intervalo de 0,855 a 0,890 gramos/cm³ y un índice de fluidez en masa fundida (I_2) en el intervalo de 0,1 a 30 gramos/10 minutos; y (ii) un polímero de polietileno seleccionado de polietileno de densidad ultra baja, un polietileno de muy baja densidad, o combinaciones de los mismos, en donde el polímero de polietileno tiene una densidad en el intervalo de 0,885 a 0,915 gramos/cm³, un índice de fluidez en masa fundida (I_2) en el intervalo de 0,1 a 30 gramos/10 minutos, y una fracción de purga superior al 20 por ciento, según lo determinado por el método de ensayo de Fraccionamiento por elución y cristalización (CEF). La composición de la capa antiadherente comprende una composición de polietileno que comprende el producto de reacción de etileno y, opcionalmente, uno o más comonomeros de alfa olefina, en donde la composición de polietileno se caracteriza por las siguientes propiedades:

(a) un índice de fluidez en masa fundida, I_2 , de 0,1 a 2 g/10 min, (b) una densidad de 0,910 a 0,930 g/cc (g/cm³), (c)

una relación de los índices de fluidez en masa fundida, I_{10}/I_2 , de 6,0 a 7,5, y (d) una distribución de peso molecular, (Mw/Mn) de 2,5 a 3,9.

5 Las características y ventajas adicionales de las realizaciones se expondrán en la siguiente descripción detallada, y en parte serán fácilmente evidentes para los expertos en la técnica a partir de esa descripción o serán reconocibles al llevar a la práctica las realizaciones descritas en la presente memoria, que incluye la siguiente descripción detallada, las reivindicaciones, así como el dibujo anexo.

10 Ha de entenderse que tanto la descripción anterior como la siguiente describen diversas realizaciones y están destinadas a proporcionar una visión general o un marco para comprender la naturaleza y el carácter del objeto de estudio reivindicado. El dibujo anexo se incluye para proporcionar una comprensión adicional de las diversas realizaciones, y se incorpora y constituye una parte de esta memoria descriptiva. El dibujo ilustra las diversas realizaciones descritas en la presente memoria, y junto con la descripción sirve para explicar los principios y las operaciones del objeto de estudio reivindicado.

Breve descripción de los dibujos

15 La Figura 1 representa gráficamente la fuerza de adherencia para varias películas de la invención de acuerdo con una o más realizaciones descritas en la presente memoria en comparación con varias películas comparativas.

Descripción detallada

20 Ahora se hará referencia con detalle a realizaciones de películas multicapa y materiales utilizados para hacer estas películas. Las películas multicapa se pueden usar en aplicaciones de estiramiento y adherencia. Sin embargo, se observa que esto es simplemente una implementación ilustrativa de las realizaciones descritas en la presente memoria. Las realizaciones son aplicables a otras tecnologías que son susceptibles a problemas similares a los anteriormente analizados. Por ejemplo, las películas multicapa descritas en la presente memoria se pueden usar como películas de protección de superficies, películas agrícolas, tal como envoltura de ensilaje, o en otras aplicaciones de envasado flexible, tales como películas retráctiles, bolsas de transporte de alta resistencia, revestimientos, sacos, 25 bolsas verticales, bolsas de detergente, bolsitas, etc., todas las cuales están dentro del alcance de las presentes realizaciones.

30 En las realizaciones descritas en la presente memoria, las películas multicapa comprenden una capa adherente y una capa antiadherente. Opcionalmente, se pueden colocar una o más capas centrales entre la capa adherente y la capa antiadherente. La capa adherente es una capa externa de la película multicapa que tiene un nivel suficiente de pegajosidad adhesiva de manera que la capa adherente de la película multicapa puede formar una unión resellable cuando se pone en contacto con una superficie, tal como la superficie de un artículo o la superficie de la capa antiadherente. La capa antiadherente es una capa externa de la película multicapa que presenta baja adherencia a la capa adherente. La capa antiadherente puede permitir que se produzca la separación entre la interfase de la capa de adherente/capa antiadherente en un rollo, de modo que la película multicapa se pueda desenrollar de una bobina sin fuerza excesiva o sin desgarramiento de la película.

35 El espesor de las capas adherentes y antiadherentes puede variar en un amplio intervalo. En algunas realizaciones, la capa adherente puede tener un espesor que es del 5 al 50 por ciento del espesor total de la película, del 5 al 30 por ciento del espesor total de la película, o incluso del 10 al 30 por ciento del espesor total de la película. La capa antiadherente puede tener un espesor que es del 5 al 50 por ciento del espesor total de la película, del 5 al 30 por ciento del espesor total de la película, o incluso del 10 al 30 por ciento del espesor total de la película. En algunas 40 realizaciones, donde están presentes una o más capas centrales, la una o más capas centrales pueden tener un espesor que es del 0 al 90 por ciento del espesor total de la película, del 10 al 90 por ciento del espesor total de la película, del 20 al 90 por ciento del espesor total de la película, del 30 al 90 por ciento del espesor total de la película, del 40 al 90 por ciento del espesor total de la película, o del 40 al 80 por ciento del espesor total de la película. La relación de los espesores entre una capa adherente, una capa antiadherente, y cualquier capa central opcional puede ser cualquier relación que proporcione propiedades deseables como adherencia, antiadherencia, y similares. En 45 algunas realizaciones, una película multicapa puede tener un espesor de capa adherente, un espesor de capa central y un espesor de capa antiadherente en una relación en el intervalo de 1:8:1 a 3:4:3.

Capa adherente

50 La capa adherente comprende un elastómero de etileno/alfa-olefina y un polímero de polietileno seleccionado de polietileno de densidad ultra baja, un polietileno de densidad muy baja, o combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, la capa adherente comprende un elastómero de etileno/alfa-olefina y un polietileno de densidad ultra baja. En otras realizaciones, la capa adherente comprende un elastómero de etileno/alfa-olefina y un polietileno de muy baja densidad. En realizaciones adicionales, la capa adherente comprende un elastómero de etileno/alfa-olefina, un polietileno de densidad ultra baja y un polietileno de muy baja densidad.

55 En las realizaciones descritas en la presente memoria, los elastómeros de etileno/alfa-olefina pueden comprender más del 50 %, en peso, de las unidades derivadas de etileno. Todos los valores y subintervalos individuales de más del 50 %, en peso, se incluyen y se describen en la presente memoria. Por ejemplo, el elastómero de etileno/alfa-olefina

5 puede comprender al menos 60 %, al menos 70 %, al menos 80 %, al menos 90 %, al menos 92 %, al menos 95 %, al menos 97 %, al menos 98 %, al menos 99 %, al menos 99,5 %, de más del 50 % al 99 %, de más del 50 % al 97 %, de más del 50 % al 94 %, de más del 50 % al 90 %, del 70 % al 99,5 %, del 70 % al 99 %, del 70 % al 97 %, del 70 % al 94 %, del 80 % al 99,5 %, del 80 % al 99 %, del 80 % al 97 %, del 80 % al 94 %, del 80 % al 90 %, del 85 % al 99,5 %, del 85 % al 99 %, del 85 % al 97 %, del 88 % al 99,9 %, del 88 % al 99,7 %, del 88 % al 99,5 %, del 88 % al 99 %, del 88 % al 98 %, del 88 % al 97 %, del 88 % al 95 %, del 88 % al 94 %, del 90 % al 99,9 %, del 90 % al 99,5 %, del 90 % al 99 %, del 90 % al 97 %, del 90 % al 95 %, del 93 % al 99,9 %, del 93 % al 99,5 %, del 93 % al 99 %, o del 93 % al 97 %, en peso, de las unidades derivadas de etileno. El elastómero de etileno/alfa-olefina puede comprender menos del 50 % en peso, de unidades derivadas de uno o más comonómeros de alfa-olefina. Todos los valores y subintervalos individuales de menos del 50 % en peso, se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria. Por ejemplo, el elastómero de etileno/alfa-olefina puede comprender menos del 45 %, menos del 40 %, menos del 35 %, menos del 30 %, menos del 25 %, menos del 20 %, menos del 18 %, menos del 15 %, menos del 12 %, menos del 10 %, menos del 8 %, menos del 5 %, menos del 4 %, menos del 3 %, del 0,2 al 15 %, del 0,2 al 12 %, del 0,2 al 10 %, del 0,2 al 8 %, del 0,2 al 5 %, del 0,2 al 3 %, del 0,2 al 2 %, del 0,5 al 12 %, del 0,5 al 10 %, del 0,5 al 8 %, del 0,5 al 5 %, del 0,5 al 3 %, del 0,5 al 2,5 %, del 1 al 10 %, del 1 al 8 %, del 1 al 5 %, del 1 al 3 %, del 2 al 10 %, del 2 al 8 %, del 2 al 5 %, del 3,5 al 12 %, del 3,5 al 10 %, del 3,5 al 8 %, 3 del 3,5 al 7 %, o del 4 al 12 %, del 4 al 10 %, del 4 al 8 %, o del 4 al 7 %, en peso, de unidades derivadas de uno o más comonómeros de alfa-olefina. El contenido de comonómero se puede medir usando cualquier técnica adecuada, tal como técnicas basadas en espectroscopía de resonancia magnética nuclear ("RMN" por sus siglas en inglés) y, por ejemplo, mediante análisis de RMN 13C como se describe en la patente de EE.UU. 7.498.282.

10 Los comonómeros de alfa-olefina adecuados incluyen los que contienen de 3 a 20 átomos de carbono (C3-C20). Por ejemplo, la alfa-olefina puede ser una alfa-olefina C4-C20, una alfa-olefina C4-C12, una alfa-olefina C3-C10, una alfa-olefina C3-C8, una alfa-olefina C4-C8, o una alfa-olefina C6-C8. En algunas realizaciones, la alfa-olefina se selecciona del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno y 1-deceno. En otras realizaciones, la alfa-olefina se selecciona del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. En realizaciones adicionales, la alfa-olefina se selecciona del grupo que consiste en 1-hexeno y 1-octeno.

15 Los ejemplos de elastómeros de etileno/alfa-olefina para usar en una capa adherente están disponibles comercialmente con los nombres comerciales AFFINITY™ de Dow Chemical Company, ENGAGE™ de Dow Chemical Company, INFUSE™ de Dow Chemical Company, EXACT de ExxonMobil Chemical, y TAFMER™ de Mitsui Chemicals, Inc. Los elastómeros de etileno/alfa-olefina adecuados se describen adicionalmente en la patente de EE.UU. n° 5.272.236 (Lai et al.), patente de EE.UU. 6.486.284 (Karande et al.), y la patente de EE.UU. n° 6.100.341 (Friedman).

20 Los elastómeros de etileno/alfa-olefina se pueden producir usando catalizadores de sitio único. Los métodos para producir polímeros olefínicos usando catalizadores de sitio único se describen en la patente de EE.UU. n° 5.272.236 (Lai et al.) y en la patente de EE.UU. n° 6.486.284 (Karande et al.).

25 Los sistemas catalíticos de sitio único pueden incluir catalizadores metaloceno y catalizadores post-metaloceno. En los ejemplos de realizaciones, el elastómero de etileno/alfa-olefina se puede producir mediante un catalizador metaloceno o un catalizador post-metaloceno.

30 En algunas realizaciones, el elastómero de etileno/alfa-olefina puede incluir uno o más copolímeros de bloque de olefina. Los copolímeros de bloque de olefina son polímeros que comprenden dos o más regiones o segmentos químicamente distintos (denominados "bloques") que se pueden unir de manera lineal, es decir, un polímero que comprende unidades químicamente diferenciadas, que se unen de extremo a extremo con respecto a la funcionalidad etilénica polimerizada, en lugar de unirse de manera pendiente o injertada. Los bloques pueden diferir en la cantidad o tipo de comonómero incorporado, densidad, cantidad de cristalinidad, tamaño de cristalito atribuible a un polímero de dicha composición, tipo o grado de tacticidad (isotáctica o sindiotáctica), regio-regularidad o regio-irregularidad, cantidad de ramificación (incluyendo ramificación de cadena larga o hiperramificación), homogeneidad o cualquier otra propiedad química o física. Los copolímeros de bloque de olefina adecuados se describen adicionalmente en la patente de EE.UU. n° 7.608.668.

35 En las realizaciones descritas en la presente memoria, los elastómeros de etileno/alfa-olefina tienen una densidad en el intervalo de 0,855 a 0,890 gramos/cc (gramos/cm³).

40 Todos los valores individuales y subintervalos de 0,855 g/cc a 0,890 g/cc se incluyen y se describen en la presente memoria. Por ejemplo, en algunas realizaciones, los elastómeros de etileno/alfa-olefina pueden tener una densidad de 0,860 g/cc a 0,890 g/cc. En otras realizaciones, los elastómeros de etileno/alfa-olefina pueden tener una densidad de 0,865 g/cc a 0,890 g/cc. La densidad se mide de acuerdo con la norma ASTM D-792.

45 En las realizaciones descritas en la presente memoria, los elastómeros de etileno/alfa-olefina tienen un índice de fluidez en masa fundida (I₂) en el intervalo de 0,1 a 30 gramos/10 minutos. Todos los valores y subintervalos individuales de 0,1 a 30 gramos/10 minutos se incluyen y se describen en la presente memoria. Por ejemplo, en algunas realizaciones, los elastómeros de etileno/alfa-olefina pueden tener un índice de fluidez en masa fundida (I₂)

5 en el intervalo de 0,1 a 20 gramos/10 minutos. En otras realizaciones, los elastómeros de etileno/alfa-olefina pueden tener un índice de fluidez en masa fundida (I_2) en el intervalo de 0,1 a 15 gramos/10 minutos. En realizaciones adicionales, los elastómeros de etileno/alfa-olefina pueden tener un índice de fluidez en masa fundida (I_2) en el intervalo de 0,1 a 10 gramos/10 minutos. El índice de fluidez en masa fundida (I_2) se mide de acuerdo con la norma ASTM D-1238, procedimiento B (condición 190 °C/2,16 kg).

10 El elastómero de etileno/alfa-olefina se puede incorporar en una formulación de capa adherente en una cantidad basada en una variedad de factores, tales como cantidades de otros polímeros (por ejemplo, el ULDPE o polietileno de densidad ultra baja y el VLDPE o polietileno de muy baja densidad), pegajosidad/adherencia deseada; coste; estabilidad de la pegajosidad durante las condiciones de fabricación, transporte, almacenamiento y/o uso. En algunas realizaciones, el elastómero de etileno/alfa-olefina está presente en la capa adherente en una cantidad en el intervalo del 10 al 90 por ciento en peso de la capa adherente, en el intervalo del 15 al 90 por ciento en peso de la capa adherente, en el intervalo del 30 al 90 por ciento en peso de la capa adherente, o incluso en el intervalo del 40 al 85 por ciento en peso de la capa adherente. Obviamente, todos los valores individuales y subintervalos del 10 al 90 por ciento en peso de la capa adherente se incluyen y se describen en la presente memoria.

15 La capa adherente también comprende un polímero de polietileno seleccionado de ULDPE, VLDPE, y combinaciones de los mismos. El ULDPE y/o el VLDPE se pueden incorporar en las formulaciones de la capa adherente en una cantidad basada en una variedad de factores, como las cantidades de otros ingredientes (p. ej., elastómero de etileno/alfa-olefina) presentes en la capa adherente, propiedades deseadas de pegajosidad/adherencia en la película; coste; estabilidad de la pegajosidad durante las condiciones de fabricación, transporte, almacenamiento y/o uso. En algunas realizaciones, el ULDPE y/o el VLDPE están presentes en la capa adherente en una cantidad en el intervalo del 10 al 90 por ciento en peso de la capa adherente, en el intervalo del 20 al 85 por ciento en peso de la capa adherente, en el intervalo del 30 al 70 por ciento en peso de la capa adherente, o incluso en el intervalo del 35 al 70 por ciento en peso de la capa adherente.

25 El ULDPE o el VLDPE comprenden, en forma polimerizada, un porcentaje en peso mayoritario de unidades derivadas de etileno, basado en el peso total del ULDPE o del VLDPE. El ULDPE o el VLDPE pueden ser un interpolímero de etileno y al menos un comonomero etilénicamente insaturado. En algunas realizaciones, el comonomero es una alfa-olefina C3-C20. En otras realizaciones, el comonomero es una alfa-olefina C3-C8. En realizaciones adicionales, la alfa-olefina C3-C8 se selecciona de propileno, 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno. En realizaciones adicionales, el ULDPE o el VLDPE puede ser un copolímero de etileno/propileno, copolímero de etileno/buteno, copolímero de etileno/hexeno o copolímero de etileno/octeno.

30 El ULDPE o el VLDPE se pueden preparar usando técnicas de catalizador Ziegler-Natta para proporcionar un nivel deseado de fracción de purga. Los catalizadores Ziegler-Natta se describen en los documentos de patente de EE.UU. publicados 2008/0038571 (Klitzmiller et al.) y 2008/0176981 (Biscoglio et al.).

35 En algunas realizaciones, el ULDPE o el VLDPE catalizados por Ziegler-Natta incluyen un copolímero de etileno y del 3,5 al 10,5 por ciento en moles de al menos un comonomero seleccionado del grupo que consiste en α -olefinas C₃-C₂₀, dienos y cicloalquenos. El "ULDPE" y el "VLDPE" se pueden usar indistintamente. Véase, por ejemplo, el documento de patente de EE.UU. publicado 2008/0038571 (Klitzmiller et al.)

40 En algunas realizaciones, el VLDPE se refiere a los ULDPE o los VLDPE producidos mediante técnicas de reacción en fase gaseosa y el ULDPE se refiere a los ULDPE o los VLDPE producidos mediante técnicas de reacción en fase líquida (disolución).

Los ULDPE adecuados incluyen ATTANE™ 4404 disponible de The Dow Chemical Company. Los VLDPE adecuados incluyen DFDB-9042 NT VLDPE, disponible de The Dow Chemical Company.

45 En las realizaciones descritas en la presente memoria, el polímero de polietileno tiene una densidad de 0,885 a 0,915 g/cc (g/cm^3). Todos los valores individuales y subintervalos de 0,885 a 0,915 g/cc se incluyen y se describen en la presente memoria. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el polímero de polietileno tiene una densidad de 0,885 a 0,910 g/cc. En otras realizaciones, el polímero de polietileno tiene una densidad de 0,890 a 0,915 g/cc. En realizaciones adicionales, el polímero de polietileno tiene una densidad de 0,890 a 0,912 g/cc. En todavía otras realizaciones, el polímero de polietileno tiene una densidad de 0,895 a 0,905 g/cc. En todavía otras realizaciones, el polímero de polietileno tiene una densidad de 0,899 a 0,905 g/cc. La densidad se mide de acuerdo con la norma ASTM D-792.

50 En las realizaciones descritas en la presente memoria, el polímero de polietileno tiene un índice de fluidez en masa fundida (I_2) en el intervalo de 0,1 a 30 gramos/minuto. Todos los valores y subintervalos individuales de 0,1 a 30 gramos/minuto se incluyen y se describen en la presente memoria. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el polímero de polietileno tiene un índice de fluidez en masa fundida (I_2) en el intervalo de 0,1 a 25 g/10 minutos. En otras realizaciones, el polímero de polietileno tiene un índice de fluidez en masa fundida (I_2) en el intervalo de 0,1 a 20 g/10 minutos. En realizaciones adicionales, el polímero de polietileno tiene un índice de fluidez en masa fundida (I_2) en el intervalo de 0,1 a 15 g/10 minutos. En todavía otras realizaciones, el polímero de polietileno tiene un índice de fluidez en masa fundida (I_2) en el intervalo de 0,1 a 10 g/10 minutos. En todavía otras realizaciones, el polímero de polietileno tiene un índice de fluidez en masa fundida (I_2) en el intervalo de 0,5 a 10 gramos/minuto. El índice de fluidez en masa

fundida (I₂) se mide de acuerdo con la norma ASTM D-1238, Procedimiento B (condición 190 °C/2,16 kg).

En las realizaciones descritas en la presente memoria, el polímero de polietileno puede tener una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 3,0 a 6,0. La distribución del peso molecular se puede describir como la relación entre el peso molecular medio en peso (Mw) y el peso molecular medio en número (Mn) (es decir, Mw/Mn), y se puede medir mediante técnicas de cromatografía de permeación de gel.

En las realizaciones descritas en la presente memoria, el polímero de polietileno tiene una fracción de purga de más del 20 por ciento según se determina mediante el método de ensayo de Fraccionamiento por elución y cristalización (CEF). La fracción de purga se puede referir cualitativamente a copolímeros de poliolefina ramificados (p. ej., altamente ramificados) y no cristalizables que se pueden generar durante un procedimiento de polimerización a través de un catalizador Ziegler-Natta (catalizador "ZN") y convertirse en parte del producto final de polietileno. Sin limitarse a la teoría, se cree que un polímero de polietileno que tiene una fracción de purga de al menos 20 % en peso según lo determinado por el método de ensayo CEF se puede mezclar con elastómero de etileno/alfa-olefina para proporcionar una capa adherente con propiedades de adherencia deseables. En algunas realizaciones, el polímero de polietileno tiene una fracción de purga superior al 22 por ciento, o superior al 25 por ciento. En otras realizaciones, el polímero de polietileno puede tener una fracción de purga inferior al 45 por ciento, o inferior al 40 por ciento. Obviamente, ha de entenderse que se pueden utilizar polímeros de polietileno que tengan mayores cantidades de fracción de purga.

Sin limitarse a la teoría, se cree que la combinación de (i) un elastómero de etileno/alfa-olefina y (ii) un polímero de polietileno que tiene una fracción de purga superior al 20 por ciento, puede proporcionar una adherencia similar o mejorada en la capa adherente en comparación con una capa adherente que tiene un mayor nivel de elastómero de PE (polietileno) y ningún polímero de polietileno que tenga una fracción de purga superior al 20 por ciento. Específicamente, se cree que los elastómeros de etileno/alfa-olefina pueden proporcionar a la capa adherente una superficie lisa (es decir, mejor conformabilidad de la superficie) mientras que el polímero de polietileno con una fracción de purga superior al 20 por ciento puede habilitar un mecanismo de difusión por la interfase del polímero para formar enmarañamientos dentro de la matriz del polímero. La reducción de la cantidad de elastómero de PE en una capa adherente para proporcionar las propiedades de adherencia deseadas puede ser ventajosa ya que el elastómero de PE puede ser relativamente costoso y/o puede ser difícil de procesar con técnicas de película soplada cuando se usa a concentraciones relativamente altas (por ejemplo, de más del 90 % por peso de una capa) debido a su pegajosidad. Además, la capa adherente puede tener las propiedades adherentes deseadas sin incluir poliisobutileno (PIB) (es decir, exenta de PIB). Eliminar la necesidad de aditivos PIB puede ser ventajoso ya que los aditivos a veces se someten a un período de envejecimiento prolongado dando lugar a que migre el aditivo a la superficie de la película (es decir, eflorescencia). Además, los aditivos pueden estar en forma líquida y, por lo tanto, gotear en un grado excesivo del equipo de procedimiento. Asimismo, los aditivos pueden contaminar el equipo de procedimiento y/o producir adherencia de dos lados donde no se desea.

El polímero de polietileno (el ULDPE y/o el VLDPE) se puede incorporar en la capa adherente a un nivel suficiente para permitir que una menor cantidad de elastómero de etileno/alfa-olefina esté presente en la capa adherente, al tiempo que proporciona las propiedades adherentes deseadas. Esto puede ser ventajoso ya que los elastómeros de etileno/alfa-olefina pueden ser relativamente más costosos que el polímero de polietileno (ULDPE y/o VLDPE). Además, el elastómero de etileno/alfa-olefina puede ser difícil de procesar usando técnicas de película soplada, particularmente, cuando el elastómero de etileno/alfa-olefina está presente en concentraciones relativamente altas (por ejemplo, más del 90 % en peso) en la capa adherente debido a su pegajosidad. En algunas realizaciones, la capa adherente puede comprender del 30 % en peso al 70 % en peso del polímero de polietileno (ULDPE y/o VLDPE) y del 70 % en peso al 30 % en peso del elastómero de etileno/alfa-olefina.

Opcionalmente, la capa adherente puede incluir uno o más aditivos y/o polímeros adicionales. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la capa adherente puede incluir opcionalmente polietileno de baja densidad (LDPE) y/o polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) según se desee. El polietileno de baja densidad puede tener una densidad en el intervalo de 0,915 a 0,935 gramos/cm³ y un índice de fluidez en masa fundida en el intervalo de 0,1 a 30 gramos/10 minutos. El polietileno lineal de baja densidad puede tener una densidad en el intervalo de 0,912 a 0,940 gramos/cm³ y un índice de fluidez en masa fundida en el intervalo de 0,5 a 30 gramos/10 minutos. La capa adherente puede incluir LDPE en una cantidad del 0 al 30 por ciento en peso de la capa adherente. La capa adherente puede incluir LLDPE en una cantidad del 0 al 30 por ciento en peso de la capa adherente. En algunas realizaciones, la capa adherente puede incluir LDPE en una cantidad del 0 al 30 por ciento en peso de la capa adherente y LLDPE en una cantidad del 0 a 30 por ciento en peso de la capa adherente.

El elastómero de etileno/alfa-olefina se puede mezclar en seco con el polímero de polietileno para formar una mezcla de capa adherente. Se pueden encontrar métodos para mezclar resinas en seco en la patente de EE.UU. n° 3.318.538 (Needham). El elastómero de etileno/alfa-olefina también se puede mezclar por fusión con el polímero de polietileno para formar una mezcla de capa adherente. Se pueden encontrar métodos para mezclar en masa fundida resinas en la patente de EE.UU. n° 6.111.019 (Arjunan et al.).

La mezcla de la capa adherente se puede usar en un procedimiento de extrusión para formar una capa adherente mediante, por ejemplo, técnicas de película soplada.

Capa antiadherente

La capa antiadherente comprende una composición de polietileno que comprende el producto de reacción de etileno y, opcionalmente, uno o más comonómeros de alfa olefina. La composición de polietileno comprende más del 50 % en peso de las unidades derivadas de etileno y menos del 30 % en peso de las unidades derivadas de uno o más comonómeros de alfa-olefina. En algunas realizaciones, la composición de polietileno comprende una cantidad (a) mayor que o igual a 55 %, por ejemplo, mayor que o igual a 60 %, mayor que o igual a 65 %, mayor que o igual a 70 %, mayor que o igual a 75 %, mayor que o igual a 80 %, mayor que o igual a 85 %, mayor que o igual a 90 %, mayor que o igual a 92 %, mayor que o igual a 95 %, mayor que o igual a 97 %, mayor que o igual a 98 %, mayor que o igual a 99 %, mayor que o igual a 99,5 %, mayor que 50 % a 99 %, mayor que 50 % a 97 %, mayor que 50 % a 94 %, mayor que 50 % a 90 %, de 70 % a 99,5 %, de 70 % a 99 %, de 70 % a 97 %, de 70 % a 94 %, de 80 % a 99,5 %, de 80 % a 99 %, de 80 % a 97 %, de 80 % a 94 %, de 80 % a 90 %, de 85 % a 99,5 %, de 85 % a 99 %, de 85 % a 97 %, de 88 % a 99,9 %, de 88 % a 99,7 %, de 88 % a 99,5 %, de 88 % a 99 %, de 88 % a 98 %, de 88 % a 97 %, de 88 % a 95 %, de 88 % a 94 %, de 90 % a 99,9 %, de 90 % a 99,5 %, de 90 % a 99 %, de 90 % a 97 %, de 90 % a 95 %, de 93 % a 99,9 %, de 93 % a 99,5 %, de 93 % a 99 %, o de 93 % a 97 %, en peso, de las unidades derivadas de etileno; y (b) opcionalmente, menor que 30 por ciento, por ejemplo, menor que 25 por ciento, o menor que 20 por ciento, menor que 18 %, menor que 15 %, menor que 12 %, menor que 10 %, menor que 8 %, menor que 5 %, menor que 4 %, menor que 3 %, menor que 2 %, menor que 1 %, de 0,1 a 20 %, de 0,1 a 15 %, de 0,1 a 12 %, de 0,1 a 10 %, de 0,1 a 8 %, de 0,1 a 5 %, de 0,1 a 3 %, de 0,1 a 2 %, de 0,5 a 12 %, de 0,5 a 10 %, de 0,5 a 8 %, de 0,5 a 5 %, de 0,5 a 3 %, de 0,5 a 2,5 %, de 1 a 10 %, de 1 a 8 %, de 1 a 5 %, de 1 a 3 %, de 2 a 10 %, de 2 a 8 %, de 2 a 5 %, de 3,5 a 12 %, de 3,5 a 10 %, de 3,5 a 8 %, de 3,5 % a 7 %, o de 4 a 12 %, de 4 a 10 %, de 4 a 8 %, o de 4 a 7 %, en peso, de unidades derivadas de uno o más comonómeros de a-olefina. El contenido de comonómero se puede medir usando cualquier técnica adecuada, tal como técnicas basadas en espectroscopía de resonancia magnética nuclear ("RMN") y, por ejemplo, mediante análisis de RMN 13C como se describe en la patente de EE.UU. n° 7.498.282.

Los comonómeros adecuados pueden incluir comonómeros de alfa-olefina, que no tienen típicamente más de 20 átomos de carbono. La una o más alfa-olefinas se pueden seleccionar del grupo que consiste en monómeros acetilénicamente insaturados C3-C20 y diolefinas C4-C18. Los expertos en la técnica entenderán que los monómeros seleccionados son deseablemente los que no destruyen los catalizadores Ziegler-Natta convencionales. Por ejemplo, los comonómeros de alfa-olefina pueden tener de 3 a 10 átomos de carbono, o de 3 a 8 átomos de carbono. Los ejemplos de comonómeros de alfa-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 alfa-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-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. En algunas realizaciones, la composición de polietileno comprende más del 0 % en peso y menos del 30 % en peso de unidades derivadas de uno o más de comonómeros de octeno, hexeno o buteno.

En algunas realizaciones, la composición de polietileno de la capa antiadherente se forma en presencia de una composición catalítica que comprende un procatalizador multimetálico mediante polimerización en disolución. El procatalizador multimetálico utilizado en la producción del producto de reacción es al menos trimetálico, pero también puede incluir más de tres metales de transición y, por lo tanto, en una realización puede definirse más completamente como multimetálico. Estos tres, o más, metales de transición se seleccionan antes de la producción del catalizador. En una realización particular, el catalizador multimetálico comprende titanio como un elemento.

Las composiciones catalíticas se pueden preparar comenzando primero con la preparación de un soporte basado en haluro de magnesio acondicionado. La preparación de un soporte basado en haluro de magnesio condicionado comienza con la selección de un compuesto de organomagnesio o un complejo que incluye un compuesto de organomagnesio. Dicho compuesto o complejo es deseablemente soluble en un diluyente hidrocarbonado inerte. Las concentraciones de componentes son preferiblemente de modo que cuando el haluro activo, tal como un haluro metálico o no metálico, y el complejo de magnesio se combinan, la suspensión resultante es de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 0,25 en moles (moles/litro) con respecto al magnesio. Los ejemplos de diluyentes orgánicos inertes adecuados incluyen los gases licuados de etano, propano, isobutano, n-butano, n-hexano, los diversos hexanos isoméricos, isooctano, mezclas parafínicas de alcanos que tienen de 5 a 10 átomos de carbono, ciclohexano, metilciclopentano, dimetilciclohexano, dodecano, disolventes industriales compuestos por hidrocarburos saturados o aromáticos tales como queroseno, naftas, y combinaciones de los mismos, especialmente cuando están exentos de cualquier compuesto olefínico y otras impurezas, y especialmente los que tienen puntos de ebullición en el intervalo de aproximadamente -50 °C a aproximadamente 200 °C. También se incluyen como diluyentes inertes adecuados etilbenceno, cumeno, decalina y combinaciones de los mismos.

Los compuestos y complejos de organomagnesio adecuados pueden incluir, por ejemplo, alquilos y arilos C2-C8 de magnesio, alcóxidos y arilóxidos de magnesio, alcóxidos de magnesio carboxilados y arilóxidos de magnesio carboxilados. Las fuentes preferidas de restos de magnesio pueden incluir los alquilos de magnesio C2-C8 y los alcóxidos de C1-C4. Dicho compuesto o complejo de organomagnesio se puede hacer reaccionar con una fuente de haluro metálico o no metálico, tal como un cloruro, bromuro, yoduro, o fluoruro, con el fin de producir un compuesto de haluro de magnesio en condiciones adecuadas. Dichas condiciones pueden incluir una temperatura que varía de -25 °C a 100 °C, alternativamente, de 0 °C a 50 °C; un tiempo que varía de 1 a 12 horas, alternativamente, de 4 a 6 horas; o ambos. El resultado es un soporte basado en haluro de magnesio.

El soporte de haluro de magnesio se hace reaccionar luego con un compuesto acondicionador seleccionado que contiene un elemento seleccionado del grupo que consiste en boro, aluminio, galio, indio y telurio, en condiciones adecuadas para formar un soporte de haluro de magnesio acondicionado. Este compuesto y el soporte de haluro de magnesio se ponen en contacto en condiciones suficientes para dar como resultado un soporte de haluro de magnesio acondicionado. Dichas condiciones pueden incluir una temperatura que varía de 0 °C a 50 °C, o alternativamente, de 25 °C a 35 °C; un tiempo que varía de 4 a 24 horas, o alternativamente, de 6 a 12 horas; o ambos. El compuesto acondicionado tiene una constitución de relación en moles que es específica y que se cree que es una característica importante para garantizar el rendimiento deseable del catalizador. Específicamente, el procatalizador presenta deseablemente una relación en moles de magnesio con respecto al compuesto acondicionador que varía de 3:1 a 6:1. Sin limitarse a ninguna teoría sobre el mecanismo, se sugiere que este envejecimiento sirva para facilitar o mejorar la adsorción de metales adicionales sobre el soporte.

Una vez que el soporte acondicionado está preparado y envejecido adecuadamente, se pone en contacto con un compuesto de titanio que se puede añadir individualmente o como una mezcla con el "segundo metal". En ciertas realizaciones preferidas, se pueden seleccionar haluros o alcóxidos de titanio, o combinaciones de los mismos. Las condiciones pueden incluir una temperatura dentro del intervalo de 0 °C a 50 °C, alternativamente de 25 °C a 35 °C; un tiempo de 3 horas a 24 horas, alternativamente de 6 horas a 12 horas; o ambos. El resultado de esta etapa es la adsorción de al menos una porción del compuesto de titanio sobre el soporte de haluro de magnesio acondicionado.

Finalmente, uno o dos metales adicionales, denominados en la presente memoria "el segundo metal" y "el tercer metal" por conveniencia, también se adsorberán sobre el soporte basado en magnesio. El "segundo metal" y el "tercer metal" se seleccionan independientemente de circonio (Zr), hafnio (Hf), vanadio (V), niobio (Nb), tantalio (Ta), cromo (Cr), molibdeno (Mo), y wolframio (W). Estos metales se pueden incorporar en cualquiera de una variedad de formas conocidas por los expertos en la técnica, pero generalmente el contacto entre el soporte de haluro basado en magnesio acondicionado que incluye titanio y el segundo y tercer metales seleccionados, por ejemplo, en fase líquida tal como un disolvente hidrocarbonado apropiado, será adecuado para garantizar la deposición de los metales adicionales para formar lo que ahora se denomina el "procatalizador", que es un procatalizador multimetalico.

El procatalizador multimetalico tiene una constitución de relación en moles que es específica y que se cree que es una característica importante para garantizar las propiedades deseables del polímero que se pueden atribuir al catalizador producido a partir del procatalizador. Específicamente, el procatalizador presenta deseablemente una relación en moles del magnesio con respecto a una combinación del titanio y el segundo y tercer metales que varía de 30:1 a 5:1; bajo condiciones suficientes para formar un procatalizador multimetalico. Por lo tanto, la relación en moles global de magnesio a titanio varía de 8:1 a 80:1.

Una vez que se ha formado el procatalizador, se puede usar para formar un catalizador final combinándolo con un cocatalizador que consiste en al menos un compuesto organometalico tal como un alquilo o haloalquilo de aluminio, un haluro de alquilaluminio, un reactivo de Grignard, un hidruro de aluminio de metal alcalino, un borohidruro de metal alcalino, un hidruro de metal alcalino, un hidruro de metal alcalinotérreo, o similares. La formación del catalizador final a partir de la reacción del procatalizador y el cocatalizador organometalico se puede llevar a cabo *in situ*, o justo antes de ingresar al reactor de polimerización. Por lo tanto, la combinación del cocatalizador y el procatalizador se puede llevar a cabo en una amplia variedad de condiciones. Dichas condiciones pueden incluir, por ejemplo, ponerlos en contacto bajo una atmósfera inerte como nitrógeno, argón u otro gas inerte a temperaturas en el intervalo de 0 °C a 250 °C, preferiblemente de 15 °C a 200 °C. En la preparación del producto de reacción catalítica, no es necesario separar los componentes solubles en hidrocarburos de los componentes insolubles en hidrocarburos. El tiempo de contacto entre el procatalizador y el cocatalizador puede variar convenientemente, por ejemplo, de 0 a 240 segundos, preferiblemente de 5 a 120 segundos. Se pueden emplear varias combinaciones de estas condiciones.

En las realizaciones descritas en la presente memoria, la composición de polietileno puede tener un catalizador de metal residual en una cantidad mayor que o igual a 1 parte en peso combinado de al menos tres residuos metálicos por un millón de partes de polímero de polietileno, en donde los al menos tres residuos metálicos se seleccionan de grupo que consiste en titanio, circonio, hafnio, vanadio, niobio, tántalo, cromo, molibdeno, wolframio, y combinaciones de los mismos, y en donde cada uno de los al menos tres residuos metálicos está presente en una cantidad mayor que o igual a 0,2 ppm, por ejemplo, en el intervalo de 0,2 a 5 ppm. Todos los valores y subintervalos individuales mayores que o iguales a 0,2 ppm se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, la composición de polietileno puede comprender además una cantidad mayor que o igual a 2 partes en peso combinado de al menos tres residuos metálicos restantes del catalizador de polimerización multimetalico por un millón de partes de la composición de polietileno.

En algunas realizaciones, la composición de polietileno comprende al menos 0,75 ppm de V (vanadio). Todos los valores y subintervalos individuales de al menos 0,75 ppm de V se incluyen y se describen en la presente memoria; por ejemplo, el límite inferior del V en la composición de polietileno puede ser de 0,75, 1, 1,1, 1,2, 1,3 o 1,4 ppm hasta un límite superior del V en la composición de polietileno que puede ser de 5, 4, 3, 2, 1,9, 1,8, 1,7, 1,6, 1,5 o 1 ppm. La concentración residual de metal de catalizador de vanadio para la composición de polietileno se puede medir usando el método de activación de neutrones para metales que se describe más adelante.

En algunas realizaciones, la composición de polietileno comprende al menos 0,3 ppm de Zr (circonio). Todos los

valores individuales y subintervalos de al menos 0,3 ppm de Zr se incluyen y describen en la presente memoria; por ejemplo, el límite inferior del Zr en la composición de polietileno puede ser de 0,3, 0,4, 0,5, 0,6 o 0,7 ppm. En otra realización más, el límite superior del Zr en la composición de polietileno puede ser de 5, 4, 3, 2, 1, 0,9, 0,8 o 0,7 ppm. La concentración residual de metal de catalizador de circonio para la composición de polietileno se puede medir usando el Método de activación de neutrones para metales que se describe más adelante.

En las realizaciones descritas en la presente memoria, la composición de polietileno tiene una densidad de 0,910 g/cc a 0,930 g/cc (g/cm^3). Todos los valores individuales y subintervalos de al menos 0,910 g/cc a 0,930 g/cc se incluyen y se describen en la presente memoria. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el polietileno tiene una densidad de 0,910 a 0,927 g/cc, de 0,910 a 0,925 g/cc, de 0,915 a 0,930 g/cc, de 0,915 a 0,925 g/cc, o de 0,916 a 0,922 g/cc. La densidad se mide de acuerdo con la norma ASTM D-792.

En las realizaciones descritas en la presente memoria, la composición de polietileno tiene un índice de fluidez en masa fundida, I_2 , de 0,1 g/10 min a 2,0 g/10 min. Todos los valores y subintervalos individuales de al menos 0,1 g/10 min a 2,0 g/10 min se incluyen y se describen en la presente memoria. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la composición de polietileno puede tener un índice de fluidez en masa fundida, I_2 , de 0,1 g/10 min a 1,8 g/10 min, de 0,1 g/10 min a 1,6 g/10 min, o de 0,1 g/10 min a 1,5 g/10 min. En otras realizaciones, la composición de polietileno puede tener un índice de fluidez en masa fundida, I_2 , de 0,4 g/10 min a 2,0 g/10 min, de 0,4 g/10 min a 1,8 g/10 min, o de 0,4 g/10 min a 1,5 g/10 min. En realizaciones adicionales, la composición de polietileno puede tener un índice de fluidez en masa fundida, I_2 , de 0,5 g/10 min a 1,5 g/10 min, de 0,5 g/10 min a 1,0 g/10 min, o de 0,7 g/10 min a 1,0 g/10 min. El índice de fluidez en masa fundida, I_2 , se mide de acuerdo con la norma ASTM D-1238, Procedimiento B (condición 190 °C, y 2,16 kg).

En las realizaciones descritas en la presente memoria, la composición de polietileno tiene una relación de índices de fluidez en masa fundida, I_{10}/I_2 , de 6,0 a menos de 7,6. Por ejemplo, la composición de polietileno puede tener una relación de índices de fluidez en masa fundida, I_{10}/I_2 , de 6,0, 6,2, 6,3, 6,4 o 6,5. El índice de fluidez en masa fundida, I_{10} , se mide de acuerdo con la norma ASTM D-1238, Procedimiento B (condición 190 °C, y 10,0 kg).

En las realizaciones descritas en la presente memoria, la composición de polietileno tiene una distribución de peso molecular (M_w/M_n) de 2,5 a 4,0. Todos los valores y subintervalos individuales de 2,5 a 4,0 se incluyen y describen en la presente memoria. Por ejemplo, la composición de polietileno puede tener una relación M_w/M_n desde un límite inferior de 2,5, 2,6, 2,7, o 2,8 hasta un límite superior de 4,0, 3,9, 3,8, o 3,7. En algunas realizaciones, la composición de polietileno puede tener una relación M_w/M_n de 2,7 a 3,9, de 2,8 a 3,9, o de 2,8 a 3,7. En otras realizaciones, la composición de polietileno puede tener una relación M_w/M_n de 3,0 a 4,0, de 3,1 a 3,9, de 3,2 a 3,9, de 3,3 a 3,8, o de 3,4 a 3,7. La distribución del peso molecular se puede describir como la relación entre el peso molecular medio en peso (M_w) y el peso molecular medio en número (M_n) (es decir, M_w/M_n), y se puede medir mediante técnicas de cromatografía de permeación de gel.

En las realizaciones descritas en la presente memoria, la composición de polietileno puede tener un peso molecular promedio en número, M_n (g/mol), de 30.000 a 50.000 g/mol. Todos los valores individuales y subintervalos de 30.000 a 50.000 g/mol se incluyen y se describen en la presente memoria. Por ejemplo, la composición de polietileno puede tener un M_n de 30.000 a 45.000 g/mol, de 30.000 a 40.000 g/mol, de 32.000 a 38.000 g/mol, de 34.000 a 37.000 g/mol, o de 35.000 a 36.000 g/mol.

En las realizaciones descritas en la presente memoria, la composición de polietileno puede tener un peso molecular medio en peso, M_w (g/mol), de 110.000 a 140.000 g/mol. Todos los valores y subintervalos individuales de 110.000 a 140.000 g/mol se incluyen y se describen en la presente memoria. Por ejemplo, la composición de polietileno puede tener un M_w de 115.000 a 135.000 g/mol, de 117.000 a 133.000 g/mol, o de 119.000 a 131.000 g/mol.

En las realizaciones descritas en la presente memoria, la composición de polietileno puede tener un peso molecular medio z, M_z (g/mol), de 300.000 a 425.000 g/mol. Todos los valores y subintervalos individuales de 300.000 a 425.000 g/mol se incluyen y se describen en la presente memoria. Por ejemplo, la composición de polietileno puede tener un M_z de 325.000 a 425.000 g/mol, de 330.000 a 425.000 g/mol, o de 360.000 a 411.000 g/mol.

En las realizaciones descritas en la presente memoria, la composición de polietileno puede tener una resistencia de la masa fundida de 2 a 7 cN a 190 °C. Todos los valores individuales y subintervalos de 2 a 7 cN se incluyen y se describen en la presente memoria. Por ejemplo, la composición de polietileno puede tener una resistencia de la masa fundida de 2,5 a 6 cN, de 2,75 a 5,5 cN, o de 2,5 a 5,5 cN a 190 °C.

En las realizaciones descritas en la presente memoria, la composición de polietileno puede tener un % en peso de Zona 1 o una fracción de purga, según lo determinado por CEF, del 3 % al 6 %. Todos los valores y subintervalos individuales del 3 % al 6 % se incluyen y describen en la presente memoria. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la composición de polietileno puede tener un % en peso de Zona 1 o una fracción de purga, según lo determinado por CEF, del 3,3 % al 5,5 %, o del 3,6 % al 5,0 %. Los detalles del método CEF se describen más adelante.

En las realizaciones descritas en la presente memoria, la composición de polietileno puede tener una fracción de copolímero, según lo determinado por CEF, del 60 % al 80 %. Todos los valores y subintervalos individuales del 60 % al 80 % se incluyen y se describen en la presente memoria. Por ejemplo, la composición de polietileno puede tener

una fracción de copolímero, según lo determinado por CEF, del 65 % al 80 %, del 65 % al 75 %, del 68 % al 76 %, o del 68 % al 72 %.

5 En las realizaciones descritas en la presente memoria, la composición de polietileno puede tener una fracción de alta densidad, según lo determinado por CEF, del 15 % al 30 %. Todos los valores y subintervalos individuales del 15 % al 30 % se incluyen y describen en la presente memoria. Por ejemplo, la composición de polietileno puede tener una fracción de alta densidad, según lo determinado por CEF, del 17 % al 29 %, o del 18 % al 28 %.

10 En las realizaciones descritas en la presente memoria, la composición de polietileno puede tener una relación de viscosidad (viscosidad a 0,1 rad/s / viscosidad a 100 rad/s, ambas medidas a 190 °C) de 3 a 6. Todos los valores individuales y subintervalos de 3 a 6 se incluyen y describen en la presente memoria. Por ejemplo, la composición de polietileno puede tener una relación de viscosidad de 4 a 6, o de 4,5 a 5,5.

En las realizaciones descritas en la presente memoria, la composición de polietileno puede tener una tan delta a 0,1 rad/s medido a 190 °C de 5 a 25. Todos los valores y subintervalos individuales de 5 a 25 se incluyen y describen en la presente memoria. Por ejemplo, la composición de polietileno puede tener una tan delta a 0,1 rad/s medido a 190 °C de 5 a 20, de 5 a 15, o de 10 a 13.

15 En realizaciones descritas en la presente memoria, la composición de polietileno puede tener un índice de amplitud de distribución de comonomero (CDBI por sus siglas en inglés), de menos del 60 %. Todos los valores individuales y subintervalos de menos del 60 % se incluyen y describen en la presente memoria. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la composición de polietileno puede tener un CDBI de menos del 58 %, 55 %, 53 %, 51 %, 50,5 %, o 50,0 %. En otras realizaciones, el CDBI puede ser del 30 % al 60 %, del 35 % al 50 %, o del 40 % al 48 %.

20 El CDBI se puede definir como el porcentaje en peso de las moléculas de polímero que tienen un contenido de comonomero dentro del 50 por ciento de la mediana de contenido total de comonomero en moles. El CDBI del polietileno lineal, que no contiene un comonomero, se define por ser del 100 %. El CDBI de un copolímero se calcula fácilmente a partir de los resultados obtenidos del fraccionamiento por elución y cristalización ("CEF") como se describe más adelante. A menos que se indique lo contrario, las expresiones tales como "contenido de comonomero",
25 "contenido medio de comonomero" y similares se refieren al contenido de comonomero en masa de la mezcla, componente de mezcla, o fracción de interpolímero indicada sobre una base en moles.

30 En las realizaciones descritas en la presente memoria, la composición de polietileno se caracteriza por una o más de las siguientes propiedades: índice de fluidez en masa fundida (I_2), relación de índices de fluidez en masa fundida (I_{10}/I_2), densidad, Mw/Mn, y se puede caracterizar además por el CDBI, como se ha descrito previamente en la presente memoria.

35 En realizaciones de la presente memoria, la capa antiadherente comprende del 20 % en peso al 80 % en peso de la composición de polietileno. Todos los valores y subintervalos individuales del 20 % en peso al 80 % en peso se incluyen y se describen en la presente memoria. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la capa antiadherente comprende del 25 % en peso al 70 % en peso, del 30 % en peso al 65 % en peso, o del 30 % en peso al 60 % en peso de la capa antiadherente, de la composición de polietileno.

40 En las realizaciones descritas en la presente memoria, la capa antiadherente puede comprender además uno o más de polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polipropileno y/o etileno y acetato de vinilo (EVA). En algunas realizaciones, la capa antiadherente puede comprender además un LDPE. En otras realizaciones, la capa antiadherente puede comprender además un LDPE presente en una cantidad que varía del 1 % en peso al 100 % en peso, del 20 % en peso al 80 % en peso, del 20 % en peso al 70 % en peso, del 30 % en peso al 70 % en peso, o del 40 % en peso a 70 % en peso de la capa antiadherente. Asimismo, en algunas realizaciones, la capa antiadherente puede comprender además un LLDPE. En otras realizaciones, la capa antiadherente puede comprender además un LLDPE en una cantidad que varía del 1 % en peso al 100 % en peso, del 1 % en peso al 50 % en peso, del 1 % en peso al 25 % en peso, del 5 % en peso al 25 % en peso, o del 5 % en peso al 20 % en peso
45 de la capa antiadherente. El LDPE puede tener una densidad en el intervalo de 0,915 a 0,935 gramos/cm³ y un índice de fluidez en masa fundida en el intervalo de 0,1 a 30 gramos/10 minutos. El LLDPE puede tener una densidad en el intervalo de 0,912 a 0,940 gramos/cm³ y un índice de fluidez en masa fundida en el intervalo de 0,5 a 30 gramos/10 minutos.

Capa central

50 Opcionalmente, una película multicapa descrita en la presente memoria puede incluir una o más capas centrales situadas entre la capa adherente y la capa antiadherente. En algunas realizaciones, la película multicapa comprende una capa central posicionada entre la capa adherente y la capa antiadherente. En otras realizaciones, la película multicapa comprende una única capa central situada entre y que contacta al menos con una parte de la capa adherente y la capa antiadherente.

55 La capa central puede incluir uno o más de LLDPE, LDPE, elastómero de etileno/alfa-olefina, elastómero de polipropileno y/o etileno y acetato de vinilo (EVA). En algunas realizaciones, la capa central comprende LLDPE en una cantidad del 0 al 100 por ciento, del 25 al 100 por ciento, del 30 al 100 por ciento, del 40 al 100 por ciento, del 50 al

100 por ciento, del 60 al 100 por ciento, del 65 al 100 por ciento, del 70 al 100 por ciento, del 75 al 100 por ciento en peso de la capa central. En otras realizaciones, la capa central comprende LLDPE y uno o más de elastómero de etileno/alfa-olefina, elastómero de polipropileno, o etileno y acetato de vinilo. El uno o más de elastómero de etileno/alfa-olefina, elastómero de polipropileno, o etileno y acetato de vinilo pueden estar presentes en cantidades que varían del 1 al 30 por ciento, del 1 al 25 por ciento, del 1 al 20 por ciento, o del 1 al 15 por ciento en peso de la capa central. En realizaciones adicionales, la capa central puede comprender LLDPE y LDPE. El LDPE puede estar presente en cantidades que varían del 1 al 50 por ciento, del 1 al 35 por ciento, del 1 al 25 por ciento, o del 1 al 20 por ciento en peso de la capa central. Los ejemplos de LLDPE para usar en la capa central de una película multicapa están disponible comercialmente con los nombres comerciales ELITE™, TUFLIN™, y DOWLEX™ de Dow Chemical Company.

Las películas multicapa descritas en la presente memoria se pueden fabricar mediante una variedad de técnicas, tales como técnicas de película soplada. Los métodos para fabricar películas sopladas multicapa se describen en la patente de EE.UU. n° 6.521.338 (Maka).

Por ejemplo, en algunas realizaciones, se puede fabricar una película soplada multicapa coextruyendo una composición de capa adherente con la composición de capa antiadherente (y, opcionalmente, una composición de capa central) en una extrusora para formar un tubo que tiene una capa adherente y una capa antiadherente y enfriar el tubo para formar una película estirable soplada multicapa.

En las realizaciones descritas en la presente memoria, las películas multicapa pueden presentar una fuerza de adherencia de acuerdo con la siguiente ecuación:

Fuerza de adherencia (g) = (0,97 x % en peso de composición de polietileno en la capa antiadherente) + 204

Las realizaciones de las películas multicapa se describirán ahora con más detalle en los siguientes ejemplos ilustrativos.

Métodos de ensayo

Densidad

La densidad se mide de acuerdo con el la norma ASTM D-792.

Índice de fluidez en masa fundida

El índice de fluidez en masa fundida (I_2) se mide de acuerdo con la norma ASTM D-1238, Procedimiento B (condición 190 °C/2,16 kg). El índice de fluidez en masa fundida (I_{10}) se mide de acuerdo con la norma ASTM D-1238, Procedimiento B (condición 190 °C/10,0 kg).

30 Cromatografía de permeación de gel (GPC)

El sistema cromatográfico consistió en un cromatógrafo GPC de alta temperatura PolymerChar GPC-IR (Valencia, España) provisto de un detector interno de IR5. El compartimento del horno del muestreador automático se ajustó a 160 °C y el compartimento de la columna se ajustó a 150 °C. Las columnas utilizadas fueron 3 columnas de lecho mixto lineal Agilent "Mixed B" de 30 cm y 10 μm (micrómetros) y una precolumna de 10 μm. El disolvente cromatográfico utilizado fue 1,2,4 triclorobenceno y contenía 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). La fuente de disolvente fue nitrógeno borboteado. El volumen de inyección utilizado fue de 200 microlitros y el caudal fue de 1,0 mililitros/minuto.

La calibración del conjunto de columnas GPC se realizó con 21 patrones de poliestireno de distribución de peso molecular estrecha con pesos moleculares que variaron de 580 a 8.400.000 y se dispusieron en 6 mezclas "cóctel" con al menos una década de separación entre los pesos moleculares individuales. Los patrones se adquirieron en Agilent Technologies. Los patrones de poliestireno se prepararon a 0,025 gramos en 50 mililitros de disolvente para pesos moleculares mayores que, o iguales a, 1.000.000, y a 0,05 gramos en 50 mililitros de disolvente para pesos moleculares menores que 1.000.000. Los patrones de poliestireno se disolvieron a 80 °C con agitación suave durante 30 minutos. Los pesos moleculares de los picos de los patrones de poliestireno se convirtieron en pesos moleculares de polietileno usando la Ecuación 1 (como se describe en Williams y Ward, *J. Polym. Sci., Polym. Let.*, 6, 621 (1968)):

$$M_{\text{polietileno}} = A \times (M_{\text{poliestireno}})^B \quad (\text{EQ1})$$

en la que M es el peso molecular, A tiene un valor de 0,4315 y B es igual a 1,0.

Se usó un polinomio de quinto orden para ajustar los respectivos puntos de calibración equivalente de polietileno. Se realizó un pequeño ajuste a A (de aproximadamente 0,415 a 0,44) para corregir la resolución de la columna y los efectos de la ampliación de banda de manera que el patrón NIST NBS 1475 se obtenga a 52.000 Mw.

El recuento total de placas del conjunto de columnas GPC se realizó con Eicosano (preparado a 0,04 g en 50 mililitros

de TCB y disuelto durante 20 minutos con agitación suave). El recuento de placas (Ecuación 2) y la simetría (Ecuación 3) se midieron en una inyección de 200 microlitros de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$\text{Recuento de placas} = 5,54 * \left(\frac{RV_{\text{Pico Max}}}{\text{Anchura de pico a } 1/2 \text{ altura}} \right)^2 \quad (\text{EQ2})$$

5 en la que RV es el volumen de retención en mililitros, el ancho del pico está en mililitros, el pico máximo es la altura máxima del pico y 1/2 altura es 1/2 altura del máximo pico.

$$\text{Simetría} = \frac{(\text{Pico Trasero } RV_{\text{un décimo de altura}} - RV_{\text{Pico max}})}{(RV_{\text{Pico max}} - \text{Pico Frontal } RV_{\text{un décimo de altura}})} \quad (\text{EQ3})$$

10 en la que RV es el volumen de retención en mililitros y la anchura del pico está en mililitros, Pico max es la posición máxima del pico, un décimo de altura es 1/10 de la altura del máximo del pico, el pico trasero se refiere a la cola del pico en los volúmenes de retención posteriores al máximo del pico, y pico frontal se refiere a la parte delantera del pico en volúmenes de retención anteriores al máximo del pico. El recuento de placas para el sistema cromatográfico debe ser mayor que 24.000 y la simetría debe estar entre 0,98 y 1,22.

15 Las muestras se prepararon de manera semiautomática con el programa informático "Instrument Control" de PolymerChar, en donde las muestras tuvieron un peso específico de 2 mg/ml y el disolvente (que contenía 200 ppm de BHT) se añadió a un vial con tapón septado previamente purgado con nitrógeno, a través del inyector automático de alta temperatura de PolymerChar. Las muestras se disolvieron durante 2 horas a 160 °C con agitación a "baja velocidad".

20 Los cálculos de Mn, Mw, y Mz se basaron en resultados de GPC utilizando el detector IR5 interno (canal de medición) del cromatógrafo GPC-IR de PolymerChar de acuerdo con las ecuaciones 4 a 6, utilizando el programa informático GPCOne™ de PolymerChar, el cromatograma IR sustraído de la línea base en cada punto de recopilación de datos igualmente espaciado (i), y el peso molecular equivalente de polietileno obtenido de la curva de calibración con patrones de distribución estrecha para el punto (i) de la Ecuación 1.

$$M_n = \frac{\sum_i IR_i}{\sum_i \left(\frac{IR_i}{M_{\text{polietileno}_i}} \right)} \quad (\text{EQ4})$$

$$M_w = \frac{\sum_i (IR_i * M_{\text{polietileno}_i})}{\sum_i IR_i} \quad (\text{EQ5})$$

$$M_z = \frac{\sum_i (IR_i * M_{\text{polietileno}_i}^2)}{\sum_i (IR_i * M_{\text{polietileno}_i})} \quad (\text{EQ6})$$

25 Con el fin de controlar las desviaciones a lo largo del tiempo, se introdujo un marcador de caudal (decano) en cada muestra a través de una microbomba controlada con el sistema GPC-IR de PolymerChar. Este marcador de caudal se utilizó para corregir linealmente el caudal de cada muestra mediante la alineación del respectivo pico de decano dentro de la muestra con respecto al pico de decano dentro de la curva de calibración con patrones de distribución estrecha. Por lo tanto, se supone que cualquier cambio en el tiempo del pico del marcador de decano está relacionado

5 con un cambio lineal tanto en el caudal como en la pendiente cromatográfica. Para facilitar la mayor precisión de una medición de RV del pico del marcador de caudal, se utiliza una rutina de ajuste de mínimos cuadrados para ajustar el pico del cromatograma de concentración del marcador de caudal a una ecuación cuadrática. La primera derivada de la ecuación cuadrática se utiliza para resolver la verdadera posición del pico. Después de calibrar el sistema en función de un pico del marcador de caudal, el caudal real (como una medida de la pendiente de calibración) se calcula como la Ecuación 7. El procesamiento del pico del marcador de caudal se realizó a través del programa informático GPCOne™ de PolymerChar.

$$Caudal_{real} = Caudal_{nominal} \times \frac{Marcador\ de\ caudal_{calibración}}{Marcador\ de\ caudal_{observado}} \quad (EQ7)$$

Método de activación por neutrones para metales

10 Se prepararon dos conjuntos de muestras duplicadas transfiriendo aproximadamente 3,5 gramos de los gránulos a viales de polietileno de 2 dram que se limpiaron previamente. Se prepararon patrones para cada metal sometido a ensayo a partir de sus disoluciones patrones trazables a NIST (Certificación de pureza de SPEX) en viales de polietileno de 2 dram. Se diluyeron utilizando agua pura milli-Q hasta 6 ml y los viales se sellaron con calor. Se analizaron las muestras y los patrones para estos elementos, utilizando un reactor nuclear TRIGA Mark I. Las reacciones y condiciones experimentales utilizadas para estos elementos se resumen más adelante en la tabla. Se transfirieron las muestras a viales no irradiados antes de realizar la espectroscopia gamma. Se calcularon las concentraciones elementales utilizando el programa informático CANBERRA y la técnica comparativa habitual. La Tabla 1 proporciona parámetros de medición para la determinación de metales.

15

Tabla 1: Reacciones y condiciones experimentales utilizadas para elementos durante la activación por neutrones.

Elementos	Reacción nuclear	Isótopo	Media Vida	Energía de reactor
Al	$^{27}\text{Al}(n, \gamma)^{28}\text{Al}$	^{28}Al	2,24 m	250 kW
Cl	$^{37}\text{Cl}(n, \gamma)^{38}\text{Cl}$	^{38}Cl	37,2 m	250 kW
Cr	$^{50}\text{Cr}(n, \gamma)^{51}\text{Cr}$	^{51}Cr	27,7 d	250 kW
Hf	$^{180}\text{Hf}(n, \gamma)^{181}\text{Hf}$	^{181}Hf	42,4 d	250 kW
Mg	$^{26}\text{Mg}(n, \gamma)^{27}\text{Mg}$	^{27}Mg	9,46 m	250 kW
Mo	$^{98}\text{Mo}(n, \gamma)^{99}\text{Mo}$	^{99}Mo	66,0 h	250 kW
Nb	$^{93}\text{Nb}(n, \gamma)^{94m}\text{Nb}$	^{94m}Nb	6,26 m	250 kW
Ta	$^{181}\text{Ta}(n, \gamma)^{182}\text{Ta}$	^{182}Ta	114,4 d	250 kW
Ti	$^{50}\text{Ti}(n, \gamma)^{51}\text{Ti}$	^{51}Ti	5,76 m	250 kW
W	$^{186}\text{W}(n, \gamma)^{187}\text{W}$	^{187}W	23,7 h	250 kW
V	$^{51}\text{V}(n, \gamma)^{52}\text{V}$	^{52}V	3,75 m	250 kW
Zr	$^{96}\text{Zr}(n, \gamma)^{97}\text{Zr}$	^{97}Zr	16,91 h	250 kW

20

Tabla 1 (continuación)

Elementos	Tiempo de irradiación	Tiempo de espera	Tiempo de conteo	Energía gamma, KeV
Al	2 m	4 m	4,5 min	1.778,5
Cl	2 m	4 m	4,5 min	1.642,5, 2.166,5
Cr	90 m	5 h	1,6 h	320
Hf	90 m	5 h	1,6 h	133, 482
Mg	2 m	4 m	4,5 min	843, 1.014
Mo	90 m	5 h	1,6 h	181, 739,7, 141
Nb	2 m	4 m	4,5 min	871
Ta	90 m	5 h	1,6 h	1.121, 1.222
Ti	2 m	4 m	4,5 min	320
W	90 m	5 h	1,6 h	135, 481
V	2 m	4 m	4,5 min	1.434
Zr	90 m	5 h	1,6 h	743,4

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Se utilizó la calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés) para medir el comportamiento de fusión y cristalización de un polímero en un amplio intervalo de temperaturas. Se utilizó, por ejemplo, un calorímetro diferencial de barrido Q1000 de TA Instruments, provisto de un RCS (sistema de enfriamiento refrigerado) y un sistema automático de recogida de muestras para realizar este análisis. Durante el ensayo, se utilizó un flujo de gas de purga de nitrógeno de 50 ml/min. Se prensó cada muestra en masa fundida formando una película delgada a aproximadamente 175 °C; a continuación, se enfrió la muestra fundida hasta temperatura ambiente (aprox. 25 °C). Se conformó la muestra de película prensando una muestra de "0,1 a 0,2 gramos" a 175 °C a 10,3 MPa (1.500 psi), y 30 segundos, para conformar una película de 2,54 a 5,08 µm ("0,1 a 0,2 mil) de espesor". Se extrajo una muestra de 3-10 mg, 6 mm de diámetro del polímero enfriado, se pesó, se colocó en una cazoleta de aluminio ligero (cada uno de 50 mg) y se cerró por presión. Luego, se realizó el análisis para determinar sus propiedades térmicas.

El comportamiento térmico de la muestra se determinó subiendo y bajando la temperatura de la muestra para crear un perfil de flujo de calor frente a temperatura. Primero, se calentó la muestra rápidamente hasta 180 °C, y se mantuvo isotérmica durante cinco minutos, con el fin de eliminar su historial térmico. A continuación, se enfrió la muestra hasta -40 °C, a una velocidad de enfriamiento de 10 °C/minuto, y se mantuvo isotérmica a -40 °C durante cinco minutos. Después, se calentó la muestra hasta 150 °C (esta es la rampa "segunda de calentamiento") a una velocidad de calentamiento de 10 °C/minuto. Se registraron las curvas de enfriamiento y segundo calentamiento. Se analizó la curva de enfriamiento fijando los extremos de la línea de base desde el comienzo de la cristalización hasta -20 °C. Se analizó la curva de calor fijando los extremos de la línea de base desde -20°C hasta el final de la fusión. Los valores determinados fueron la temperatura pico de fusión (T_m), la temperatura pico de cristalización (T_c), el calor de fusión (H_f) (en Julios por gramo), y el % de cristalinidad calculado para muestras de polietileno utilizando la ecuación: % de cristalinidad = $((H_f)/(292 \text{ J/g})) \times 100$. El calor de fusión (H_f) y la temperatura pico de fusión se reseñaron a partir de la segunda curva de calor. La temperatura pico de cristalización se determinó a partir de la curva de enfriamiento.

La T_{m1} es la temperatura pico de fusión más alta, y la T_{m2} es la segunda temperatura pico de fusión más alta y T_{m3} es la tercera temperatura pico de fusión más alta. La T_{c1} es la temperatura pico de cristalización más alta, la T_{c2} es la segunda temperatura pico de cristalización más alta, y la T_{c3} es la tercera temperatura pico de cristalización más alta.

Fuerza de la masa fundida

Se midió la resistencia de la masa fundida a 190 °C utilizando un dispositivo Goettfert Rheotens 71.97 (Goettfert Inc.; Rock Hill, SC), alimentado con masa fundida con un reómetro de capilares Goettfert Rheotester 2000 provisto de un ángulo de entrada plano (180 grados) de longitud de 30 mm y diámetro de 2,0 mm. Se introdujeron los gránulos (gránulos de 20 a 30 gramos) en el cilindro (longitud = 300 mm, diámetro = 12 mm), se comprimiron y se dejaron fundir durante 10 minutos antes de extruirlos a una velocidad constante de pistón de 0,265 mm/s, que corresponde a una velocidad de cizallamiento de la pared de 38,2 s⁻¹ en el diámetro dado de la boquilla. El extruido pasó a través de las ruedas de los Rheotens ubicados a 100 mm por debajo de la salida de la boquilla y fue arrastrado por las ruedas hacia abajo a una velocidad de aceleración de 2.4 mm/s².

Se registró la fuerza (en cN) ejercida sobre las ruedas en función de la velocidad de las ruedas (en mm/s). La resistencia de la masa fundida se representa como la fuerza de meseta (cN) antes de que se rompa el hilo.

Espectroscopía mecánica dinámica (DMS)

Las resinas se moldearon por compresión en placas circulares de "3 mm de espesor x 2,54 cm (1 pulgada)" a 77 °C (350 ° F), durante cinco minutos, bajo una presión de 10,3 MPa (1500 psi), en aire. La muestra se sacó de la prensa y se colocó en un mostrador para enfriar.

Se realizó un barrido de frecuencia a temperatura constante utilizando un "Sistema de Expansión Reométrica Avanzada (ARES)" de TA Instruments, provisto de placas paralelas de 25 mm (diámetro), bajo una purga de nitrógeno. La muestra se colocó sobre la placa, y se dejó fundir durante cinco minutos a 90 °C. Luego, se cerraron las placas a un espacio de "2 mm", se recortó la muestra (se extrajo la muestra adicional que se extendía más allá de la circunferencia de la placa de "25 mm de diámetro"), y después se inició la ensayo. El método tuvo un retraso adicional de cinco minutos incorporado, para permitir el equilibrio de la temperatura. Los experimentos se realizaron a 190 °C en un intervalo de frecuencia de 0,1 a 100 rad/s. La amplitud de deformación fue constante al 10 %. Se calculó la viscosidad compleja η^* , la $\tan(\delta)$ o tan delta, la viscosidad a 0,1 rad/s ($V_{0,1}$), la viscosidad a 100 rad/s (V_{100}) y la relación de viscosidad ($V_{0,1}/V_{100}$) de estos resultados.

Método de fraccionamiento por elución y cristalización (CEF)

La tecnología de fraccionamiento por elución y cristalización (CEF) se lleva a cabo de acuerdo con Monrabal et al, Macromol. Symp. 257, 71-79 (2007). El instrumento CEF está provisto de un detector IR-4 o IR-5 (tal como el comercializado por PolymerChar, España) y un detector de dispersión de luz de dos ángulos Modelo 2040 (tal como los comercializados por Precision Detectors). Se instala una columna de protección de 10 µm (micrómetros) de 50 mm x 4,6 mm (tal como la comercializada por PolymerLabs) antes del detector IR-4 o IR-5 en el horno del detector. Se

obtienen orto-diclorobenceno (ODCB, 99 % de calidad anhidra) y 2,5-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT) (tal como los comercializados por Sigma-Aldrich). También se obtiene gel de sílice 40 (tamaño de partícula de 0,2 ~ 0,5 mm) (tal como el comercializado por EMD Chemicals). El gel de sílice se seca en un horno de vacío a 160 °C durante al menos dos horas antes de su uso. El ODCB se purga con nitrógeno seco (N₂) durante una hora antes de su uso. El nitrógeno seco se obtiene haciendo pasar nitrógeno a < 0,62 MPa (90 psig) sobre CaCO₃ y tamices moleculares de 0,5 nm (5Å). El ODCB se seca además añadiendo cinco gramos de sílice seca a dos litros de ODCB o bombeando a través de una columna o columnas empaquetadas con sílice seca entre 0,1 ml/min a 1,0ml / min. Se añaden ochocientos miligramos de BHT a dos litros de ODCB si no se usa gas inerte tal como N₂ para purgar el vial de la muestra. El ODCB seco con o sin BHT se denomina en lo sucesivo "ODCB-m". Se prepara una disolución de muestra, usando el muestreador automático, disolviendo una muestra de polímero en ODCB-ma 4 mg/ml con 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/min de 110 °C a 30 °C, equilibrio térmico a 30 °C durante 5 minutos (incluido el tiempo de elución de la fracción soluble que se establece en 2 minutos), y elución a 3 °C/min de 30 °C a 140 °C. El caudal durante la cristalización es de 0,052 ml/min. El caudal durante la elución es de 0,50 ml/min. Los datos de la señal IR-4 o IR-5 se recopilan en un punto de datos/segundo.

La columna CEF se empaqueta con cuentas de vidrio a 125 µm ± 6 % (como las disponibles comercialmente con lavado ácido de MO-SCI Specialty Products) con tubos inoxidable de 0,318 cm (1/8 pulg.) de acuerdo con el documento de patente U.S. 8.372.931. El volumen de líquido interno de la columna CEF está entre 2,1 ml y 2,3 ml. La calibración de temperatura se realiza utilizando una mezcla de polietileno lineal material de referencia estándar NIST 1475a (1,0 mg/ml) y eicosano (2 mg/ml) en ODCB-m. La calibración consta de cuatro etapas: (1) calcular el volumen de retardo definido como la compensación de temperatura entre la temperatura de elución de pico medida de eicosano menos 30,00 °C; (2) sustraer la temperatura compensada de la temperatura de elución a partir de los datos brutos de temperatura de la CEF. Cabe señalar que esta temperatura compensada es en función de las condiciones experimentales, tales como la temperatura de elución, el caudal de elución, etc.; (3) crear una línea de calibración lineal transformando la temperatura de elución a través de un intervalo de 30,00°C y 140,00°C de manera que el polietileno lineal 1475a NIST tenga una temperatura pico a 101,00°C, y el eicosano tenga una temperatura pico de 30,00°C, (4) para la fracción soluble medida isotérmicamente a 30°C, la temperatura de elución se extrapola linealmente usando una velocidad de calentamiento en la elución de 3 °C/min. Se obtienen las temperaturas pico de elución dadas de manera que la curva de calibración del contenido de comonomero observada concuerde con la previamente dada en el documento de patente U.S. 8.372.931.

El cromatograma CEF se divide en tres zonas, el intervalo de temperatura de elución de cada zona se especifica en la Tabla 8. El % en peso de la zona de temperatura más baja se denomina generalmente % en peso de la Zona 1 o % en peso de la fracción de purga. El % en peso de la zona de temperatura intermedia se denomina generalmente % en peso de la Zona 2 o % en peso de la fracción de copolímero. El % en peso de la zona de temperatura más alta se denomina generalmente % en peso de la Zona 3 o % en peso de la fracción de alta densidad.

Índice de amplitud de distribución de comonomero (CDBI)

El CDBI se calcula utilizando la metodología descrita en el documento de patente WO/93/03093 a partir de los datos obtenidos de CEF. El CDBI se define como el porcentaje en peso de las moléculas de polímero que tienen un contenido de comonomero dentro del 50 por ciento de la mediana del contenido total de comonomero en moles. Representa una comparación de la distribución de comonomero en el polímero con respecto a la distribución de comonomero esperada para una distribución de Bernoullian.

El CEF se utiliza para medir la distribución de ramificación de cadena corta (SCBD) de la poliolefina. Se realiza una calibración de contenido de comonomero en moles CEF utilizando 24 materiales de referencia (por ejemplo, copolímero aleatorio de polietileno y octeno y copolímero de etileno y buteno) con una SCBD estrecha que tiene una fracción en moles de comonomero que varía de 0 a 0,108 y un Mw de 28.400 a 174.000 g/mol. Se obtiene la ln (fracción en moles de etileno), que es la ln (fracción en moles de comonomero), frente a 1/T (K), donde T es la temperatura de elución en Kelvin de cada material de referencia. La distribución de comonomero de los materiales de referencia se determina usando análisis de RMN 13C de acuerdo con las técnicas descritas, por ejemplo, en la patente de EE.UU. nº 5.292.845 (Kawasaki, et al.) y por J. C. Randall en Rev. Macromol. Chem Phys., C29, 201-317.

Adhrecia

El dispositivo de ensayo Lantech SHS puede medir la adherencia por estiramiento sobre palet (para determinar el rendimiento de la adherencia por estiramiento). El ensayo consiste en estirar la película al 200 % a una fuerza constante F2 de 3,63 kg (8 lbs) para 6 vueltas con la plataforma giratoria funcionando a una velocidad de 10 rpm. El final de la película se une luego a una celda de carga que mide la cantidad de fuerza, en gramos, necesaria para sacar la película del tambor.

Ejemplos

Capas adherente y central

Las resinas utilizadas en las capas adherente y central se muestran en la Tabla 2. Las resinas en la Tabla 2 están

disponibles de Dow Chemical Company.

Tabla 2: Resinas utilizadas en las capas adherente y central

Producto	Densidad (g/cm ³)	Índice de fluidez en masa fundida (MI o I2) (g/10 min)	Fracción de purga, según se determinó por CEF (% en peso)
<i>Resina para capa adherente</i>			
ULDPE MUESTRA 1	0,900	5,0	32
Elastómero de PE AFFINITY™ EG 8100G	0,870	1,0	No aplicable
<i>Resina para capa central</i>			
LLDPE DOWLEX™ 2045G	0,920	1,0	--

5 La capa central consta de 100 % en peso de LLDPE DOWLEX™ 2045G. La capa adherente consta de 65 % en peso de elastómero de PE AFFINITY™ EG 8100G y de 35 % en peso de ULDPE MUESTRA 1.

Preparación del catalizador Ziegler-Natta (Z-N) para producir el ULDPE Muestra 1

10 El catalizador Z-N se preparó de acuerdo con el siguiente procedimiento. La disolución de dicloruro de etilaluminio (EADC) (15 % en peso de EADC disuelto en Isopar E (disponible de ExxonMobil Chemical Co., Houston, Tex.)) se transfirió al recipiente agitado que contenía una suspensión de cloruro de magnesio (MgCl₂) (0,2 M en Isopar E) y se envejeció mientras se agitó durante 6 horas antes de su uso. El tetraisopropóxido de titanio (Ti(OiPr)₄) se transfirió al recipiente de suspensión de MgCl₂/EADC, seguido de al menos 8 horas de envejecimiento para obtener el procatalizador. La relación de MgCl₂:EADC:Ti (OiPr₄) en el procatalizador fue de 40:12,5:3.

La preparación de ULDPE muestra 1

15 Se utilizó un sistema de reactor de polimerización en disolución. Se inyectaron un disolvente hidrocarbonado y un monómero (etileno) en el reactor como un líquido. El comonómero (1-octeno) se mezcló con el disolvente líquido. Esta corriente de alimentación se enfrió hasta menos de 20 °C antes de la inyección en el sistema de reactor. El sistema de reactor se hizo funcionar a concentraciones de polímero superiores al 10 % en peso. El aumento de temperatura adiabático de la disolución explica la retirada de calor de las reacciones de polimerización.

20 El disolvente utilizado en el procedimiento en disolución de polietileno fue una fracción iso-parafínica de alta pureza de hidrocarburos C6-C8. Se purificó el 1-octeno de nueva aportación y se mezcló con la corriente de disolvente de reciclo (que contenía disolvente, etileno, 1-octeno, e hidrógeno). Después de mezclar con la corriente de reciclo, se purificó además la corriente líquida combinada antes de usar una bomba de alimentación a presión de 4,14 a 6,90 MPa (600-1.000 psig) para bombear el contenido al reactor. Se purificó el etileno fresco y se comprimió a una presión de 4,14 a 6,90 MPa (600-1.000 psig). Se controlaron por flujo el hidrógeno (un telógeno utilizado para reducir el peso molecular) y el etileno, en la corriente de disolvente de reciclo y se enfrió la corriente de alimentación total a la temperatura de alimentación apropiada, que podía ser < 40 °C. En el procedimiento se utilizó el catalizador Ziegler-Natta descrito anteriormente para catalizar las reacciones de polimerización. El reactor se hizo funcionar a presiones > 2,76 MPa (400 psig) y a temperaturas superiores a 70 °C. La conversión de etileno se mantuvo en el reactor controlando la velocidad de inyección del catalizador. El tiempo de residencia fue relativamente corto (menos de 30 minutos). La conversión de etileno por pase de reacción fue superior al 80 % en peso de etileno.

35 Al salir del reactor, se inyectaron agua y aditivos antioxidantes en la disolución de polímero. El agua hidrolizó el catalizador, terminando la reacción de polimerización. Algunos de los aditivos, tal como los antioxidantes, permanecieron con el polímero y funcionaron como estabilizantes para evitar la degradación del polímero. La disolución posterior al reactor se sobrecalentó desde la temperatura del reactor (> 70 °C) hasta 210-260 °C en preparación para una desvolatilización en dos etapas para recuperar el disolvente y los monómeros sin reaccionar. Los componentes volátiles residuales en el polímero fueron menos de 2.000 ppm en peso. La masa fundida de polímero se bombeó a una boquilla para cortar los gránulos bajo el agua.

Capa antiadherente

40 La capa antiadherente consiste en una mezcla de un polietileno de baja densidad (LDPE) y una composición de polietileno como se describe adicionalmente en la Tabla 12 más adelante. El polietileno de baja densidad tiene una densidad de 0,922 g/cc y un índice de fluidez en masa fundida, I₂, de 1,9 g/10 min, y se produce en un procedimiento de alta presión y exento de radicales (LDPE 5011, disponible de Dow Chemical Company, Midland, MI). Las composiciones de polietileno comparativas usadas en la capa antiadherente, las resinas de etileno/alfa-olefina y los detalles adicionales se muestran más adelante en la Tabla 3. EXCEED™ 1018 está disponible en ExxonMobil Corporation. DOWLEX™ 2045G, TUFLIN™ 7046 y ELITE™ 5100 están disponibles en The Dow Chemical Company.

Se prepararon las resinas de la invención (Inv. 1, Inv. 2, Inv. 3) y la resina comparativa E (polietileno comparativo) como se describe más adelante. Las resinas de la invención y comparativas se sometieron a ensayos de caracterización como se muestra más adelante en las tablas 5 a 10.

Tabla 3: Composiciones comparativas de polietileno utilizadas en la capa antiadherente

Etiqueta	Producto	Densidad esperada (g/cm ³)	MI esperado (g/10 min)
Comp. A	DOWLEX™ 2045G	0,920	1,0
Comp. B	ELITE™ 5100	0,920	0,85
Comp. C	EXCEED™ 1018	0,918	1,0
Comp. D	TUFLIN™ 7046	0,919	1,0
Comp. E	PE comp.	0,917	3,0

5

Se prepara un catalizador multimetal (Catalizador 1). El catalizador 1 se usa luego para preparar las composiciones de polietileno de la invención y la resina comparativa E en una polimerización en disolución.

Preparación del catalizador 1

10 A aproximadamente 6.718 kg de suspensión de MgCl₂ 0,20 M se añadieron 219 kg de disolución de EADC (15 % en peso en heptanos), seguido de agitación durante 8 horas. Después, se añadió una mezcla de TiCl₄/VOCl₃ (239 Kg y 155 Kg, respectivamente) al 6 %, seguido de 275 Kg de una disolución al 6 % de Zr(TMHD)₄ en Isopar E. Estas dos adiciones se realizaron secuencialmente dejando un intervalo de tiempo de 3 horas entre una y otra. La premezcla de catalizador resultante se envejeció con agitación durante 8 horas adicionales antes de su uso.

15 Cada uno de los catalizadores anteriormente preparados en la presente memoria se utiliza después para preparar composiciones de polietileno como se describe a continuación.

Producción de los ejemplos de composiciones de polietileno de la invención y comparativas

20 Se prepararon las resinas de la invención y la resina comparativa E de acuerdo con los siguientes procedimientos: Se prepara un copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado utilizando un sistema catalítico de múltiples constituyentes, como se ha descrito anteriormente en esta memoria, que es adecuado para (co)polimerizar etileno y uno o más a comonómeros de α -olefina, p. ej., 1-octeno o 1-hexeno, en un reactor de depósito adiabático agitado continuamente (CSTR por sus siglas en inglés), en condiciones de polimerización en fase de disolución. Más específicamente para este ejemplo, el reactor consiste en dos reactores adiabáticos unidos en serie, que funcionan en una condición de polimerización en fase de disolución. Todas las corrientes de alimentación se introducen en el primer reactor que es un CSTR adiabático mecánicamente agitado.

25 Las corrientes de alimentación al reactor de disolvente, p. ej., petrosol D, monómero de etileno, y comonómero de 1-octeno o 1-hexeno se purifican usando tamices moleculares antes de la introducción en el medio de reacción. El disolvente, el monómero de etileno, y el comonómero de 1-octeno o 1-hexeno se combinan en una sola corriente de alimentación antes de la introducción en el medio de reacción y se controla la temperatura. El hidrógeno también se añade a la corriente de alimentación única combinada antes de la introducción en el medio de reacción.

30 El sistema catalítico se alimenta al medio de reacción por separado de la corriente de alimentación única. La premezcla de catalizador se combina en línea con el reactor con una corriente diluida de trietilaluminio, TEA. Se controla el flujo de TEA para lograr una relación en moles especificada de Al a Ti con la premezcla de catalizador. Se controla la premezcla de catalizador por flujo para vigilar el alcance de la reacción en el medio de reacción.

35 Se controlan la temperatura del primer reactor y la conversión general de etileno, ajustando el flujo de premezcla de catalizador y el flujo total de disolvente introducido en el medio de reacción. El índice de fluidez en masa fundida de la totalidad del polímero, se controla ajustando la alimentación de hidrógeno al medio de reacción. La densidad de la totalidad del polímero se controla ajustando la alimentación del comonómero al medio de reacción. Los valores para los parámetros medidos están presentes en la Tabla de resultados 4.

40 Después de abandonar el medio de reacción, se detiene la reacción mediante la adición y reacción del catalizador activo con un fluido especialmente diseñado para ese fin, siendo típicamente agua. El polímero se separa del disolvente y de cualquier monómero, comonómero(s) sin reaccionar, e hidrógeno; se granula y se envasa la masa fundida polimérica aislada. Se recicla la corriente separada que contiene disolvente, monómero, comonómero(s), e hidrógeno, después de retirar una corriente de purga.

Tabla 4: Resultados del reactor

Descripción	Unidades	Inv. 1	Inv. 2	Inv. 3	Comp. E
Alimentación al reactor (caudal másico de disolvente/caudal másico de etileno)	g/g	4,79	4,84	4,90	4,81
Alimentación al reactor (caudal másico de comonomero/caudal másico de etileno)	g/g	0,52	0,48	0,49	0,56
Alimentación al reactor (caudal másico de hidrógeno de nueva aportación/caudal másico de etileno)	g/g	1,81E-05	9,76E-06	9,63E-06	7,32E-05
Temperatura de la alimentación al reactor	°C	15,5	14,7	14,5	14,0
Temperatura del reactor 1	°C	186,0	185,1	182,4	185,1
Temperatura del reactor 2	°C	212,8	211,4	209,1	213,0
Conversión global de etileno	% en peso	92,3	92,3	92,5	92,0
Relación en moles Al:Ti	mol/mol	10,0	10,5	10,4	10,5
Eficacia del catalizador Ti	g Poli/g Ti	1.100,000	1.132,000	1.248,000	1.015,000
Viscosidad del reactor 1	cP	417	447	490	186
Comonomero	tipo	1-octeno	1-hexeno	1-hexeno	1-hexeno

Tabla 5: Resultados medidos de índice de fluidez en masa fundida y densidad

Tipo	I_2 , g/10 min	I_1/I_2	Densidad (g/cc)
Inv. 1	0,98	7,12	0,9204
Inv. 2	0,91	6,52	0,9180
Inv. 3	0,72	7,33	0,9170
Comp. A	1,04	8,13	0,9206
Comp. B	0,91	8,37	0,9193
Comp. C	0,98	5,79	0,9200
Comp. D	1,00	7,84	0,9188
Comp. E	2,67	6,86	0,9160

5 Tabla 6: Resultados de GPC convencional

Tipo	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Mz (g/mol)	Mw/Mn
Inv. 1	34.901	119.909	361.775	3,44
Inv. 2	35.127	122.811	376.444	3,50
Inv. 3	35.635	130.416	410.843	3,66
Comp. A	29.853	114.087	337.994	3,82
Comp. B	29.660	110.671	269.439	3,73
Comp. C	51.294	112.087	196.331	2,19
Comp. D	29.511	120.359	365.314	4,08
Comp. E	25.993	87.775	241.586	3,38

ES 2 767 658 T3

Tabla 7: Resultados de resistencia de la masa fundida

Tipo	Velocidad a la rotura (mm/s)	Resistencia de la masa fundida (cN)
Inv. 1	296	3,0
Inv. 2	265	3,9
Inv. 3	258	5,0
Comp. A	259	3,3
Comp. B	217	3,8
Comp. C	343	2,9
Comp. D	No medido	No medido
Comp. E	404	0,91

Tabla 8: Resultados de CEF y CDBI

Tipo	Temperatura pico e intervalo de temperatura (en paréntesis) de cada zona (°C)			% en peso de cada zona			CDBI
	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 1	Zona 2	Zona 3	
Inv. 1	28,4 (25,04-34,45)	86,4 (34,55-93,76)	98,8 (93,85-119,99)	3,8	70,3	26,0	40,6
Inv. 2	28,5 (26,54-34,48)	83,9 (34,58-92,93)	98,1 (93,06-114,99)	4,4	75,6	20,1	47,1
Inv. 3	28,2 (25,01-34,46)	84,6 (34,56-92,76)	97,9 (92,84-119,97)	4,7	74,8	20,5	46,9
Comp. A	28,4 (25,18-32,00)	83,3 (32,05-92,97)	98,9 (93,06-119,99)	4,2	66,0	29,7	35,4
Comp. B	28,5 (26,34-31,97)	68,2 (32,02-85,97)	98,3 (86,06-119,98)	2,4	56,7	40,8	28,7
Comp. C	29,4 (25,04-31,98)	86,0 (32,03-85,97)	87,2 (86,07-119,95)	0,6	52,0	47,1	61,1
Comp. D	28,1 (26,03-31,98)	86,2 (32,03-92,46)	99,2 (92,52-107,97)	15,2	47,5	37,3	21,5
Comp. E	28,5 (25,02-34,48)	82,9 (34,56-92,68)	97,9 (92,79-119,97)	7,0	76,2	16,9	66,3

5 Tabla 9: Resultados de reología por DMS (a 190 °C)

Tipo	Viscosidad (Pa-s a 190 °C)				Relación de viscosidad	Tan Delta 0,1 rad/s
	0,1 rad/s	1 rad/s	10 rad/s	100 rad/s	(Viscosidad 0,1 rad/s) (Viscosidad 100 rad/s)	
Inv. 1	7.724	6.531	4.275	1.824	4,24	12,77
Inv. 2	9.214	7.571	4.758	1.956	4,71	10,54
Inv. 3	10.218	8.310	5.114	2.047	4,99	10,08
Comp. A	8.161	6.563	3.986	1.603	5,09	9,82
Comp. B	10.597	6.882	3.799	1.510	7,02	4,24
Comp. C	6.780	6.314	4.927	2.358	2,88	30,64
Comp. D	8.220	6.594	3.974	1.588	5,18	9,51
Comp. E	2.854	2.633	2.025	1.070	2,67	28,61

Tabla 10: Resultados de DSC

Tipo	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)	T _{m3} (°C)	Calor de fusión (J/g)	% de Cristalinidad	T _{c1} (°C)	T _{c2} (°C)	T _{c3} (°C)
Inv. 1	122,7	120,4	111,2	138,4	47,4	107,9	65,4	ND
Inv. 2	121,2	118,3	107,8	147,2	50,4	106,0	63,6	ND
Inv. 3	121,3	118,2	107,6	150,2	51,4	106,1	63,6	ND
Comp. A	123,7	120,9	ND	148,5	50,9	106,8	64,3	ND
Comp. B	123,9	121,0	ND	141,5	48,5	107,2	88,7	62,3
Comp. C	117,8	109,6	ND	143,9	49,3	106,1	68,1	ND
Comp. D	123,9	ND	ND	138,5	47,4	111,2	ND	ND
Comp. E	122,0	117,4	106,0	137,0	46,9	104,8	61,4	ND

ND se refiere a no detectable.

Tabla 11: Resultados de activación de neutrones*

Tipo	Al, ppm	Mg, ppm	Ti, ppm	V, ppm	Hf, ppb	Zr, ppm	Cl, ppm
Inv. 1	9,2 ± 0,4	16 ± 2	0,67 ± 0,03	1,6 ± 0,1	0,26 ± 0,03	0,88 ± 0,08	58 ± 2
Inv. 2	9,9 ± 0,4	18 ± 2	1,02 ± 0,06	1,7 ± 0,1	0,23 ± 0,03	0,96 ± 0,09	61 ± 2
Inv. 3	9,0 ± 0,4	15 ± 2	0,77 ± 0,03	1,5 ± 0,1	0,26 ± 0,03	0,83 ± 0,09	55 ± 2

5

* No se detectaron el niobio (Nb) (5 ppm), el tantalio (Ta) (50 ppb), el cromo (Cr) (0,5 ppm), el molibdeno (Mo) (50 ppb) ni el wolframio (W) (5 ppm) en ninguno de los ejemplos en sus respectivos límites de detección, como se indica entre paréntesis después de cada elemento.

Películas

- 10 Se produjeron películas sopladas de tres capas usando una línea de película soplada de 7 capas de Hosokawa Alpine. La capa adherente (fuera de la burbuja) con una relación de capa del 15 % se produce a partir de la extrusora 1. La capa central con una relación de capa del 70 % se produce a partir de las extrusoras 2, 3, 4, 5, y 6. La capa antiadherente (dentro de la burbuja) con una relación de capa del 15 % se produce a partir de la extrusora 7. Todas las extrusoras son alimentadas por ranura y la relación de L/D es de 30 con un diámetro de 50 mm. La temperatura de fusión de la extrusión para todas las extrusoras varía de 232 a 249 °C (450 a 480 °F) y la temperatura de la boquilla es de 232 °C (450 °F). La abertura de la boquilla es de 1.999 μm (78,7 mil). La relación de soplado es de 2,5 y el calibre de la película es de 25,4 μm (1 mil). La velocidad de salida es de 136 kg/h (300 lb/h). Las estructuras de la película se describen con más detalle en la siguiente Tabla.
- 15

Tabla 12: Estructuras de las películas sopladas

	Capa adherente (15 % de toda la película)	Capa central (70 % de toda la película)	Capa antiadherente (15 % de toda la película)
Película de la inv. 1	65 % en peso de AFFINITY™ 81000 35 % en peso de ULDPE Muestra 1	100 % en peso de DOWLEX™ 2045G	25 % en peso de inv. 1 75 % en peso de LDPE 5011
Película de la inv. 2	65 % en peso de AFFINITY™ 81000 35 % en peso de ULDPE Muestra 1	100 % en peso de DOWLEX™ 2045G	50 % en peso de inv. 1 50 % en peso de LDPE 5011
Película de la inv. 3	65 % en peso de AFFINITY™ 81000 35 % en peso de ULDPE Muestra 1	100 % en peso de DOWLEX™ 2045G	75 % en peso de inv. 1 25 % en peso de LDPE 5011
Película de la inv. 4	65 % en peso de AFFINITY™ 81000 35 % en peso de ULDPE Muestra 1	100 % en peso de DOWLEX™ 2045G	25 % en peso de inv. 2 75 % en peso de LDPE 5011

ES 2 767 658 T3

Película de la inv. 5	65 % en peso de AFFINITY™ 81000 35 % en peso de ULDPE Muestra 1	100 % en peso de DOWLEX™ 2045G	50 % en peso de inv. 2 50 % en peso de LDPE 501I
Película de la inv. 6	65 % en peso de AFFINITY™ 81000 35 % en peso de ULDPE Muestra 1	100 % en peso de DOWLEX™ 2045G	25 % en peso de inv. 3 75 % en peso de LDPE 501I
Película de la inv. 7	65 % en peso de AFFINITY™ 81000 35 % en peso de ULDPE Muestra 1	100 % en peso de DOWLEX™ 2045G	50 % en peso de inv. 3 50 % en peso de LDPE 501I
Película comp. 1	65 % en peso de AFFINITY™ 81000 35 % en peso de ULDPE Muestra 1	100 % en peso de DOWLEX™ 2045G	25 % en peso de comp. A 75 % en peso de LDPE 501I
Película comp. 2	65 % en peso de AFFINITY™ 81000 35 % en peso de ULDPE Muestra 1	100 % en peso de DOWLEX™ 2045G	50 % en peso de comp. A 50 % en peso de LDPE 501I
Película comp. 3	65 % en peso de AFFINITY™ 81000 35 % en peso de ULDPE Muestra 1	100 % en peso de DOWLEX™ 2045G	75 % en peso de comp. A 25 % en peso de LDPE 501I
Película comp. 4	65 % en peso de AFFINITY™ 81000 35 % en peso de ULDPE Muestra 1	100 % en peso de DOWLEX™ 2045G	25 % en peso de comp. B 75 % en peso de LDPE 501I
Película comp. 5	65 % en peso de AFFINITY™ 81000 35 % en peso de ULDPE Muestra 1	100 % en peso de DOWLEX™ 2045G	50 % en peso de comp. B 50 % en peso de LDPE 501I
Película comp. 6	65 % en peso de AFFINITY™ 81000 35 % en peso de ULDPE Muestra 1	100 % en peso de DOWLEX™ 2045G	75 % en peso de comp. B 25 % en peso de LDPE 501I
Película comp. 7	65 % en peso de AFFINITY™ 81000 35 % en peso de ULDPE Muestra 1	100 % en peso de DOWLEX™ 2045G	50 % en peso de comp. C 50 % en peso de LDPE 501I
Película comp. 8	65 % en peso de AFFINITY™ 81000 35 % en peso de ULDPE Muestra 1	100 % en peso de DOWLEX™ 2045G	75 % en peso de comp. C 25 % en peso de LDPE 501I
Película comp. 9	65 % en peso de AFFINITY™ 81000 35 % en peso de ULDPE Muestra 1	100 % en peso de DOWLEX™ 2045G	25 % en peso de comp. D 75 % en peso de LDPE 501I
Película comp. 10	65 % en peso de AFFINITY™ 81000 35 % en peso de ULDPE Muestra 1	100 % en peso de DOWLEX™ 2045G	50 % en peso de comp. D 50 % en peso de LDPE 501I
Película comp. 11	65 % en peso de AFFINITY™ 81000 35 % en peso de ULDPE Muestra 1	100 % en peso de DOWLEX™ 2045G	75 % en peso de comp. D 25 % en peso de LDPE 501I
Película comp. 12	65 % en peso de AFFINITY™ 81000 35 % en peso de ULDPE Muestra 1	100 % en peso de DOWLEX™ 2045G	25 % en peso de comp. E 75 % en peso de LDPE 501I
Película comp. 13	65 % en peso de AFFINITY™ 81000 35 % en peso de ULDPE Muestra 1	100 % en peso de DOWLEX™ 2045G	50 % en peso de comp. E 50 % en peso de LDPE 501I
Película comp. 14	65 % en peso de AFFINITY™ 81000 35 % en peso de ULDPE Muestra 1	100 % en peso de DOWLEX™ 2045G	75 % en peso de comp. E 25 % en peso de LDPE 501I

Tabla 13: El efecto de la formulación de la capa adherente sobre el rendimiento de adherencia al estiramiento

Nº de la película	Fuerza de adherencia (g) por 50,8 cm (20 pulg.) de anchura de la película
Película de la inv. 1	253
Película de la inv. 2	278
Película de la inv. 3	302
Película de la inv. 4	264
Película de la inv. 5	261
Película de la inv. 6	252
Película de la inv. 7	318
Película comp. 1	191
Película comp. 2	223
Película comp. 3	249
Película comp. 4	187
Película comp. 5	213
Película comp. 6	244
Película comp. 7	230
Película comp. 8	261
Película comp. 9	No medible - Muy difícil de desenrollar la película (es decir, película bloqueada)
Película comp. 10	No medible - Muy difícil de desenrollar la película (es decir, película bloqueada)
Película comp. 11	No medible - Muy difícil de desenrollar la película (es decir, película bloqueada)
Película comp. 12	No medible - Muy difícil de desenrollar la película (es decir, película bloqueada)
Película comp. 13	No medible - Muy difícil de desenrollar la película (es decir, película bloqueada)
Película comp. 14	No medible - Muy difícil de desenrollar la película (es decir, película bloqueada)

Además, en la Figura 1 se muestra un gráfico del rendimiento de la fuerza de adherencia a medida que aumenta la cantidad de composición de polietileno en la capa antiadherente. Como se muestra, las películas de la invención tienen una fuerza de adherencia significativamente mayor.

Las dimensiones y valores descritos en la presente memoria no deben entenderse como estrictamente limitados a los valores numéricos exactos enumerados. En cambio, a menos que se especifique lo contrario, cada una de esas dimensiones tiene la intención de significar tanto el valor recitado como un intervalo funcionalmente equivalente que rodea ese valor.

5

10

REIVINDICACIONES

1. Una película multicapa que comprende una capa adherente y una capa antiadherente, en donde:

la capa adherente comprende:

(i) un elastómero de etileno/alfa-olefina que tiene una densidad en el intervalo de 0,855 a 0,890 gramos/cm³, medida de acuerdo con la norma ASTM D-792, y un índice de fluidez en masa fundida, I₂, medido de acuerdo con la norma ASTM D-1238, Procedimiento B (condición 190 °C/2,16 kg), en el intervalo de 0,1 a 30 gramos/10 minutos; y

(ii) un polímero de polietileno seleccionado de polietileno de densidad ultrabaja, un polietileno de muy baja densidad, o combinaciones de los mismos, en donde el polímero de polietileno tiene una densidad en el intervalo de 0,885 a 0,915 gramos/cm³, medida de acuerdo con la norma ASTM D-792, un índice de fluidez en masa fundida, I₂, en el intervalo de 0,1 a 30 gramos/10 minutos, medido de acuerdo con la norma ASTM D-1238, Procedimiento B (condición 90 °C/2,16 kg), y una fracción de purga superior al 20 por ciento según lo determinado por el método de ensayo de Fraccionamiento por elución y cristalización (CEF) descrito en la descripción;

y la capa antiadherente comprende una composición de polietileno que comprende el producto de reacción de etileno y, opcionalmente, uno o más comonómeros de alfa olefina, en donde la composición de polietileno se caracteriza por las siguientes propiedades:

(a) un índice de fluidez en masa fundida, I₂, de 0,1 a 2,0 g/10 min; medido de acuerdo con la norma ASTM D-1238, Procedimiento B (condición 190 °C/2,16 kg),

(b) una densidad de 0,910 a 0,930 g/cc, medida de acuerdo con la norma ASTM D-792,

(c) una relación de los índices de fluidez en masa fundida I₁₀/I₂, de 6,0 a 7,6, en donde I₁₀ se mide de acuerdo con la norma ASTM D-1238, Procedimiento B (condición 190 °C/10,0 kg) e I₂ se mide de acuerdo con la norma ASTM D-1238, Procedimiento B (condición 190 °C/2,16 kg), y

(d) una distribución del peso molecular, (Mw/Mn) de 2,5 a 4,0.

2. La película de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la composición de polietileno de la capa antiadherente se forma en presencia de una composición catalítica que comprende un procatalizador multimetálico mediante polimerización en disolución.

3. La película de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la capa antiadherente comprende del 20 % en peso al 80 % en peso de la composición de polietileno.

4. La película de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la capa antiadherente comprende además un polietileno de baja densidad.

5. La película de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el comonómero de polietileno de la capa antiadherente se caracteriza por un índice de amplitud de distribución de comonómero, CDBI, de menos del 60 %, según lo determinado de acuerdo con el método descrito en la descripción.

6. La película de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la composición de polietileno de la capa antiadherente se caracteriza por una relación de los índices de fluidez en masa fundida I₁₀/I₂, de 6,5 a 7,6, en donde I₁₀ se mide de acuerdo con la norma ASTM D-1238, Procedimiento B (condición 190 °C/10,0 kg) e I₂ se mide de acuerdo con la norma ASTM D-1238, Procedimiento B (condición 190 °C/2,16 kg).

7. La película de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la capa adherente comprende del 10 % en peso al 90 % en peso del elastómero de etileno/alfa-olefina.

8. La película de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la película comprende además una capa central posicionada entre la capa adherente y la capa antiadherente.

9. La película de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la capa adherente tiene un espesor que es del 5 al 30 por ciento del espesor total de la película.

10. La película de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la capa antiadherente tiene un espesor que es del 5 al 30 por ciento del espesor total de la película.

11. La película de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la película presenta una fuerza de adherencia de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\text{Fuerza de adherencia (g)} = (0,97 \times \% \text{ en peso de la composición de polietileno en la capa antiadherente}) + 204$$

12. La película de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la composición de polietileno tiene un residuo de

catalizador metálico mayor, que o igual, a 1 parte por peso combinado de al menos tres residuos metálicos por un millón de partes de polímero de polietileno, en donde los al menos tres residuos metálicos se seleccionan del grupo que consiste en titanio, circonio, hafnio, vanadio, niobio, tantalio, cromo, molibdeno, wolframio, y combinaciones de los mismos, y en donde cada uno de los al menos tres residuos metálicos está presente en una cantidad mayor que, o igual, a 0,2 ppm.

5 13. La película de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la composición de polietileno tiene al menos 0,75 ppm de vanadio.

14. La película de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el polietileno comprende al menos 0,3 ppm de circonio.

10 15. Un método para producir la película multicapa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el método comprende:

coextruir la composición de la capa adherente con la composición de la capa antiadherente en una extrusora para conformar un tubo que tiene una capa adherente y una capa antiadherente; y

enfriar el tubo para formar una película estirable soplada multicapa.

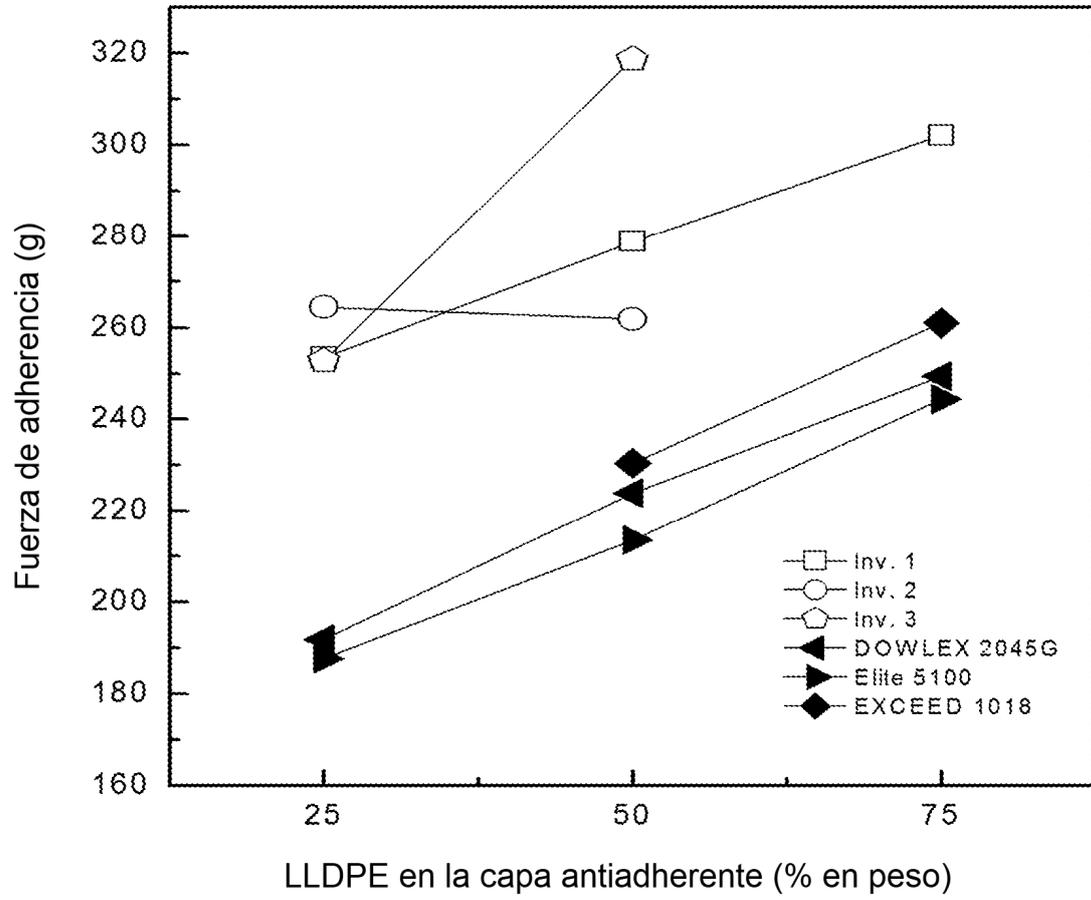


FIG. 1