

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 793 528**

51 Int. Cl.:

<b>B32B 15/085</b>	(2006.01)	<b>B32B 7/12</b>	(2006.01)
<b>B32B 7/00</b>	(2009.01)	<b>B32B 27/32</b>	(2006.01)
<b>B32B 7/02</b>	(2009.01)	<b>B32B 27/36</b>	(2006.01)
<b>B32B 7/04</b>	(2009.01)		
<b>B32B 15/00</b>	(2006.01)		
<b>B32B 15/04</b>	(2006.01)		
<b>B32B 15/08</b>	(2006.01)		
<b>B32B 27/00</b>	(2006.01)		
<b>B32B 27/06</b>	(2006.01)		
<b>B32B 27/08</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.07.2013 PCT/US2013/049007**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **31.12.2014 WO14209411**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.07.2013 E 13887746 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.04.2020 EP 3013579**

54 Título: **Película de polietileno metalizada con adhesión metálica mejorada**

30 Prioridad:

**27.06.2013 IN 1906DE2013**

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

**16.11.2020**

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (33.3%)**  
**2040 Dow Center**  
**Midland, MI 48674, US;**  
**DOW CHEMICAL (MALAYSIA) SDN. BHD. (33.3%)**  
**y**  
**DOW CHEMICAL IMEA GMBH (33.3%)**

72 Inventor/es:

**SHAH, PRAJWAL;**  
**MISHRA, SHASHIBHUSHAN S.;**  
**DUGGAL, TAMANNA;**  
**MOGRE, PRASHANT y**  
**MA, ENG KIAN**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 793 528 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**

Película de polietileno metalizada con adhesión metálica mejorada

**Campo de la invención**

La presente invención se refiere a una película de polietileno metalizada con adhesión metálica mejorada.

**5 Antecedentes de la invención**

Las películas de embalaje metalizadas disponibles comercialmente formadas por polietileno (PE) tienen que hacer frente a problemas de escasa adhesión metálica y fuerzas de enlace que limitan su aplicación de uso final. Estas películas de PE metalizadas tienen PE en la capa(s) superficial(es) que puede(n) contener fracciones de PE de bajo peso molecular y fracciones de alto contenido en comonomero de bajo peso molecular de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE). Dichas películas metalizadas basadas en PE exhiben típicamente una fuerza de enlace muy pobre debido a una escasa adhesión a la capa de revestimiento metalizada, lo cual conduce a desafíos durante el laminado, así como a escasas propiedades de barrera debido a la transferencia de metal. Sería deseable producir películas de poliolefina metalizadas que tuvieran la tenacidad deseada y también con propiedades mejoradas de adhesión metálica.

El documento US-A-2006/222796 divulga una estructura multicapa que comprende una película metalizada y una composición de copolímero de etileno.

El documento US-A-3.480.464 divulga una estructura compuesta que comprende, en laminado unido de forma estrecha, una primera capa de sustrato de papel, estando dicha capa de sustrato revestida uniformemente con una segunda capa de un polímero de olefina de hidrocarburo no aromático formador de película, estando dicha segunda capa de polímero de olefina revestida uniformemente con una tercera capa metálica, presentando dicha capa metálica un espesor de menos de aproximadamente 0,4 milésimas de pulgada (101,6 micrómetros) y una cuarta capa de un polímero de hidrocarburo no aromático formador de película que está uniformemente revestida sobre dicha tercera capa metálica.

El documento US-A-5.750.252 divulga un revestimiento protector para una superficie metálica que comprende: (a) una película adhesiva para adherir el revestimiento a la superficie metálica que consiste esencialmente en: i) una primera capa de un copolímero de etileno y ácido acrílico; y ii) una segunda capa que consiste esencialmente en una mezcla de polietileno de baja densidad y anhídrido maleico; y (b) una fracción sometida a extrusión de polietileno de baja densidad, formando dicha fracción sometida a extrusión una película para someter a extrusión la interfaz con dicha segunda capa de dicha película adhesiva, presentando la película objeto de extrusión una interfaz que tiene una resistencia al despegado de al menos 50 libras por pulgada (8750 N/m). El documento US20110003940 divulga composiciones poliméricas basadas en etileno.

**Sumario de la invención**

La presente invención es una estructura multicapa.

En una realización, la presente invención proporciona una estructura multicapa (laminado) que comprende: (a) una capa de revestimiento que comprende al menos un 50 % en peso de una composición interpolimérica de etileno/a-olefina (LLDPE) que tiene una Constante de Distribución de Comonomero (CDC) en el intervalo de 45 a 400, y en la que la capa de revestimiento no contiene aditivos migratorios seleccionados entre el grupo que consiste en; (b) una capa metálica dispuesta sobre la capa de revestimiento para formar una película metalizada; y (c) al menos una capa de sustrato laminada sobre la película metalizada; en donde la composición interpolimérica de etileno/a-olefina comprende (i) menor o igual que un 100 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno; y (ii) menor que un 30 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonomeros de a-olefina.

**Breve descripción de los dibujos**

Con el fin de ilustrar la invención, se muestra en los dibujos una forma a modo de ejemplo; sin embargo, se entiende que la presente invención no se limita a las configuraciones e instrumentos concretos mostrados.

La Figura 1 es un esquema que ilustra una película de poli(tereftalato de etileno)/polietileno metalizada de multicapa a modo de ejemplo formada usando laminado de adhesivo;

La Figura 2 es una película de poli(tereftalato de etileno)/polietileno metalizado de multicapa a modo de ejemplo formada usando laminado por extrusión;

La Figura 3 es un gráfico que ilustra las propiedades de adherencia en caliente de la Estructura de Multicapa de la Invención del Ejemplo 1; y

La Figura 4 es un gráfico que ilustra el comportamiento de resistencia de sellado de la Estructura de Multicapa de la Invención del Ejemplo 1.

**Descripción detallada de la invención**

La presente invención es una película de polietileno metalizada con adhesión metálica mejorada.

5 Como se usa en la presente memoria, la expresión "polímero basado en etileno" se refiere a un polímero que tiene más de un 50 por ciento en moles de unidades derivadas de monómero de etileno (basado en la cantidad total de monómeros polimerizables) y, opcionalmente, uno o más comonómeros.

Como se usa en la presente memoria, el término "homopolímero" es un polímero que se forma a partir de un solo tipo de monómero, tal como etileno.

10 Como se usa en la presente memoria, el término "interpolímero" se refiere a polímeros preparados mediante copolimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. El término interpolímero incluye copolímeros, normalmente se emplea para hacer referencia a polímeros preparados a partir de dos monómeros diferentes, y polímeros preparados a partir de más de dos tipos diferentes de monómeros, tales como terpolímeros.

Como se usa en la presente memoria, la expresión "aditivos migratorios" significa estearato de calcio, DHT, agentes de deslizamiento, ácido esteárico, agentes antiestáticos y lubricantes, de forma individual o colectiva.

15 La estructura multicapa según la presente invención comprende: una estructura multicapa (laminada) que comprende: (a) una capa de revestimiento que comprende al menos un 50 % en peso de una composición interpolimérica de etileno/ $\alpha$ -olefina (LLDPE) que tiene una Constante de Distribución de Comonómero (CDC) dentro del intervalo de 45 a 400, y en donde la capa de revestimiento no contiene aditivos migratorios seleccionados entre el grupo que consiste en; (b) una capa metálica dispuesta sobre la capa de revestimiento para formar una película metalizada; y (c) al menos una capa de sustrato laminada sobre la película metalizada; en donde la composición interpolimérica de etileno/ $\alpha$ -olefina comprende (i) menor o igual que un 100 por ciento en peso de las unidades derivadas de etileno; y (ii) menor que un 30 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de  $\alpha$ -olefina.

20

25 La al menos una capa de revestimiento comprende al menos un 50 % en peso de una composición interpolimérica de etileno/ $\alpha$ -olefina (LLDPE) que tiene una Constante de Distribución de Comonómero (CDC) dentro del intervalo de 45 a 400. Todos los valores individuales y subintervalos desde al menos un 50 % en peso de LLDPE se incluyen y divulgan en la presente memoria; por ejemplo, la cantidad de LLDPE en la capa de revestimiento puede ser desde un límite inferior un 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90 o 95 % en peso hasta un límite superior de un 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95 o 100 % en peso. Por ejemplo, la cantidad de LLDPE en la capa de revestimiento puede estar dentro del intervalo de un 50 a un 100 % en peso, o como alternativa, la cantidad de LLDPE en la capa de revestimiento puede estar dentro del intervalo de un 75 a un 100 % en peso, o como alternativa, la cantidad de LLDPE en la capa de revestimiento puede estar dentro del intervalo de un 50 a un 75 % en peso, o como alternativa, la cantidad de LLDPE en la capa de revestimiento puede estar dentro del intervalo de un 75 a un 95 % en peso, o como alternativa, la cantidad de LLDPE en la capa de revestimiento puede ser al menos un 50 % en peso, o como alternativa, la cantidad de LLDPE en la capa de revestimiento puede ser de al menos un 75 % en peso, o como alternativa, la cantidad de LLDPE en la capa de revestimiento puede ser de al menos un 85 % en peso, o como alternativa, a cantidad de LLDPE en la capa de revestimiento puede ser al menos un 95 % en peso.

30

35

Componente de capa de revestimiento de LLDPE

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

45 Los comonómeros de  $\alpha$ -olefina típicamente no tienen más de 20 átomos de carbono. Por ejemplo, los comonómeros de  $\alpha$ -olefina pueden tener preferentemente de 3 a 10 átomos de carbono, y más preferentemente de 3 a 8 átomos de carbono. Los comonómeros de  $\alpha$ -olefina a modo de ejemplo 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  $\alpha$ -olefina pueden, por ejemplo, estar seleccionados entre el grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno; o como alternativa, entre el grupo que consiste en 1-hexeno y 1-octeno.

50

La composición de interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina se caracteriza por tener una Constante de Distribución de Comonómero (CDC) dentro del intervalo de más de 45 a 400. Todos los valores y subintervalos individuales de 45 a 400 se incluyen y divulgan en la presente memoria; por ejemplo, CDC puede variar de un límite inferior de 45, 75, 150, 205, 295 o 375 a un límite superior de 50, 100, 275, 345 o 400. Por ejemplo, CDC puede variar de 45 a 400, o como alternativa, de 75 a 300, o como alternativa, de 75 a 200, o como alternativa, de 85 a 150, o como alternativa, de 85 a 125.

55

En una realización particular, LLDPE tiene un CDC dentro del intervalo de 75 a 200, una insaturación de vinilo menor

## ES 2 793 528 T3

que 0,15 vinilos por cada mil átomos de carbono presentes en la cadena principal de la composición polimérica basada en etileno; una relación de viscosidad a cizalladura nula (ZSVR) dentro del intervalo de 2 a 20; una densidad dentro del intervalo de 0,903 a 0,950 g/cm<sup>3</sup>, un índice de fluidez ( $I_2$ ) dentro del intervalo de 0,1 a 5 g/10 minutos, una distribución de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) dentro del intervalo de 1,8 a 4.

- 5 En una realización particular, LLDPE se caracteriza por tener una relación de viscosidad a cizalladura nula (ZSVR) dentro del intervalo de 2 a 20, por ejemplo, de 2 a 10, o de 2 a 6, o de 2,5 a 4.

En una realización particular, LLDPE tiene una densidad dentro del intervalo de 0,903 a 0,950 g/cm<sup>3</sup>. Por ejemplo, la densidad puede ser desde un límite inferior de 0,903, 0,905, 0,908, 0,910 o 0,912 g/cm<sup>3</sup> hasta un límite superior de 0,925, 0,935, 0,940, 0,945, 0,950 g/cm<sup>3</sup>.

- 10 En otra realización, LLDPE tiene una distribución de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) dentro del intervalo de 1,8 a 3,5. Por ejemplo, la distribución de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) puede ser desde un límite inferior de 1,8, 2, 2,1 o 2,2 hasta un límite superior de 2,5, 2,7, 2,9, 3,2 o 3,5.

- 15 En otra realización más, LLDPE tiene un índice de fluidez ( $I_2$ ) dentro del intervalo de 0,1 a 5 g/10 minutos. Por ejemplo, el índice de fluidez ( $I_2$ ) puede ser desde un límite inferior de 0,1, 0,2, 0,5 o 0,8 g/10 minutos hasta un límite superior de 1,2, 1,5, 1,8, 2,0, 2,2, 2,5, 3,0, 4,0, 4,5 o 5,0 g/10 minutos.

En otra realización, LLDPE tiene un peso molecular ( $M_w$ ) dentro del intervalo de 50.000 a 250.000 dalton. Por ejemplo, el peso molecular ( $M_w$ ) puede ser desde un límite inferior de 50.000, 60.000, 70.000 dalton hasta un límite superior de 150.000, 180.000, 200.000 o 250.000 dalton.

- 20 En una realización particular, LLDPE tiene una distribución de peso molecular ( $M_z/M_w$ ) dentro del intervalo de menos de 4, por ejemplo, menos de 3, o de 2 a 2,8.

En una realización particular, LLDPE tiene una insaturación de vinilo de menos de 0,15 vinilos por cada mil átomos de carbono presentes en la cadena principal de la composición polimérica basada en etileno.

En una realización particular, LLDPE tiene una frecuencia de ramificación de cadena larga dentro del intervalo de 0,02 a 3 ramificaciones de cadena larga (LCB) por 1000 átomos de carbono.

- 25 En una realización, la composición interpolimérica de etileno/ $\alpha$ -olefina comprende menor o igual que 100 partes, por ejemplo, menor que 10 partes, , menor que 8 partes, , menor que 5 partes, , menor que 4 partes, , menor que 1 partes, , menor que 0,5 partes, o , menor que 0,1 partes, en peso de residuos de complejo metálico que quedan procedentes de un sistema catalizador que comprende un complejo metálico de un ariloxiéter polivalente por cada millón de partes de la composición polimérica basada en etileno. Los residuos de complejo metálico que quedan procedentes del sistema catalítico que comprende un complejo metálico de un ariloxiéter polivalente en la composición polimérica basada en etileno se pueden medir por fluorescencia de rayos X (XRF), que se calibra según las disoluciones patrón de referencia. Los gránulos de resina polimérica se pueden moldear por compresión a temperatura elevada para dar lugar a placas que tienen un espesor de aproximadamente 3/8 de pulgada (0,95 cm) para la medición de rayos X en un método preferido. A concentraciones muy bajas de complejo metálico, tales como por debajo de 0,1 ppm, ICP-AES sería un método adecuado para determinar los residuos de complejo metálico presentes en la composición polimérica basada en etileno.
- 30
- 35

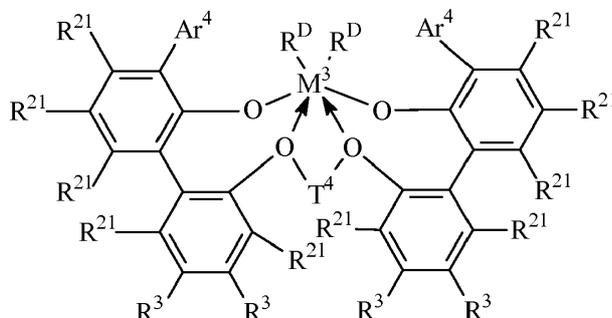
- 40 La composición interpolimérica de etileno/ $\alpha$ -olefina puede comprender además componentes adicionales tales como uno o más de otros polímeros y/o uno o más aditivos. Dichos aditivos incluyen, pero no se limitan a, potenciadores del color, colorantes, materiales de relleno tales como TiO<sub>2</sub> o CaCO<sub>3</sub>, opacificantes, agentes de nucleación, coadyuvantes de procesado, pigmentos, antioxidantes primarios, antioxidantes secundarios, coadyuvantes de procesado, estabilizadores UV, agentes anti-formación de bloques y combinaciones de los mismos. La composición polimérica basada en etileno puede contener de aproximadamente un 0,1 a aproximadamente un 10 por ciento en peso combinado de dichos aditivos, basado en el peso de la composición polimérica basada en etileno que incluye dichos aditivos.

- 45 En una realización, la composición interpolimérica de etileno/ $\alpha$ -olefina tiene un perfil de distribución de comonomero que comprende una distribución monomodal o una distribución bimodal dentro del intervalo de temperatura de 35 °C a 120 °C, excluyendo la purga.

- 50 Se pueden emplear cualesquiera procesos convencionales de reacción de (co) polimerización de etileno para producir la composición polimérica basada en etileno. Tales procesos convencionales de reacción de (co) polimerización de etileno incluyen, pero no se limitan a, proceso de polimerización en fase gaseosa, proceso de polimerización en fase de suspensión, proceso de polimerización en fase de disolución y combinaciones de los mismos, usando uno o más reactores convencionales, por ejemplo, reactores de fase gaseosa de lecho fluidizado, reactores de bucle, reactores de tanque agitado, reactores discontinuos en paralelo, serie y/o cualquier combinación de los mismos.

- 55 En una realización, la composición de interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina se prepara mediante un proceso que comprende las etapas de: (a) polimerizar etileno y opcionalmente una o más  $\alpha$ -olefinas en presencia de un primer

- 5 catalizador para formar un polímero semicristalino basado etileno en un primer reactor o una primera parte de un reactor de multiparte; y (b) hacer reaccionar etileno recién suministrado y opcionalmente una o más  $\alpha$ -olefinas en presencia de un segundo catalizador que comprende un catalizador organometálico formando así una composición interpolimérica de etileno/ $\alpha$ -olefina en al menos otro reactor o una parte posterior de un reactor de multiparte, en el que al menos uno de los sistemas catalíticos en la etapa (a) o (b) comprende un complejo metálico de un ariloxiéter polivalente que corresponde a la fórmula:



- 10 en donde  $M^3$  es Ti, Hf o Zr, preferentemente Zr;  $Ar^4$  es independientemente en cada caso un grupo arilo  $C_{9-20}$  sustituido, en el que los sustituyentes, independientemente en cada caso, están seleccionados entre el grupo que consiste en alquilo; cicloalquilo; y grupos arilo; y sus derivados sustituidos con halo, trihidrocarbilsililo y halohidrocarbilo, con la condición de que al menos un sustituyente carezca de coplanaridad con el grupo arilo al que está unido;

$T^4$  es independientemente en cada caso un grupo alquileno  $C_{2-20}$ , cicloalquileno o cicloalquenileno, o uno de sus derivados con sustitución inerte;

- 15  $R^{21}$  es independientemente en cada caso hidrógeno, halo, grupo hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, trihidrocarbilsililhidrocarbilo, alcoxi o di(hidrocarbilo)amino de hasta 50 átomos sin contar hidrógeno;

$R^3$  es independientemente en cada caso hidrógeno, halo, hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, trihidrocarbilsililhidrocarbilo, alcoxi o amino de hasta 50 átomos sin contar hidrógeno, o dos grupos  $R^3$  en el mismo anillo de arileno juntos o un  $R^3$  y un grupo  $R^{21}$  en el mismo anillo arileno o en anillos diferentes forman un grupo ligando divalente unido al grupo arileno en dos posiciones o se unen dos anillos arileno diferentes de manera conjunta; y

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

La composición interpolimérica de etileno/ $\alpha$ -olefina se puede producir mediante polimerización en disolución de acuerdo con el siguiente proceso a modo de ejemplo.

- 25 Todas las materias primas (etileno, 1-octeno) y el disolvente de proceso (un disolvente isoparafínico de alta pureza de rango estrecho de punto de ebullición, disponible comercialmente bajo el nombre comercial Isopar E de ExxonMobil Corporation) se purifican con tamices moleculares antes de la introducción en el entorno de reacción. El hidrógeno se suministra en cilindros presurizados en forma de alta pureza y no se purifica de manera adicional. La corriente de alimentación monomérica del reactor (etileno) se presuriza a través de un compresor mecánico a una presión que está por encima de la presión de reacción, aproximadamente 750 psig (5,17 MPa). La alimentación de disolvente y comonomero (1-octeno) se presuriza mediante una bomba mecánica de desplazamiento positivo a una presión que está por encima de la presión de reacción, aproximadamente 750 psig (5,17 MPa). Los componentes catalíticos individuales se diluyen manualmente por lotes a concentraciones de componentes especificadas con disolvente purificado (Isopar E) y se presurizan a una presión que está por encima de la presión de reacción, aproximadamente 750 psig (5,17 MPa). Todos los flujos de alimentación de reacción se miden con medidores de flujo másico, controlados independientemente con sistemas de control de válvula automatizados por computadora.

- 35 El sistema de reactor de polimerización en disolución continua puede consistir en dos bucles llenos de líquido, no adiabáticos, isotérmicos, circulantes y controlados independientemente, que operan en una configuración en serie. Cada reactor tiene un control independiente de todas las alimentaciones nuevas de disolvente, monómero, comonomero, hidrógeno y catalizador. La alimentación combinada de disolvente, monómero, comonomero e hidrógeno a cada reactor se controla independientemente de la temperatura a cualquier valor entre 5 °C a 50 °C y típicamente 40 °C, haciendo pasar la corriente de alimentación a través de un intercambiador de calor. La nueva alimentación de comonomero a los reactores de polimerización se puede alinear manualmente para añadir comonomero a una de tres opciones: el primer reactor, el segundo reactor o el disolvente común y luego dividir entre ambos reactores proporcionalmente a la división de alimentación de disolvente. La alimentación nueva total a cada reactor de polimerización se inyecta en el reactor en dos ubicaciones por reactor, aproximadamente con volúmenes de reactor iguales entre cada ubicación de inyección. La alimentación nueva se controla típicamente con cada inyector que recibe la mitad de flujo másico total de alimentación nueva. Los componentes del catalizador se inyectan en el reactor de polimerización a través de puertos de inyección especialmente diseñados y se inyectan cada uno por

separado en la misma ubicación relativa en el reactor sin tiempo de contacto previo al reactor. La alimentación de componente del catalizador primario se controla por ordenador para mantener la concentración de monómero del reactor en un objetivo específico. Los dos componentes del cocatalizador se alimentan en base a las relaciones molares especificadas calculadas con respecto al componente del catalizador primario. Inmediatamente después de cada nueva ubicación de inyección (ya sea alimentación o catalizador), las corrientes de alimentación se mezclan con el contenido del reactor de polimerización circulante con elementos de mezcla estáticos. Los contenidos de cada reactor se hacen circular de forma continua a través de intercambiadores de calor responsables de eliminar gran parte del calor de reacción y con la temperatura del lado del refrigerante responsable de mantener el entorno de reacción isotérmica a la temperatura especificada. La circulación alrededor de cada bucle de reactor es proporcionada por una bomba de tornillo. El efluente procedente del primer reactor de polimerización (que contiene disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno, componentes catalíticos y polímero fundido) sale del primer bucle de reactor y pasa a través de una válvula de control (responsable de mantener la presión del primer reactor en un objetivo específico) y se inyecta en el segundo reactor de polimerización de diseño similar. A medida que la corriente abandona el reactor, entra en contacto con un agente de desactivación, por ejemplo, agua, para detener la reacción. Además, se pueden añadir diversos aditivos como antioxidantes en este punto. La corriente posteriormente pasa a través de otro conjunto de elementos de mezcla estáticos para dispersar uniformemente el agente desactivador del catalizador y los aditivos.

Después de la adición de aditivos, el efluente (que contiene disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno, componentes catalíticos y polímero fundido) pasa a través de un intercambiador de calor para elevar la temperatura de la corriente en preparación para la separación del polímero con respecto a los otros componentes de reacción de punto de ebullición inferior. A continuación, la corriente ingresa en un sistema de desvolatilización y separación de dos etapas donde el polímero se elimina del solvente, hidrógeno y el monómero y comonómero que no ha reaccionado. La corriente reciclada se purifica antes de ingresar nuevamente en el reactor. La masa fundida polimérica separada y desvolatilizada se bombea a través de una boquilla especialmente diseñada para la formación de pellas sumergidas, se corta en pellas sólidas uniformes, se seca y se transfiere a una tolva.

#### 25 Capas adicionales

En algunas realizaciones, la película multicapa comprende una o más capas poliméricas además de la capa de revestimiento. Dichas una o más capas adicionales comprenden uno o más componentes seleccionados entre el grupo que consiste en polímeros basados en etileno.

En una realización, la película multicapa además comprende una segunda capa que comprende LLDPE como se describe en la presente memoria. En una realización alternativa, la película multicapa además comprende una segunda capa que comprende polietileno de alta densidad (HDPE) que tiene una densidad de 0,94 a 0,965 g/cm<sup>3</sup>. En una realización alternativa, la película multicapa comprende una capa de revestimiento, una capa central (como se ilustra en las Figuras 1 y 2) que comprende un HDPE, y una capa sellante que comprende un polietileno de baja densidad (LDPE), que tiene una densidad de 0,92 a 0,923 g/cm<sup>3</sup>.

#### 35 El sustrato

El sustrato puede comprender uno o más materiales adecuados para usar en una estructura multicapa. Dichos materiales incluyen, por ejemplo, termoplásticos. Los termoplásticos adecuados incluyen, por ejemplo, poli(tereftalato de etileno) orientado biaxialmente, polietileno, polipropileno moldeado, polipropileno orientado biaxialmente y cualquier combinación de dos o más de los mismos.

#### 40 Metalizado

El metalizado de la capa de revestimiento externa se puede lograr usando cualquier técnica apropiada. En algunas realizaciones, se puede(n) pretratar la(s) capa(s) superficial(es) de LLDPE previamente, tal como mediante tratamiento de corona y tratamiento con plasma, antes del metalizado. El metalizado se puede realizar mediante un proceso físico de deposición de vapor. En tales procesos, el metal se calienta y se evapora a vacío. El metal luego se condensa en la capa de revestimiento de LLDPE.

En algunas realizaciones, la capa de revestimiento metalizada resultante exhibe una densidad óptica de al menos 2.0. Todos los valores y subintervalos de al menos 2.0 se divulgan en la presente memoria; por ejemplo, la densidad óptica de la capa de revestimiento metalizada puede variar desde un límite inferior de 2,0 2,1 2,2, 2,3, 2,4, 2,5, 2,6, 2,7 o 2,8 hasta un límite superior de 2,0 2,1 2,2, 2,3, 2,4, 2,5, 2,6, 2,7 o 2,8. Por ejemplo, la densidad óptica de la capa de revestimiento metalizada puede variar a partir de al menos 2,0, o como alternativa, la densidad óptica de la capa de revestimiento metalizada puede variar a partir de al menos 2,0, o como alternativa, la densidad óptica de la capa de revestimiento metalizada puede variar a partir de al menos 2,4, o como alternativa, la densidad óptica de la capa de revestimiento metalizada puede ser de 2,0 a 2,8, o como alternativa, la densidad óptica de la capa de revestimiento metalizada puede ser de 2,4 a 2,8, o como alternativa, la densidad óptica de la capa de revestimiento metalizada puede ser de 2,3 a 2,7.

Se puede usar cualquier metal apropiado, que generalmente depende de la aplicación de uso final para el artículo

5 multicapa. Los metales comúnmente utilizados incluyen aluminio, níquel y cromo. Además, la película metalizada comprende además una o más capas de polietileno adicionales y en la que la película metalizada se lamina sobre el sustrato por medio de laminado de adhesivo o laminado por extrusión y en la que la estructura multicapa exhibe una mejor fuerza de enlace y menos transferencia de metal en comparación con una estructura multicapa que tiene la misma composición, excepto que la capa de revestimiento contiene uno o más aditivos migratorios.

Estructura multi capa

La estructura multicapa según las diversas realizaciones puede estar seleccionada entre el grupo que consiste en películas, bolsas y películas de embalaje.

10 En una realización alternativa, la presente invención proporciona una estructura, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, excepto que el artículo está laminado, impreso y/o conformado y adopta una forma concreta.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona un artículo, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, excepto que el artículo es una película producida por medio de un proceso de moldeo o un proceso de película soplada.

15 En una realización alternativa, la presente invención proporciona un artículo, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, excepto que la capa de revestimiento metalizada tiene una densidad óptica de 2 a 3. Todos los valores y subintervalos de 2 a 3 se divulgan e incluyen en la presente memoria; por ejemplo, la densidad óptica puede ser desde un límite inferior de 2, 2,1, 2,2, 2,3, 2,4, 2,5, 2,6, 2,7, 2,8 o 2,9 hasta un límite superior de 2,1, 2,2, 2,3, 2,4, 2,5, 2,6, 2,7, 2,8, 2,9, o 2. Por ejemplo, la capa de revestimiento metalizada puede tener una densidad óptica de 2 a 3, o como alternativa, la capa de revestimiento metalizada puede tener una densidad óptica de 2,5 a 3, o, como alternativa, la capa de revestimiento metalizada puede tener una densidad óptica de 2 a 2,5, o como alternativa, la capa de revestimiento metalizada puede tener una densidad óptica de 2,3 a 2,7.

**Ejemplos**

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención, pero no pretenden limitar el alcance de la misma.

25 En todos los ejemplos de la invención, el aditivo anti-formación de bloques utilizado fue ANTIBLOCK 63 10063-K, que es un ingrediente activo al 20 % en una resina transportadora de polietileno, disponible comercialmente en Ampacet (Thailand) Co., Ltd, Rayong -Tailandia.

Ejemplo 1 de Película Multicapa de la Invención

30 Una película de tres capas, que tiene una capa de revestimiento, una capa de núcleo que linda con la capa de revestimiento en un primer lado de la capa de núcleo y una capa sellante que linda con la capa de núcleo en un segundo lado de la capa de núcleo. Se usaron 50 kg de un LLDPE experimental (EPE EXPERIMENTAL 1), que tenía las propiedades que se muestran en la Tabla 2, para hacer una película soplada de tres capas con EPE EXPERIMENTAL 1 en la capa de revestimiento (capa objeto de metalizado) y la capa sellante. La capa de núcleo era ELITE™ 5960G. Una máquina de película soplada utilizada para preparar la película soplada de tres capas es la siguiente: dispositivo de extrusión de husillo de película soplada de tres capas para LDPE y LLDPE (polietileno lineal de baja densidad) que tiene un diámetro de boquilla de 400 mm, separación de boquilla de 2,2 mm, BUR de 2,5 y enfriamiento de burbujas con IBC, salida de 420 kg/h, anchura de película máximo de 2200 mm, espesor de película de 40 micrómetros, relación de capa de 1:1.5:1 y tratamiento de corona de aproximadamente 46 dinas (0,00046 N). La temperatura de fusión se mantuvo a 225 °C y la temperatura de la boquilla en 220 °C. La Tabla 1 siguiente proporciona las temperaturas de zona (en °C) para cada una de las tres capas y la boquilla para la máquina de película soplada utilizada para producir el Ejemplo 1 de Película MultiCapa de la Invención.

Tabla 1

DISPOSITIVOS DE EXTRUSIÓN	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5	Pantalla	Adaptador
Capa sellante	195	210	215	215	215	215	215
Capa de núcleo	230	230	230	230	230	230	230
Capa de revestimiento (capa objeto de metalizado)	195	210	215	215	215	215	215
BOQUILLA	215	220	220	220	220	220	220

La Tabla 2 proporciona densidad, I<sub>2</sub> y proveedor de las resinas utilizadas en la producción del Ejemplo de la Invención. La Tabla 3 exhibe la estructura del Ejemplo 1 de Película Multicapa de la Invención y proporciona información de

composición para cada capa de la película multicapa.

**Tabla 2**

Resina	I <sub>2</sub> (190 °C, g/10 min)	Densidad (g/cc)	Proveedor
EPE EXPERIMENTAL 1	0,85	0,907	No disponible comercialmente
ELITE 5960	0,85	0,962	The Dow Chemical Company
LDPE LOTRENE FB3003	0,27	0,920	Qatar Petrochemical Company Q.S. C (QAPCO) (Qatar)

**Tabla 3**

Capa	Composición de resina	Relación de capa (%)	Espesor de capa (micrómetros)
Capa sellante	EPE EXPERIMENTAL 1 (80 %) + LDPE (12 %) + MB Agente Anti-formación de bloques MB (8 %)	28	11
Capa de núcleo	ELITE™ 5960G (100 %)	44	18
Capa de revestimiento (capa objeto de metalizado)	EPE EXPERIMENTAL 1 (85 %) + LDPE (12 %) + MB Agente Anti-formación de bloques MB (2 %) + coadyuvante de procesado polimérico (PPA) 1 %	28	11

5

El Ejemplo 1 de Película Multicapa de la Invención se metalizó usando un dispositivo de metalizado PLASMA a vacío de 10-6 bar y a aproximadamente 600 °C para formar el Ejemplo 1 de Película Metalizada de la Invención. Se logró una densidad óptica de 2,6.

10

El Ejemplo 1 de Película Metalizada de la Invención se laminó hasta una película de poli(tereftalato de etileno) (PET) con revestimiento químico de 10 micrómetros usando laminado de adhesivo, con un adhesivo de poliuretano, para producir el Ejemplo 1 de Estructura Multicapa de la Invención. La Tabla 4 proporciona los datos de propiedades físicas seleccionados del Ejemplo 1 de Estructura Multicapa de la Invención.

**Tabla 4**

PROPIEDAD	UNIDAD	Ejemplo 1 de Estructura Multicapa de la Invención	
<b>Espesor</b>	µm	56,9	
<b>TRACCIÓN - ASTM D882</b>			
Límite Elástico (MD)	MPa	-	
Resistencia a la tracción final (MD)	MPa	48,9	
Estiramiento final (MD)	%	75,4	
Energía de tracción (MD)	J	2,19	
Límite elástico (TD)	MPa	-	
Resistencia a la tracción final (TD)	MPa	53	
Estiramiento final (TD)	%	70,3	
Energía de tracción (TD)	J	2,17	

<b>MÓDULO - ASTM D882</b>		
Módulo de Young (MD)	MPa	1160
Módulo Secante a 1 % (MD)	MPa	993,77
Módulo Secante a 2 % (MD)	MPa	1009,97
Módulo de Young (TD)	MPa	1330
Módulo Secante a 1 % (TD)	MPa	1162,49
Módulo Secante a 2 % (TD)	MPa	1101,5
<b>FUERZA DE ENLACE</b>		
Fuerza máxima	N / 25mm	4,569
Fuerza promedio	N / 25mm	4,326

5 Las condiciones para determinar la Tasa de Transmisión de Vapor de Agua (WVTR) de acuerdo con ASTM F 1249 fueron las siguientes: temperatura = 37,8 °C; humedad relativa = 100 %; tamaño de muestra = 10 cm<sup>2</sup>; y gas portador = N<sub>2</sub>. Las condiciones para determinar la Tasa de Transmisión de Oxígeno (OTR) según ASTM T3985 fueron las siguientes: temperatura = 23,0 ° C; humedad relativa = 0 %; tamaño de muestra = 100 cm<sup>2</sup>; y gas portador = N<sub>2</sub>. La Estructura 1 de Multicapa de la Invención tenía un WVTR de 0,62 gm/m<sup>2</sup>/día y un OTR de 2,92 cc/m<sup>2</sup>/día.

Fuerza de enlace

La preparación de la muestra de la fuerza de enlace y las mediciones se realizaron de acuerdo con los siguientes métodos.

10 Preparación de la muestra

1. Cortar una tira de muestra de una pulgada (2,54 cm) a partir del laminado a analizar. Las muestras se pueden cortar en cualquier dirección.

15 2. Es preciso que haya pestañas de deslaminado suficientemente largas por cada dos sustratos, para que quepan entre las mordazas del dispositivo de ensayo de tracción, de modo que el dispositivo de ensayo genere una lectura nula al comienzo del ensayo. El inicio del área laminada debe ser perpendicular a la dirección de la pestaña, que también se conoce como 'Despegado en T'.

3. Es deslaminado se puede llevar a cabo por medio de algunos métodos. Se pueden usar disolventes orgánicos para deslaminar el punto de muestra de una pulgada (2,54 cm) con el fin de liberar el enlace ligeramente y asegurar las pestañas a las mordazas.

20 Medición de fuerza de enlace

1. Colocar la muestra en las mordazas del dispositivo de ensayo de tracción ajustado a cero.
2. Ajustar la velocidad de cruceta del dispositivo de ensayo de tracción a 250 mm/min.
3. Registrar la medición de la fuerza de enlace y el modo de fallo.

25 La Tabla 4 también ilustra la buena fuerza de enlace lograda cuando la Estructura 1 Multicapa de la Invención se produce usando laminado de adhesivo. Además, no se apreció transferencia de metal alguna durante el laminado para el Ejemplo 1 de Estructura MultiCapa de la Invención.

30 Se midió la adherencia en caliente del Ejemplo 1 de Estructura Multicapa de la Invención en un dispositivo de ensayo de adherencia en caliente J&B, 4000 Anchura de sellado (mm): 25; Tiempo de sellado (s): 0.5 Presión de sellado (N/mm<sup>2</sup>): 0,275; Velocidad de despegado (mm/s): 200. La Figura 3 ilustra las propiedades de adherencia en caliente del Ejemplo 1 de Estructura Multicapa de la Invención, que exhibió un valor de adherencia en caliente de 5,5 N/25 mm.

35 La resistencia de sellado del Ejemplo de la Invención se midió en un dispositivo de ensayo de adherencia en caliente J&B, 4000 Anchura de Sellado (mm): 25; Tiempo de sellado (s): 0,5 Presión de sellado (N/mm<sup>2</sup>): 0,275; Tiempo de acondicionamiento (h): aproximadamente 24 Velocidad de Ensayo de Zwick (mm/min): 50. La Figura 4 ilustra el comportamiento de resistencia de sellado del Ejemplo de Estructura Multicapa de la Invención, que tenía una

resistencia de sellado de más de 4 kg/25 mm.

Ejemplo de la invención 2

También se preparó una segunda película soplada de tres capas, Ejemplo 2 de Película Multicapa de la Invención, usando las resinas que se muestran en la Tabla 4.

5 **Tabla 4**

Resina	I <sub>2</sub> (190 °C, g/10 min)	Densidad (g/cc)
EPE EXPERIMENTAL 1	0,85	0,907
ELITE™ 5960	0,85	0,962
RELENE 1020FA20	2	0,92

10 RELENE 1020FA20 es una resina de polietileno de baja densidad disponible comercialmente en Reliance Industries Ltd. (India). El Ejemplo 2 de Película Multicapa de la Invención se preparó en una máquina comercial de película soplada de tres capas de tipo husillo para LDPE y LLDPE con secciones de mezcla; diámetro de boquilla de 325 mm; separación de boquilla de 2,5 mm; BUR de 2,0; enfriamiento de burbujas: con IBC; rendimiento de 195 kg/h; anchura de película máxima de 1230 mm; espesor de película de 40 micrómetros; relación de capa de 1:1,5:1; y tratamiento de corona de aproximadamente 50 dinas (0,0005 N). La Tabla 5 proporciona las temperaturas de zona, en °C, para la máquina de película soplada en la preparación del Ejemplo 2 de Película Multicapa de la Invención.

**Tabla 5**

DISPOSITIVOS DE EXTRUSIÓN	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Adaptador	Pantalla
Capa sellante	180	185	195	200	205	208
Capa de núcleo	205	205	210	215	220	220
Capa de revestimiento (capa a metalizar)	180	185	195	200	205	208
BOQUILLA	220	220	220	220	225	225

15

El Ejemplo 2 de Película Multicapa de la Invención tuvo la estructura que se ilustra en la Tabla 6.

**Tabla 6**

Capa	Composición de resina	Espesor de capa (micrómetros)
Capa sellante	EPE EXPERIMENTAL 1 (80 %) + RELENE 1020FA20 (10 %) + Agente anti-formación de bloques MB (10 %)	11
Capa de núcleo	ELITE™ 5960G (100 %)	18
Capa de revestimiento (capa a metalizar)	EPE EXPERIMENTAL 1 (88 %) + RELENE 1020FA20 (10 %) + Agente anti-formación de bloques MB (2 %)	11

20 El Ejemplo 2 de Película Multicapa de la Invención se metalizó usando un dispositivo de metalizado por plasma obteniendo una densidad óptica de 2,2 para producir el Ejemplo 2 de Película Metalizada de la Invención. El Ejemplo 2 de Película Metalizada de la Invención se laminó sobre una película de PET de 12 micrómetros produciendo el Ejemplo 2 de Estructura Multicapa de la Invención.

25 El Ejemplo 2 de Película Multicapa de la Invención también se laminó hasta obtener una película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) de 15 micrómetros, produciendo el Ejemplo 3 de Estructura de Multicapa de la Invención. Los Ejemplos 2 y 3 de Estructura Multicapa de la Invención se prepararon usando un proceso de laminado por extrusión con LDPE como resina de unión.

No se observó transferencia de metal en ninguno de los Ejemplos 2 o 3 de Estructura Multicapa de la Invención, lo que indica una excelente adhesión metálica al PE.

La fuerza de enlace de los Ejemplos 2 y 3 de Estructura Multicapa de la Invención se proporciona en la Tabla 7.

**Tabla 7**

<b>FUERZA DE ENLACE</b>	<b>UNIDAD</b>	<b>Ejemplo de la Invención 2</b>	<b>Ejemplo de la Invención 3</b>
Fuerza máxima	N/25mm	2,37	2,29

5

Métodos de ensayo

Los métodos de ensayo incluyen lo siguiente:

Se midió la densidad de resina de acuerdo con el Método ASTM D-792.

Se midió I<sub>2</sub> (para resinas basadas en etileno) de acuerdo con el Método ASTM D-1238.

10

**REIVINDICACIONES**

1.- Una estructura multicapa que comprende:

5 (a) una capa de revestimiento que comprende al menos un 50 % en peso de una composición interpolimérica de etileno/ $\alpha$ -olefina (LLDPE) que tiene una Constante de Distribución de Comonomero (CDC) dentro del intervalo de 45 a 400, y en la que la capa de revestimiento no contiene ningún aditivo migratorio;

(b) una capa metálica dispuesta sobre la capa de revestimiento para formar una película metalizada que tiene una densidad óptica de 2,0 a 2,8; y

(c) al menos una capa de sustrato laminada sobre la película metalizada;

10 en la que la composición interpolimérica de etileno/ $\alpha$ -olefina comprende (i) menor o igual que un 100 por ciento en peso de las unidades derivadas de etileno; y (ii) menor que un 30 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonomeros de  $\alpha$ -olefina.

15 2.- La estructura multicapa según la reivindicación 1, en la que la composición interpolimérica de etileno/ $\alpha$ -olefina tiene una Constante de Distribución de Comonomero (CDC) dentro del intervalo de 75 a 200, una insaturación vinílica menor que 0,15 vinilos por cada mil átomos de carbono presentes en la cadena principal de la composición polimérica basada en etileno; una relación de viscosidad a cizalladura nula (ZSVR) dentro del intervalo de 2 a 20; una densidad dentro del intervalo de 0,903 a 0,950 g/cm<sup>3</sup>, un índice de fluidez (12) dentro de un intervalo de 0,1 a 5 g/10 minutos, una distribución de peso molecular (Mw/Mn) dentro del intervalo de 1,8 a 4.

20 3.- La estructura multicapa según la reivindicación 1, en la que la al menos una capa de sustrato comprende al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en polietileno, polipropileno moldeado, polipropileno orientado biaxialmente y poli(tereftalato de etileno) con orientación biaxial.

4.- La estructura multicapa según la reivindicación 1, en la que la película metalizada además comprende una o más capas de polietileno adicionales.

25 5.- La estructura multicapa según la reivindicación 1, en la que la película metalizada se lamina sobre el sustrato mediante laminado de adhesivo o laminado por extrusión, y en la que la estructura multicapa exhibe mejor fuerza de enlace y menor transferencia de metal en comparación con una estructura multicapa que tiene misma composición, exceptuando que la capa de revestimiento contiene uno o más aditivos migratorios.

6.- La estructura multicapa según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la estructura es una bolsa o película de embalaje.

30 7.- La estructura multicapa según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la estructura está laminada, impresa y/o conformada para adoptar una forma concreta.

<b>Capa Sellante Interna</b>
<b>Capa Intermedia</b>
<b>Capa Metalizada Externa</b>
<b>Adhesivo</b>
<b>PET</b>

**FIG. 1**

<b>Capa Sellante Interna</b>
<b>Capa Intermedia</b>
<b>Capa Metalizada Externa</b>
<b>Resina de Extrusión</b>
<b>PET</b>

**FIG. 2**

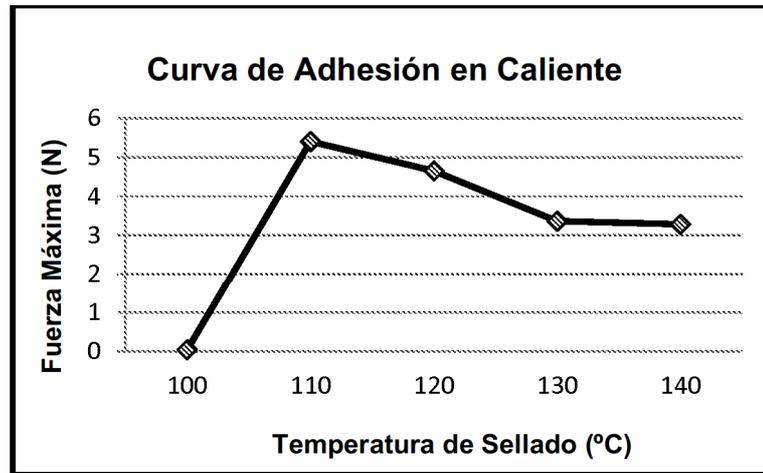


FIG. 3

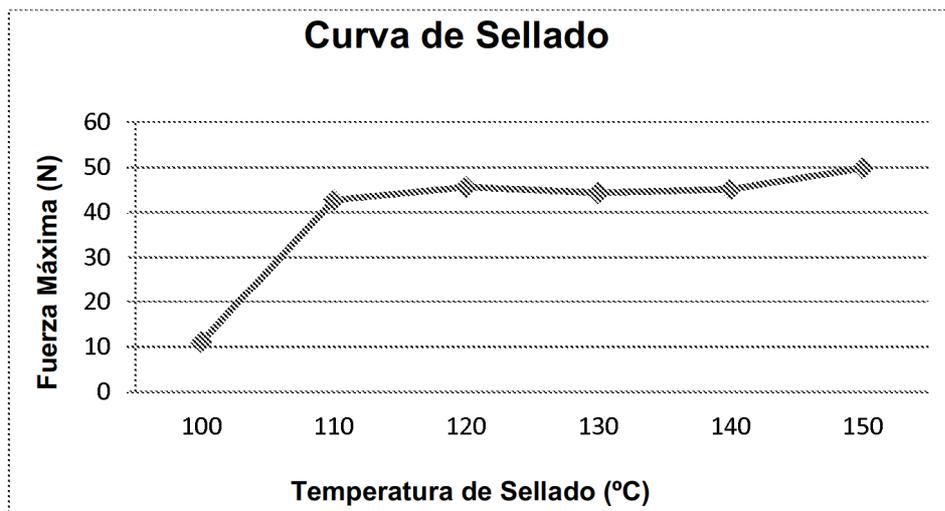


FIG. 4