

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 819 847**

51 Int. Cl.:

**B32B 27/32** (2006.01)  
**B32B 27/08** (2006.01)  
**B32B 27/36** (2006.01)  
**B32B 27/34** (2006.01)  
**B32B 27/30** (2006.01)  
**B32B 7/00** (2009.01)  
**B32B 7/02** (2009.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.08.2017 PCT/US2017/046765**  
 87 Fecha y número de publicación internacional: **15.03.2018 WO18048580**  
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.08.2017 E 17755029 (0)**  
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.07.2020 EP 3509839**

54 Título: **Películas multicapa y laminados y artículos que comprenden las mismas**

30 Prioridad:

**09.09.2016 WO PCT/CN2016/098578**

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

**19.04.2021**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PAN, JIANPING;  
YUN, XIAO BING;  
LIN, YIJIAN y  
CONG, RONGJUAN**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 819 847 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 laminados y artículos que comprenden las mismas

### Campo

Esta descripción se refiere a películas multicapa y a laminados y artículos que comprenden tales películas multicapa.

### 5 Introducción

La orientación es un método común para mejorar la resistencia física de películas poliméricas. Se han usado ciertas películas de polietileno orientado biaxialmente ("BOPE") para proporcionar dureza y transparencia, que son favorables para la reducción de calibre en aplicaciones de envasado flexible. Sin embargo, los procedimientos de orientación biaxial impactan negativamente en el rendimiento del termosellado de una película, especialmente en su temperatura de inicio del termosellado. Esto limita los usos potenciales de las películas de BOPE. Por consiguiente, serían beneficiosas nuevas películas de polietileno para su uso en aplicaciones de envasado que puedan proporcionar propiedades físicas mejoradas y un buen comportamiento de termosellado. El documento JP2000507645 describe una composición de película adhesiva para envasado de alimentos para cocinar y envasado de llenado en caliente.

### 15 Sumario

La presente invención proporciona películas de polietileno multicapa orientadas biaxialmente que proporcionan ventajosamente una o más propiedades deseables. Por ejemplo, en algunas realizaciones, una película multicapa orientada biaxialmente puede proporcionar ventajosamente un rendimiento de termosellado deseable.

En un aspecto, la presente invención proporciona una película de polietileno multicapa orientada biaxialmente que comprende la Capa A que es una capa adhesiva que tiene una superficie externa superior y una superficie externa inferior y que comprende una primera composición de polímero basado en etileno, en la que la primera composición de polímero basado en etileno tiene una densidad de por lo menos  $0.900 \text{ g/cm}^3$ , y un  $I_{\text{HDF} > 95}$  de 20-60 kg/mol, y un  $MW_{\text{HDF} > 95}$  de más de 130 kg/mol, en la que la Capa A comprende por lo menos el 50 por ciento en peso de la primera composición de polímero basado en etileno en base al peso de la Capa A, y la Capa B tiene una superficie externa superior y una superficie externa inferior, en la que la Capa B comprende uno o más polietilenos adicionales, en la que la superficie externa superior de la Capa B está en contacto adherente con una superficie externa inferior de la Capa A, y en la que la densidad de la primera composición de polímero basada en etileno es por lo menos  $0.002 \text{ g/cm}^3$  menor que la densidad de la Capa B.

En otros aspectos, la presente invención proporciona un laminado que comprende una primera película que comprende poli(tereftalato de etileno), polipropileno o poliamida, y una película de polietileno multicapa orientada biaxialmente según cualquiera de las realizaciones descritas aquí, en la que la primera película está estratificada con la película multicapa de polietileno.

En otros aspectos, la presente invención proporciona envases (por ejemplo, envases flexibles, bolsas, bolsas de fondo plano) formados a partir de cualquiera de las películas de polietileno multicapa orientadas biaxialmente descritas aquí.

Estas y otras realizaciones se describen con más detalle en la Descripción detallada.

### Descripción detallada

A menos que se indique lo contrario, esté implícito en el contexto o sea habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes están basados en peso, todas las temperaturas están en  $^{\circ}\text{C}$  y todos los métodos de ensayo están actualizados a la fecha de presentación de esta descripción.

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

"Polímero" quiere decir un compuesto polimérico preparado polimerizando monómeros, ya sean del mismo tipo o de diferente tipo. De ese modo, el término genérico polímero abarca el término homopolímero (empleado para referirse a polímeros preparados a partir de un solo tipo de monómero, entendiéndose que se pueden incorporar trazas de impurezas en la estructura del polímero) y el término interpolímero como se define a continuación. Se pueden incorporar trazas de impurezas (por ejemplo, residuos de catalizador) en y/o dentro del polímero. Un polímero puede ser un solo polímero, una mezcla de polímeros o una mezcla de polímeros.

El término "interpolímero", como se usa aquí, se refiere a polímeros preparados mediante la polimerización de por lo menos dos tipos diferentes de monómeros. El término genérico interpolímero incluye de este modo copolímeros (empleados para referirse a polímeros preparados a partir de dos tipos diferentes de monómeros) y polímeros preparados a partir de más de dos tipos diferentes de monómeros.

- Las expresiones "polímero basado en olefina" o "poliolefina", como se usan aquí, se refieren a un polímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria de monómero de olefina, por ejemplo, etileno o propileno (basado en el peso del polímero), y opcionalmente puede comprender uno o más comonómeros.
- 5 La expresión "polímero basado en etileno", como se usa aquí, se refiere a un polímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria de monómero de etileno basada en el peso del polímero, y opcionalmente puede comprender uno o más comonómeros.
- "Polipropileno" quiere decir un polímero que tiene más del 50% en peso de unidades derivadas del monómero de propileno.
- 10 La expresión "interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina", como se usa aquí, se refiere a un interpolímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria de monómero de etileno (basado en el peso del interpolímero) y una  $\alpha$ -olefina.
- La expresión "copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina", como se usa aquí, se refiere a un copolímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria de monómero de etileno (basado en el peso del copolímero), y una  $\alpha$ -olefina, como los dos únicos tipos de monómeros.
- 15 Las expresiones "que comprende", "que incluye", "que tiene" y sus derivados, no pretenden excluir la presencia de ningún componente, etapa o procedimiento adicional, tanto si se describe específicamente como si no. Para evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas mediante el uso de la expresión "que comprende" pueden incluir cualquier aditivo, adyuvante o compuesto adicional, ya sea polimérico o de otro tipo, a menos que se indique lo contrario. En contraste, la expresión "que consiste esencialmente en" excluye del alcance de cualquier cita posterior cualquier otro componente, etapa o procedimiento, excepto aquellos que no son esenciales para la operatividad. La expresión "que consiste en" excluye cualquier componente, etapa o procedimiento no delineado o enumerado específicamente.
- 20 "Polietileno" quiere decir polímeros que comprenden más del 50% en peso de unidades que se derivan del monómero de etileno. Esto incluye homopolímeros o copolímeros de polietileno (es decir, unidades derivadas de dos o más comonómeros). Las formas comunes de polietileno conocidas en la técnica incluyen polietileno de baja densidad (LDPE); polietileno lineal de baja densidad (LLDPE); polietileno de densidad ultra baja (ULDPE); polietileno de muy baja densidad (VLDPE); polietileno de densidad media (MDPE); y polietileno de alta densidad (HDPE). Estos materiales de polietileno son generalmente conocidos en la técnica; sin embargo, las siguientes descripciones pueden ser útiles para comprender las diferencias entre algunas de estas diferentes resinas de polietileno.
- 25 El término "LDPE" también se puede denominar "polímero de etileno de alta presión" o "polietileno altamente ramificado" y se define en el sentido de que el polímero es parcial o totalmente homopolimerizado o copolimerizado en autoclave o reactores tubulares a presiones superiores a 14.500 psi (100 MPa) con el uso de iniciadores de radicales libres, como peróxidos (véase, por ejemplo, el documento US 4,599,392).
- 30 Las resinas de LDPE normalmente tienen una densidad en el intervalo de 0.916 a 0.940 g/cm<sup>3</sup>.
- 35 El término "LLDPE" incluye resinas elaboradas con los sistemas catalíticos tradicionales de Ziegler-Natta, así como catalizadores de sitio único como bis-metalocenos (a veces denominados "m-LLDPE"), catalizadores post-metaloceno y catalizadores de geometría restringida, e incluye copolímeros u homopolímeros de polietileno lineales, sustancialmente lineales o heterogéneos. Los LLDPE contienen menos ramificaciones de cadena larga que los LDPE e incluyen los polímeros de etileno sustancialmente lineales que se definen con más detalle en las patentes de EE.UU. 5,272,236, 5,278,272, 5,582,923 y 5,733,155; las composiciones poliméricas de etileno lineales homogéneamente ramificadas como las de la patente de EE.UU. 3,645,992; los polímeros de etileno heterogéneamente ramificados tales como los preparados según el procedimiento descrito en la patente de EE.UU. No. 4076698; y/o mezclas de los mismos (tales como los descritos en el documento US 3,914,342 o documento US 5,854,045). Los LLDPE se pueden preparar mediante polimerización en fase gaseosa, en fase de disolución o en suspensión o cualquier combinación de los mismos, usando cualquier tipo de reactor o configuración de reactor conocida en la técnica, siendo los reactores de fase gaseosa y en suspensión los más preferidos.
- 40 El término "MDPE" se refiere a polietilenos que tienen densidades de 0.926 a 0.940 g/cm<sup>3</sup>. El "MDPE" se fabrica típicamente usando catalizadores de cromo o de Ziegler-Natta o usando catalizadores de metaloceno, geometría restringida o de sitio único, y típicamente tiene una distribución de peso molecular ("MWD") mayor que 2.5.
- 45 El término "HDPE" se refiere a polietilenos que tienen densidades superiores a alrededor de 0.940 g/cm<sup>3</sup>, que generalmente se preparan con catalizadores de Ziegler-Natta, catalizadores de cromo, catalizadores de post-metaloceno o catalizadores de geometría restringida.
- 50 El término "ULDPE" se refiere a polietilenos que tienen densidades de 0.880 a 0.912 g/cm<sup>3</sup>, que se preparan generalmente con catalizadores de Ziegler-Natta, catalizadores de cromo o catalizadores de sitio único que incluyen, pero no se limitan a, catalizadores de bis-metaloceno y catalizadores de geometría restringida.
- 55 Ciertos polímeros se caracterizan por prepararse en presencia de un "catalizador de un solo sitio" o ser "catalizados en un solo sitio". Se han usado comercialmente tres familias principales de catalizadores de un solo sitio (SSC) de

alta eficiencia para la preparación de copolímeros de polietileno. Estos son catalizador de metalloceno de un solo sitio de bis-ciclopentadienilo (también conocido como catalizador de Kaminsky), un catalizador de un solo sitio de mono-ciclopentadienilo de geometría restringida de medio sándwich (conocido como catalizador de geometría restringida, CGC, con la marca comercial de la tecnología INSITE™ de The Dow Chemical Company) y catalizadores de post-metalloceno. Se debe entender que los polímeros caracterizados por prepararse en presencia de un catalizador de un solo sitio o como catalizados en un solo sitio se prepararon en presencia de uno o más de tales catalizadores.

"Mezcla", "mezcla de polímeros" y términos similares quieren decir una composición de dos o más polímeros. Tal mezcla puede ser o no miscible. Una mezcla de este tipo puede estar separada en fases o no. Tal combinación puede contener o no una o más configuraciones de dominio, según se determina mediante espectroscopía electrónica de transmisión, dispersión de luz, dispersión de rayos X y cualquier otro método conocido en la técnica. Las mezclas no son laminados, pero una o más capas de un laminado pueden contener una mezcla.

La expresión "en contacto adherente" y términos similares quieren decir que una superficie externa de una capa y una superficie externa de otra capa se tocan y se unen en contacto entre sí, de modo que una capa no se puede retirar de la otra capa sin dañar las superficies exteriores en contacto de ambas capas.

En una realización, la presente invención proporciona una película de polietileno multicapa orientada biaxialmente que comprende la Capa A que es una capa adhesiva que tiene una superficie externa superior y una superficie externa inferior y que comprende una primera composición de polímero basado en etileno, en la que la primera composición de polímero tiene una densidad de por lo menos 0.900 g/cm<sup>3</sup>, e I<sub>HDF>95</sub> de 20-60 kg/mol, y un MW<sub>HDF>95</sub> de más de 130 kg/mol, en la que la Capa A comprende por lo menos el 50 por ciento en peso de la primera composición de polímero basado en etileno en base al peso de la Capa A, y la Capa B tiene una superficie externa superior y una superficie externa inferior, en la que la Capa B comprende uno o más polietilenos adicionales, en la que la superficie externa superior de la Capa B está en contacto adherente con una superficie externa inferior de la Capa A, y en la que la densidad de la primera composición de polímero basado en etileno es por lo menos 0.002 g/cm<sup>3</sup> menor que la densidad de la Capa B.

En algunas realizaciones, la Capa A comprende además por lo menos uno de polietileno de densidad ultra baja, polietileno de baja densidad, elastómero de poliolefina, etileno-acetato de vinilo, etileno-acetato de etilo y combinaciones de los mismos.

La capa A, en algunas realizaciones, tiene un grosor de por lo menos un micrómetro. En algunas realizaciones, la capa A tiene un grosor de por lo menos tres micrómetros. La capa A tiene un grosor de por lo menos 5 micrómetros en algunas realizaciones.

En algunas realizaciones, la capa B comprende una segunda composición de polímero basado en etileno que comprende de 20 a 50% en peso de un primer polímero de polietileno lineal de baja densidad que tiene una densidad superior a 0.925 g/cm<sup>3</sup> y un I<sub>2</sub> inferior a 2 g/10 min; y de 80 a 50% en peso de un segundo polímero de polietileno lineal de baja densidad que tiene una densidad inferior a 0.925 g/cm<sup>3</sup> y un I<sub>2</sub> mayor de 2 g/10min, en la que la segunda composición de polímero basado en etileno tiene un I<sub>2</sub> de 0.5 a 10 g/10 min y una densidad de 0.910 a 0.940 g/cm<sup>3</sup>.

En algunas realizaciones, la película comprende además una tercera capa, capa C, que tiene una superficie externa superior, en la que la capa C comprende polietileno, en la que la superficie externa superior de la capa C está en contacto adherente con la superficie externa inferior de la capa B y en la que la densidad de la primera composición de polímero basado en etileno es por lo menos 0.002 g/cm<sup>3</sup> menor que la densidad promedio de la capa C.

En algunas realizaciones, la película tiene una temperatura de inicio de termosellado de 125°C o menos.

Algunas realizaciones de la presente invención se refieren a artículos, en las que el artículo comprende cualquiera de las películas de polietileno multicapa orientadas biaxialmente descritas aquí.

Algunas realizaciones de la presente invención se refieren a laminados. En algunas realizaciones, un laminado comprende una primera película que comprende poli(tereftalato de etileno), polipropileno o poliamida, y una película de polietileno multicapa orientada biaxialmente según cualquiera de las realizaciones descritas aquí, en la que la primera película se estratifica con la película de polietileno multicapa. La primera película se puede estratificar con la película de polietileno multicapa mediante estratificación en seco, estratificación sin disolvente o estratificación por extrusión en algunas realizaciones. Algunas realizaciones de la presente invención se refieren a artículos formados a partir de cualquiera de los laminados descritos aquí.

### Capa adhesiva

Las películas multicapa orientadas biaxialmente de la presente invención comprenden una primera capa (Capa A) que es una capa adhesiva.

En una realización, la Capa A comprende una primera composición de polímero basado en etileno, en la que la

primera composición de polímero basado en etileno tiene una densidad de por lo menos 0.900 g/cm<sup>3</sup>, e I<sub>HDF> 95</sub> de 20-60 kg/mol, y un MW<sub>HDF> 95</sub> de más de 130 kg/mol, en la que la Capa A comprende por lo menos el 50 por ciento en peso de la primera composición de polímero basado en etileno en base al peso de la Capa A.

5 En algunas realizaciones, la primera composición de polímero basado en etileno exhibe por lo menos dos picos locales, excluyendo la fracción soluble, en la distribución de comonomero medida por el fraccionamiento por elución y cristalización (CEF), según se determina usando el método de medida de CEF descrito en la sección Métodos de ensayo. Los picos locales se definen aquí como los máximos locales. Los máximos locales están separados por un mínimo local. C es la fracción en peso de la fracción de polímero a la temperatura de elución, T, en el análisis de CEF (como se define en el método de medida de CEF). En el máximo local, la fracción en peso de la fracción de polímero (C) está en el valor más alto en relación con el punto de datos que lo rodea inmediatamente. La fracción en peso de la fracción de polímero (C) en el máximo local es por lo menos un 10% mayor que el valor en el mínimo local más cercano.

15 En algunas realizaciones, la primera composición de polímero basado en etileno tiene una densidad de por lo menos 0.900 g/cm<sup>3</sup>. La primera composición de polímero basado en etileno tiene una densidad de por lo menos 0.905 g/cm<sup>3</sup> en algunas realizaciones. En algunas realizaciones, la primera composición de polímero basado en etileno tiene una densidad de por lo menos 0.908 g/cm<sup>3</sup>. La primera composición de polímero basado en etileno, en algunas realizaciones, tiene una densidad de por lo menos 0.910 g/cm<sup>3</sup>. En algunas realizaciones, la primera composición de polímero basado en etileno tiene una densidad de 0.900 a 0.925 g/cm<sup>3</sup>. Todos los valores individuales y subintervalos desde 0.900 g/cm<sup>3</sup> hasta 0.925 g/cm<sup>3</sup> están incluidos aquí y se describen aquí; por ejemplo, la densidad de la primera composición de polímero basado en etileno puede ser de un límite inferior de 0.900, 0.903, 0.905, 0.908, 0.910, 0.912, 0.915, 0.918 o 0.920 g/cm<sup>3</sup> hasta un límite superior de 0.920, 0.922 o 0.925 g/cm<sup>3</sup>. En algunas realizaciones, la primera composición de polímero basado en etileno tiene una densidad de 0.905 a 0.920 g/cm<sup>3</sup>.

25 En algunas realizaciones, el índice de fusión (I<sub>2</sub>) de la primera composición de polímero basado en etileno es de 0.1 g/10 minutos a 10 g/10 minutos. Todos los valores individuales y subintervalos de 0.1 g/10 minutos a 10 g/10 minutos se incluyen aquí y se describen aquí. Por ejemplo, la primera composición de polímero basado en etileno puede tener un índice de fusión desde un límite inferior de 0.1, 0.5 o 1.0 g/10 minutos hasta un límite superior de 5, 7 o 10 g/10 minutos.

30 La primera composición de polímero basado en etileno puede estar caracterizada por el índice de fracción de alta densidad (I<sub>HDF> 95</sub>) y el peso molecular de la fracción de alta densidad (MW<sub>HDF> 95</sub>), cada uno de los cuales se puede medir como se describe a continuación. Como se expone con más detalle a continuación, la fracción de alta densidad de la primera composición de polímero basado en etileno es la fracción que tiene una temperatura de elución superior a 95.0°C en el fraccionamiento por elución y cristalización (CEF). Sin desear estar ligado a una teoría particular, se cree que estas propiedades combinadas con la primera composición de polímero basado en etileno que tiene una densidad menor que la densidad promedio de por lo menos la Capa B mejoran el rendimiento de sellado de la película después de la orientación biaxial.

35 La primera composición de polímero basado en etileno tiene un I<sub>HDF> 95</sub> de 20 a 60 kg/mol en algunas realizaciones. En algunas realizaciones, la primera composición de polímero basado en etileno tiene un I<sub>HDF</sub> de 25-55 kg/mol. La primera composición de polímero basado en etileno tiene un I<sub>HDF</sub> de 30-50 kg/mol en algunas realizaciones.

40 Con respecto al peso molecular de la fracción de alta densidad de la primera composición de polímero basado en etileno, en algunas realizaciones, la primera composición de polímero basado en etileno tiene un MW<sub>HDF> 95</sub> de más de 130 kg/mol. En algunas realizaciones, la primera composición de polímero basado en etileno tiene un MW<sub>HDF> 95</sub> de hasta 400 kg/mol. La primera composición de polímero basado en etileno, en algunas realizaciones, tiene un MW<sub>HDF> 95</sub> entre 130 kg/mol y 400 kg/mol.

45 En algunas realizaciones, la primera composición de polímero basado en etileno tiene un I<sub>HDF> 95</sub> de 20-60 kg/mol y un MW<sub>HDF> 95</sub> de más de 130 kg/mol. La primera composición de polímero basado en etileno tiene un I<sub>HDF> 95</sub> de 25-55 kg/mol y un MW<sub>HDF> 95</sub> de 130 a 400 kg/mol en algunas realizaciones. La primera composición de polímero basado en etileno, en algunas realizaciones, tiene un I<sub>HDF> 95</sub> de 30-50 kg/mol y un MW<sub>HDF> 95</sub> de 130 a 400 kg/mol.

50 En algunas realizaciones, la primera composición de polímero basado en etileno comprende por lo menos 50 por ciento en peso de la Capa A, basado en el peso de la Capa A. La capa A, en algunas realizaciones, comprende por lo menos 60 por ciento en peso de la primera composición de polímero basado en etileno basado en el peso de la Capa A. En algunas realizaciones, la primera composición de polímero basado en etileno comprende por lo menos el 70 por ciento en peso de la Capa A, basado en el peso de la Capa A. En algunas realizaciones, la primera composición de polímero basado en etileno comprende por lo menos el 80 por ciento en peso de la Capa A, basado en el peso de la Capa A. La Capa A, en algunas realizaciones, comprende por lo menos el 90 por ciento en peso de la primera composición de polímero basado en etileno en base al peso de la Capa A. En algunas realizaciones, la primera composición de polímero basado en etileno comprende por lo menos el 95 por ciento en peso de la Capa A, basado en el peso de la Capa A.

Además de la primera composición de polímero basado en etileno, la capa adhesiva (Capa A), en algunas realizaciones, puede comprender además por lo menos un polímero adicional, y el por lo menos un polímero

- adicional se puede seleccionar de polietileno de densidad ultra baja, polietileno de baja densidad, elastómero de poliolefina, etileno-acetato de vinilo, etileno-acetato de etilo o combinaciones de los mismos en una cantidad inferior al 50 por ciento en peso de la capa adhesiva (Capa A). La Capa A, en algunas realizaciones, comprende menos del 40 por ciento en peso de cualquier polímero adicional basado en el peso de la Capa A. En algunas realizaciones, la Capa A comprende menos del porcentaje en peso de cualquier polímero adicional, basado en el peso de la Capa A. En algunas realizaciones, la Capa A comprende menos del 20 por ciento en peso de cualquier polímero adicional, basado en el peso de la Capa A. La Capa A, en algunas realizaciones, comprende menos del 10 por ciento en peso de cualquier polímero adicional basado en el peso de la Capa A. En algunas realizaciones, la Capa A comprende menos del 5 por ciento en peso de cualquier polímero adicional, basado en el peso de la Capa A.
- 10 En algunas realizaciones de la presente invención, la capa A tiene un grosor de por lo menos 1 micrómetro. La capa A, en algunas realizaciones, tiene un grosor de por lo menos 3 micrómetros. La capa A, en algunas realizaciones, tiene un grosor de por lo menos 5 micrómetros.

### Capa B

- 15 Las películas de polietileno multicapa orientadas biaxialmente de la presente invención incluyen una segunda capa (Capa B) que tiene una superficie externa superior y una superficie externa inferior, en la que la superficie externa superior de la Capa B está en contacto adherente con una superficie externa inferior de la capa adhesiva (Capa A).

- 20 En general, la Capa B se puede formar a partir de cualquier polietileno o mezcla de polietileno conocida por las personas expertas en la técnica. El polietileno puede ser particularmente deseable ya que puede permitir la coextrusión de la Capa B con la capa adhesiva. En tales realizaciones, la Capa B puede comprender cualquier polietileno que las personas expertas en la técnica saben que es apropiado para su uso como capa en una película multicapa basándose en las enseñanzas del presente documento. Por ejemplo, el polietileno que se puede usar en la Capa B, en algunas realizaciones, puede ser polietileno de densidad ultra baja (ULDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de alta densidad de alta resistencia a la fusión (HMS-HDPE), polietileno de densidad ultra alta (UHDPE), polietilenos mejorados y otros, incluidas sus mezclas.

- 25 En algunas realizaciones, la capa B comprende una segunda composición de polímero basado en etileno que comprende de 20 a 50% en peso de un primer polímero de polietileno lineal de baja densidad que tiene una densidad superior a 0.925 g/cm<sup>3</sup> y un I<sub>2</sub> inferior a 2 g/10 min; y de 80 a 50% en peso de un segundo polímero de polietileno lineal de baja densidad que tiene una densidad inferior a 0.925 g/cm<sup>3</sup> y un I<sub>2</sub> mayor de 2 g/10 min, en la que la segunda composición de polietileno tiene un I<sub>2</sub> de 0.5 a 10 g/10 min y una densidad de 0.910 a 0.940 g/cm<sup>3</sup>. Se pueden encontrar ejemplos de tales composiciones de polímero basado en etileno en la publicación PCT No. WO2015/154253.

- 30 La capa B tiene una densidad que es mayor que la densidad de la primera composición de polímero basado en etileno usada en la capa adhesiva (la primera composición de polímero basado en etileno descrita en relación con la capa A anterior). Sin desear estar vinculados a una teoría en particular, se cree que la menor densidad de la primera composición de polímero basado en etileno combinada con sus valores de I<sub>HDF</sub> > 95 y MW<sub>HDF</sub> > 95 mejoran el rendimiento de sellado de la película después de la orientación biaxial.

- 35 En algunas realizaciones, la primera composición de polímero basado en etileno en la capa adhesiva tiene una densidad que es por lo menos 0.002 g/cm<sup>3</sup> menor que la densidad de la Capa B. La densidad de la primera composición de polímero basado en etileno en la capa adhesiva, en algunas realizaciones, es por lo menos 0.005 g/cm<sup>3</sup> menor que la densidad de la Capa B. La densidad de la primera composición de polímero basado en etileno en la capa adhesiva es por lo menos 0.010 g/cm<sup>3</sup> menor que la densidad de la Capa B en algunas realizaciones. Las densidades se miden como se describe aquí.

### Otras capas

- 40 En algunas realizaciones, la primera composición de polímero basado en etileno en la capa adhesiva tiene una densidad que es por lo menos 0.002 g/cm<sup>3</sup> menor que la densidad de la Capa B. La densidad de la primera composición de polímero basado en etileno en la capa adhesiva, en algunas realizaciones, es por lo menos 0.005 g/cm<sup>3</sup> menor que la densidad de la Capa B. La densidad de la primera composición de polímero basado en etileno en la capa adhesiva es por lo menos 0.010 g/cm<sup>3</sup> menor que la densidad de la Capa B en algunas realizaciones. Las densidades se miden como se describe aquí.
- 45 Algunas realizaciones de películas de polietileno multicapa orientadas biaxialmente de la presente invención pueden incluir capas más allá de las descritas anteriormente. En tales realizaciones que comprenden tres o más capas, la superficie externa superior de la Capa A seguiría siendo la superficie externa superior de la película. En otras palabras, cualquier capa adicional estaría en contacto adherente con una superficie externa inferior de la Capa B, u otra capa intermedia.
- 50 En algunas realizaciones, la primera composición de polímero basado en etileno en la capa adhesiva (Capa A) tiene una densidad que es por lo menos 0.002 g/cm<sup>3</sup> menor que la densidad de las capas (distintas de la Capa A) que comprenden más del 50% del grosor total de la película. Es decir, independientemente de si la película comprende una capa o cinco capas además de la Capa A, en tales realizaciones, la primera composición de polímero basado en etileno en la capa adhesiva tiene una densidad por lo menos 0.002 g/cm<sup>3</sup> menos que la densidad de las capas que son más del 50% del grosor total de la película. En algunas realizaciones, la primera composición de polímero basado en etileno en la capa adhesiva (Capa A) tiene una densidad por lo menos 0.005 g/cm<sup>3</sup> menor que la densidad de las capas (distintas de la Capa A) que comprenden más del 50% del grosor total de la película. La primera composición de polímero basado en etileno en la capa adhesiva (Capa A), en algunas realizaciones, tiene

una densidad por lo menos 0.010 g/cm<sup>3</sup> menor que la densidad de las capas (distintas de la Capa A) que comprenden más del 50% del grosor total de la película.

5 Por ejemplo, en algunas realizaciones, una película de polietileno multicapa comprende además la Capa C que tiene una superficie externa superior y una superficie externa inferior, en la que la Capa C comprende polietileno y en la que la superficie externa superior de la Capa C está en contacto adherente con la superficie externa inferior de Capa B.

10 En general, la Capa C se puede formar a partir de cualquier polietileno o mezcla de polietileno conocida por las personas expertas en la técnica. El polietileno puede ser particularmente deseable ya que puede permitir la coextrusión de la Capa C con la Capa B y la Capa A (la capa adhesiva). Por ejemplo, el polietileno que se puede usar en la Capa C, en algunas realizaciones, puede ser polietileno de densidad ultra baja (ULDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de alta densidad de alta resistencia a la fusión (HMS-HDPE), polietileno de densidad ultra alta (UHDPE), polietilenos mejorados y otros.

15 En algunas realizaciones, la Capa C tiene una densidad que es mayor que la densidad de la primera composición de polímero basado en etileno usada en la capa adhesiva (la primera composición de polímero basado en etileno caracterizada en relación con la Capa A anterior). En algunas realizaciones, la primera composición de polímero basado en etileno en la capa adhesiva tiene una densidad que es por lo menos 0.002 g/cm<sup>3</sup> menor que la densidad de la Capa C. La densidad de la primera composición de polímero basado en etileno en la capa adhesiva, en algunas realizaciones, es por lo menos 0.005 g/cm<sup>3</sup> menor que la densidad de la Capa C. La densidad de la primera composición de polímero basado en etileno en la capa adhesiva es por lo menos 0.010 g/cm<sup>3</sup> menor que la densidad de la Capa C en algunas realizaciones. Las densidades se miden como se describe aquí.

20 En algunas realizaciones, la Capa C y/o cualquier capa adicional pueden tener la misma composición que la Capa B.

25 La película multicapa puede comprender incluso más capas en algunas realizaciones. En algunas realizaciones, cada una de las capas comprende sustancialmente polímeros basados en etileno. En algunas realizaciones, cada una de las capas en la película de polietileno multicapa orientada biaxialmente comprende por lo menos 95% en peso de polímeros basados en etileno basado en el peso de la capa. Cada una de las capas de la película de polietileno multicapa orientada biaxialmente, en algunas realizaciones, comprende por lo menos 98% en peso de polímeros basados en etileno basado en el peso de la capa. En algunas realizaciones, cada una de las capas de la película de polietileno multicapa orientada biaxialmente comprende por lo menos 99% en peso de polímeros basados en etileno basado en el peso de la capa.

### 30 **Aditivos**

Se debe entender que cualquiera de las capas anteriores puede comprender además uno o más aditivos conocidos por las personas expertas en la técnica tales como, por ejemplo, antioxidantes, estabilizadores de luz ultravioleta, estabilizadores térmicos, agentes deslizantes, antibloqueo, agentes antiestáticos, pigmentos, o colorantes, coadyuvantes de proceso, catalizadores de reticulación, retardantes de la llama, cargas y agentes espumantes.

35 Las películas de polietileno multicapa orientadas biaxialmente que comprenden las combinaciones de capas descritas aquí pueden tener una variedad de grosores dependiendo, por ejemplo, del número de capas, del uso pretendido de la película y de otros factores. Las películas multicapa de la presente invención, en algunas realizaciones, tienen un grosor de 15 a 200 micrómetros (típicamente, 30-100 micrómetros).

### Métodos de preparación de películas multicapa orientadas biaxialmente

40 Se pueden formar películas multicapa usando técnicas conocidas por las personas expertas en la técnica basadas en las enseñanzas de la presente. Por ejemplo, para aquellas capas que se pueden coextruir, tales capas se pueden coextruir en forma de películas sopladas o películas moldeadas usando técnicas conocidas por las personas expertas en la técnica basadas en las enseñanzas de la presente. En particular, en base a las composiciones de las diferentes capas de película descritas aquí, las líneas de fabricación de película soplada y las líneas de fabricación de película fundida se pueden configurar para coextruir películas multicapa de la presente invención en una sola etapa de extrusión usando técnicas conocidas por las personas expertas en la técnica basado en las enseñanzas de la presente.

45 En algunas realizaciones, la película de polietileno se orienta biaxialmente usando un procedimiento de orientación biaxial secuencial de marco tensor. Tales técnicas son generalmente conocidas por las personas expertas en la técnica. En otras realizaciones, la película de polietileno se puede orientar biaxialmente usando otras técnicas conocidas por las personas expertas en la técnica basadas en las enseñanzas de la presente, tales como procedimientos de orientación de doble burbuja. En general, con un procedimiento de orientación biaxial secuencial de un marco tensor, el marco tensor se incorpora como parte de una línea de coextrusión multicapa. Después de la extrusión en una boquilla plana, la película se enfría en un rodillo de enfriamiento y se sumerge en un baño de agua lleno de agua a temperatura ambiente. A continuación, la película fundida se pasa a una serie de rodillos con diferentes velocidades de giro para lograr el estiramiento en la dirección de la máquina. Hay varios pares de rodillos en el segmento de estiramiento MD de la línea de fabricación y todos se calientan con aceite. Los rodillos

5 emparejados funcionan secuencialmente como rodillos precalentados, rodillos de estiramiento y rodillos para relajar y recocer. La temperatura de cada par de rodillos se controla por separado. Después de estirar en la dirección de la máquina, la banda de película se pasa a un horno de aire caliente con marco tensor con zonas de calentamiento para realizar el estiramiento en la dirección transversal. Las primeras zonas son para precalentamiento, seguidas por zonas para estiramiento y a continuación las últimas zonas para recocado.

10 En algunas realizaciones, la película de polietileno se puede orientar en la dirección de la máquina con una relación de estiramiento de 2:1 a 6:1, o como alternativa, con una relación de estiramiento de 3:1 a 5:1. La película de polietileno, en algunas realizaciones, se puede orientar en la dirección transversal con una relación de estiramiento de 2:1 a 9:1, o como alternativa, con una relación de estiramiento de 3:1 a 8:1. En algunas realizaciones, la película de polietileno se orienta en la dirección de la máquina con una relación de estiramiento de 2:1 a 6:1 y en la dirección transversal con una relación de estiramiento de 2:1 a 9:1.

En algunas realizaciones, dependiendo, por ejemplo, de la aplicación de uso final, la película de polietileno orientada biaxialmente se puede tratar en corona o imprimir usando técnicas conocidas por las personas expertas en la técnica.

15 Después de la orientación biaxial, las películas de polietileno multicapa de la presente invención, en algunas realizaciones, pueden proporcionar ventajosamente propiedades de sellado deseables tales como resistencia al termosellado y temperatura de inicio del termosellado. En algunas realizaciones, las películas de polietileno multicapa orientadas biaxialmente de la presente invención exhiben una temperatura de inicio de termosellado de 125°C o menos. En algunas realizaciones, las películas de polietileno multicapa orientadas biaxialmente de la presente invención exhiben una temperatura de inicio del termosellado de 110°C o menos. Las películas de polietileno multicapa orientadas biaxialmente de la presente invención, en algunas realizaciones, exhiben una temperatura de inicio del termosellado de 105°C o menos. En algunas realizaciones, las películas de polietileno multicapa orientadas biaxialmente de la presente invención exhiben una temperatura de inicio de termosellado de 100°C o menos.

25 En algunas realizaciones, además de las propiedades de sellado deseables, las películas de polietileno multicapa orientadas biaxialmente de la presente invención también pueden exhibir propiedades físicas deseables tales como resistencia a la tracción, módulo y/o elongación.

#### Laminados

30 Algunas realizaciones de la presente invención también se refieren a laminados. En algunas de tales realizaciones, un laminado comprende una primera película estratificada a una película de polietileno multicapa orientada biaxialmente según cualquiera de las realizaciones descritas aquí. La primera película puede ser, por ejemplo, poli(tereftalato de etileno), polipropileno o poliamida, en varias realizaciones.

35 En tales realizaciones, una superficie externa superior de la primera película (por ejemplo, una película que no es de polietileno) se estratifica a una superficie externa inferior de la capa no adhesiva de la película de polietileno multicapa orientada biaxialmente (por ejemplo, la superficie externa inferior de Capa C si la película multicapa comprende 3 capas en una configuración A/B/C, siendo la Capa A la capa adhesiva).

La primera película se puede estratificar a la película de polietileno multicapa orientada biaxialmente usando técnicas conocidas por las personas expertas en la técnica tales como, por ejemplo, estratificación en seco, estratificación sin disolvente, estratificación por extrusión y otras técnicas.

#### Artículos

40 Las realizaciones de la presente invención también proporcionan artículos formados a partir de cualquiera de las películas o laminados de polietileno multicapa orientados biaxialmente que incorporan dichas películas descritas aquí. Los ejemplos de tales artículos pueden incluir envases, envases flexibles y bolsas. En algunas realizaciones, los envases de la presente invención pueden comprender un líquido, un polvo, un producto alimenticio u otros artículos. Los artículos y envases de la presente invención se pueden formar a partir de películas o laminados multicapa descritos aquí usando técnicas conocidas por las personas expertas en la técnica en vista de las enseñanzas contenidas aquí.

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

#### Ejemplos

##### Primera y segunda composiciones de polímero basado en etileno

50 Los siguientes ejemplos utilizan una primera composición de polímero basado en etileno (1<sup>a</sup> Comp de PE) y una segunda composición de polímero basado en etileno (2<sup>a</sup> PE) que se preparan de la siguiente manera.

Todas las materias primas (componentes de monómero, comonómero, hidrógeno, disolvente y catalizador) se suministran como componentes secos de alta pureza (se retiran el agua y otras purezas polares) o se purifican y secan usando tamices moleculares antes de introducirlos en el medio de reacción. El disolvente del procedimiento

es un disolvente isoparafínico de alta pureza con un intervalo de ebullición estrecho, Isopar-E, apropiado para mantener una sola fase de disolución en el sistema de reacción. Todas las corrientes de alimentación del reactor se presurizan por encima de la presión de reacción y son de flujo controlado mediante un sistema de medidores de flujo, válvulas de control y bombas según sea necesario para mantener los flujos de alimentación del reactor en las relaciones especificadas en la Tabla 1. La corriente de alimentación al reactor (disolvente, monómero, comonómero e hidrógeno) es de temperatura controlada para mantener una sola fase de disolución pasando la corriente de alimentación a través de un intercambiador de calor.

Los reactores continuos de polimerización en disolución se configuran en serie, añadiendo el efluente del primer reactor al segundo reactor. Cada reactor de polimerización en disolución consta de un reactor de bucle circulante, isotérmico, no adiabático, lleno de líquido que imita un reactor de depósito continuamente agitado (CSTR) con retirada de calor. La nueva alimentación a cada reactor de polimerización se inyecta en cada reactor en dos localizaciones con volúmenes de reactor aproximadamente iguales entre cada localización de inyección. Los componentes del catalizador se inyectan en cada reactor de polimerización por medio de agujones de inyección especialmente diseñados. El flujo de alimentación del componente catalizador primario a cada reactor se controla para mantener la conversión del monómero del reactor en el objetivo especificado. El componente o los componentes del cocatalizador se alimentan basándose en las relaciones molares especificadas calculadas al componente catalizador primario.

El catalizador del primer reactor (Cat A) es [N-(1,1-dimetiletil)-1,1-dimetil-1-[(1,2,3,3a,8a-η)-1,5,6,7-tetrahidro-2-metils-indacen-1-il]silanaminato(2-)-κN] [(1,2,3,4η)-1,3-pentadieno]-titanio. El Cocatalizador 1 del Primer Reactor (Cat B) es tetrakis(pentafluorofenil)borato de bis(alquilebo hidrogenado)metilamonio. El Cocatalizador 2 del Primer Reactor (Cat C) es metilaluminoxano modificado (MMAO). El Catalizador del Segundo Reactor (Cat D) es un catalizador de tipo Ziegler-Natta soportado típico, que es particularmente útil a las altas temperaturas de polimerización del procedimiento en disolución. Los ejemplos de tales composiciones son los derivados de compuestos de organomagnesio, haluros de alquilo o haluros de aluminio o cloruro de hidrógeno y un compuesto de metal de transición. Los ejemplos de tales catalizadores se describen en las patentes de EE.UU. Nos. 4,612,300; 4,314,912; y 4,547,475: El Cocatalizador del Segundo Reactor (Cat E) es trietilaluminio (TEA).

Inmediatamente después de la introducción de cualquier corriente nueva en cada reactor, la nueva corriente de alimentación se mezcla con el contenido del reactor de polimerización circulante con elementos de mezcla estáticos. El contenido de cada reactor se hace circular continuamente a través de intercambiadores de calor responsables de retirar gran parte del calor de reacción y con la temperatura del lado del refrigerante responsable de mantener un entorno de reacción isotérmico a la temperatura especificada. La circulación alrededor de cada circuito del reactor es proporcionada por una bomba. Las condiciones específicas para cada reactor se especifican en la Tabla 1.

El efluente del segundo reactor entra en una zona en la que se detiene la reacción con la adición y la reacción del catalizador activo con un reactivo apropiado (típicamente agua). En esta misma localización también se pueden añadir otros aditivos. Después de la desactivación del catalizador y la adición de aditivos, el efluente del reactor entra en un sistema de desvolatilización donde el polímero se retira de la corriente no polimérica. A la masa fundida de polímero aislada se le pueden añadir aditivos adicionales mezclándola con una corriente de masa fundida de polímero adicional, después de lo cual la masa fundida de polímero combinada final se granula y recoge. La corriente sin polímero pasa a través de varios equipos que purifican y preparan la corriente para su reutilización. La mayor parte de la corriente no polimérica reciclada se retroalimenta al sistema del reactor después de pasar por un sistema de purificación. Se purga del proceso una pequeña cantidad de la corriente no polimérica.

Tabla 1

		1ª Comp de PE	2ª Comp de PE
Configuración del reactor	Tipo	Dos en serie	Dos en serie
Tipo de comonómero	Tipo	1-octeno	1-octeno
Relación de flujo másico de disolvente de alimentación del primer reactor/etileno	g/g	5.0	5.0
Relación de flujo másico de comonómero de alimentación del primer reactor/etileno	g/g	0.63	0.49
Relación de flujo másico de hidrógeno de alimentación del primer reactor/etileno	g/g	9.7E-05	3.5E-04
Temperatura del primer reactor	°C	135	140
Presión del primer reactor	barg	50	50

## ES 2 819 847 T3

		1ª Comp de PE	2ª Comp de PE
Conversión de etileno del primer reactor	%	77.6	86.7
Catalizador del primer reactor		Cat A	Cat A
Cocatalizador 1 del primer reactor	Tipo	Cat B	Cat B
Cocatalizador 2 del primer reactor	Tipo	Cat C	Cat C
Relación molar de cocatalizador 1 del primer reactor a catalizador (relación de B a Ti)	Relación	1.3	1.8
Relación molar de cocatalizador 2 del primer reactor a eliminador (relación de Al a Ti)	Relación	2.5	10.0
Tiempo de residencia del primer reactor	min	8.8	14.9
Relación de flujo másico de disolvente de alimentación del segundo reactor/etileno	g/g	2.2	2.1
Relación de flujo másico de comonomero de alimentación del segundo reactor/etileno	g/g	0.133	0.085
Relación de flujo másico de hidrógeno de alimentación del segundo reactor/etileno	g/g	8.3E-05	8.2E-05
Temperatura del segundo reactor	°C	185	190
Presión del segundo reactor	barg	50	50
Conversión de etileno del segundo reactor	%	89.1	91.4
Catalizador del segundo reactor	Tipo	Cat D	Cat D
Cocatalizador de segundo reactor	Tipo	Cat E	Cat E
Relación molar de cocatalizador a catalizador del segundo reactor (relación de Al a Ti)	Relación	4.0	4.1
Tiempo de residencia del segundo reactor	min	5.7	7.2

Otras resinas usadas en los ejemplos, así como otras propiedades de LLDPE y 1ª Comp de PE, a continuación, se muestran en la Tabla 2:

Tabla 2

	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	I <sub>2</sub> (g/10 min)	MW <sub>HDF&gt;95</sub> (kg/mol)	I <sub>HDF&gt;95</sub> (kg/mol)
LDPE	0.918	2.3	-	-
PE1 mejorado	0.915	3.5	125.5	13.7
PE2 mejorado	0.916	1	128.5	18.8
PE3 mejorado	0.912	0.85	55.3	0.3
1ª Comp de PE	0.914	1.5	146.4	35.8
2ª Comp de PE	0.927	1.5	149	68.1

5

LDPE es DOW™ LDPE 6211, que es un polietileno de baja densidad comercializado por The Dow Chemical Company. El PE1 mejorado es ELITE™ 5220G, que es un polietileno mejorado disponible comercialmente de The Dow Chemical Company. El PE2 mejorado es ELITE™ 5400G, que es un polietileno mejorado disponible

comercialmente en The Dow Chemical Company. El PE3 mejorado es ELITE™ AT 6401, que es un polietileno mejorado disponible comercialmente de The Dow Chemical Company. Los valores de  $MW_{HDF>95}$  e  $I_{HDF>95}$  se determinan como se describe en la sección Métodos de ensayo a continuación.

Ejemplo 1

- 5 Las películas de dos capas (A/B) que tienen las estructuras mostradas en la Tabla 3 se fabrican usando una línea de película fundida. Aunque la línea de película fundida está equipada con tres extrusoras, una de las extrusoras de capa superficial (L/D = 25) y la extrusora de capa central (L/D = 30) usan el mismo material para proporcionar efectivamente una sola Capa B. La otra extrusora de capa superficial (L/D = 25) usa los componentes de la capa adhesiva para proporcionar la Capa A. Las películas tienen un grosor nominal de 1000 micrómetros y están hechas con una línea de película fundida Dr. Collin equipada con una boquilla plana de 30.48 cm (12 pulgadas) de ancho. La abertura de la boquilla es de 45 mil y la tasa de producción es de alrededor de 8 kg/h. La temperatura de la masa fundida es de 244°C y la temperatura de la boquilla se fija a 260°C.

Tabla 3

	Capa A (capa adhesiva)	Capa B
Película comparativa A	90% de 2ª Comp de PE 10% de LDPE	90% de 2ª Comp de PE 10% de LDPE
Película comparativa B	100% de PE1 mejorado	90% de 2ª Comp de PE 10% LDPE
Película de la invención 1	100% de 1ª Comp de PE	90% de 2ª Comp de PE 10% de LDPE

- 15 Los grosores nominales de las Capas son: Capa A - 150 micrómetros; Capa B - 850 micrómetros.

Las películas fundidas se orientan biaxialmente con un estirador Accupull. La orientación biaxial simultánea se realiza a 118°C y una velocidad de estiramiento de 200%/s. La relación de estiramiento es 4 veces en la dirección de la máquina y 8 veces en la dirección transversal.

- 20 Las resistencias de termosellado de las tres películas se miden según el método establecido en la sección Métodos de ensayo anterior. Los resultados (en N/25 mm) se proporcionan en la Tabla 4, junto con las densidades de las capas de película:

Tabla 4

Temperatura de sellado	100°C	110°C	120°C	130°C
Película comparativa A (Capa A = 0.926 g/cm³; Capa B = 0.926 g/cm³)	0.3	0.6	1.0	17.3
Película comparativa B (Capa A = 0.915 g/cm³; Capa B = 0.926 g/cm³)	5.3	5.6	9.5	18.9
Película de la invención 1 (capa A = 0.914 g/cm³; Capa B = 0.926 g/cm³)	17.8	16.9	15.7	17.6

- 25 Como se muestra en la Tabla 4, la película de la invención 1 exhibe resistencias de sellado significativamente mayores a temperaturas de 120°C o menos que las películas comparativas. La película de la invención 1 exhibe una temperatura de inicio del termosellado de menos de 100°C.

Ejemplo 2

- 30 Las películas de dos capas (A/B) que tienen las estructuras que se muestran en la Tabla 5 se fabrican usando una línea de película fundida. Aunque la línea de película fundida está equipada con tres extrusoras, una de las extrusoras de capa superficial (L/D = 25) y la extrusora de capa central (L/D = 30) usan el mismo material para proporcionar efectivamente una sola Capa B. La otra extrusora de capa superficial (L/D = 25) usa los componentes de la capa adhesiva para proporcionar la Capa A. Las películas tienen un grosor nominal de 1000 micrómetros y están hechas con una línea de película fundida Dr. Collin equipada con una boquilla plana de 30.48 cm (12 pulgadas) de ancho. La abertura de la boquilla es de 45 mil y la tasa de producción es de alrededor de 8 kg/h. La temperatura de la masa fundida es de 244°C y la temperatura de la boquilla se establece en 260°C.

Tabla 5

	Capa A (capa adhesiva)	Capa B
Película comparativa C	100% de PE3 mejorado	100% de 2ª Comp de PE
Película comparativa D	100% de PE2 mejorado	100% de 2ª Comp de PE
Película de la invención 2	100% de 1ª Comp de PE	100% de 2ª Comp de PE

Los grosores nominales de las Capas son: Capa A - 200 micrómetros; Capa B - 800 micrómetros.

5 Las películas fundidas se orientan biaxialmente con un estirador Accupull. La orientación biaxial simultánea se realiza a 118°C y una velocidad de estiramiento de 200%/s. La relación de estiramiento es 4 veces en la dirección de la máquina y 8 veces en la dirección transversal. Después de la orientación biaxial, las películas tienen un grosor de alrededor de 25 micrómetros.

10 Las resistencias de termosellado de las tres películas se miden según el método establecido en la sección Métodos de ensayo anterior. Los resultados (en N/25 mm) se proporcionan en la Tabla 6, junto con las densidades de las capas de película:

Tabla 6

Temperatura de sellado	90°C	100°C	110°C	120°C	130°C
Película comparativa C (Capa A = 0.912 g/cm <sup>3</sup> ; Capa B = 0.927 g/cm <sup>3</sup> )	0.12	7.48	31.13	25.96	28.55
Película comparativa D (Capa A = 0.916 g/cm <sup>3</sup> ; Capa B = 0.927 g/cm <sup>3</sup> )	0.51	7.48	28.19	35.24	37.76
Película de la invención 2 (capa A = 0.915 g/cm <sup>3</sup> ; Capa B = 0.927 g/cm <sup>3</sup> )	10.03	27.10	40.69	37.56	39.01

15 Como se muestra en la Tabla 6, la película de la invención 2 exhibe resistencias de sellado significativamente más altas a temperaturas de 110°C o menos que las películas comparativas. La película de la invención 2 exhibe una temperatura de inicio de termosellado de alrededor de 90°C, en la que las películas comparativas C y D exhiben temperaturas de inicio de termosellado superiores a 100°C.

Ciertas propiedades físicas de las películas adhesivas también se miden según la ASTM D882 y se dan en la Tabla 7:

Tabla 7

	Resistencia a la tracción (MPa)		2% Módulo secante (MPa)		Elongación (%)	
	MD	CD	MD	CD	MD	CD
Película comparativa C	60.1	101.4	364	552	277	21
Película comparativa D	36.1	95.0	370	554	255	77
Película de la invención 2	34.5	78.8	403	511	325	74

20 Como se muestra en la Tabla 7, la película de la invención 2 tiene propiedades mecánicas comparables a las películas comparativas C y D.

**Métodos de ensayo**

A menos que se indique lo contrario aquí, los siguientes métodos analíticos se usan para describir aspectos de la presente invención:

25 Densidad

Las muestras que se miden para determinar la densidad se preparan según la ASTM D4703. Las medidas se realizan dentro de una hora después del prensado de la muestra usando la ASTM D792, Método B.

## Índice de fusión

El índice de fusión ( $I_2$ ) se mide según la ASTM D1238, condición 190°C/2.16 kg, y se indica en gramos eluidos por 10 minutos. El índice de fusión ( $I_{10}$ ) se mide según la ASTM D1238, condición 190°C/10 kg, y se expresa en gramos eluidos por 10 minutos.

## 5 Resistencia del termosellado y temperatura de inicio del termosellado

El analizador de adhesividad en caliente (Modelo 4000, J&B Corp.) se usa en modo "solo sellado" sin tirar. Para realizar medidas de la resistencia del termosellado, se cortaron películas orientadas biaxialmente en tiras de 25 mm de ancho a lo largo de la dirección de la máquina de la película. Cada muestra de ensayo tenía una longitud de 100 mm. Los parámetros de sellado son los siguientes: ancho de la tira de muestra = 25 mm; tiempo de sellado = 0.5 s; presión de sellado = 0.275 MPa. Las capas adhesivas de las dos muestras se oponen entre sí para proporcionar la superficie de unión. A continuación, las tiras de muestra selladas se envejecen durante 24 horas, en un medio controlado ( $23 \pm 2^\circ\text{C}$ ,  $55 \pm 5$  de humedad relativa). A continuación, se ensayó la resistencia del sellado en una máquina de tracción (Tipo 5943, INSTRON Corp.) con una velocidad de tracción de 500 mm/min. La carga máxima se registra como resistencia del sellado. Cada punto de datos son los resultados promediados de cinco tiras de muestra paralelas. La temperatura de inicio del termosellado es la temperatura mínima a la que la película exhibe una resistencia de termosellado de 10 N/25 mm.

## Resistencia a la tracción

La resistencia a la tracción se mide según la ASTM D882.

## Elongación en la rotura

20 La elongación en la rotura se mide según la ASTM D882.

## Módulo secante al 2%

El módulo secante al 2% se mide según la ASTM D882.

## Fraccionamiento por elución y cristalización

25 El análisis de distribución de comonomeros se realiza mediante fraccionamiento por elución y cristalización (CEF) (PolymerChar, España) (Monrabal et al., Macromol. Symp. 257, 71-79 (2007)) equipado con detector IR-4 (PolymerChar, España) y detector de dispersión de luz de dos ángulos Modelo 2040 (Precision Detectors, actualmente Agilent Technologies). Se usa un detector IR-4 o IR-5. Una columna de protección de 10 o 20 micrómetros de 50 x 4.6 mm (PolymerLab, actualmente Agilent Technologies) se instala justo antes del detector IR-4 o del detector IR-5 en el horno detector. Se obtienen orto-diclorobenceno (ODCB, grado anhidro al 99%) y 2,5-di-terc-butil-4-metilfenol ("BHT", número de catálogo B 1378-500G, número de lote 098K0686) de Sigma-Aldrich. También se obtiene gel de sílice 40 (tamaño de partícula 0.2-0.5 mm, número de catálogo 10181-3) de EMD Chemicals. El gel de sílice se seca en un horno de vacío a 160°C durante alrededor de dos horas antes de su uso. Se añaden ochocientos miligramos de BHT y cinco gramos de gel de sílice a dos litros de ODCB. El ODCB también se puede secar pasándolo a través de una columna o columnas rellenas de gel de sílice. El ODCB seco ahora se denomina "ODCB". Este ODCB se rocía con nitrógeno seco ( $\text{N}_2$ ) durante una hora antes de su uso. El nitrógeno seco es tal que se obtiene pasando nitrógeno a <90 psig sobre  $\text{CaCO}_3$  y tamices moleculares de 5Å. El nitrógeno resultante debe tener un punto de rocío de aproximadamente  $-73^\circ\text{C}$ . La preparación de la muestra se realiza con un muestreador automático a 4 mg/ml (a menos que se especifique lo contrario) con agitación a 160°C durante 2 horas. El volumen de inyección es 300  $\mu\text{l}$ . El perfil de temperatura de CEF es: cristalización a 3°C/min de 110°C a 30°C, el equilibrio térmico a 30°C durante 5 minutos (incluido el tiempo de elución de la fracción soluble que se establece en 2 minutos), 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 etapa de enfriamiento es de 0.052 ml/min. El caudal durante la elución es de 0.50 ml/min. Los datos se recogen en un punto de datos/segundo. La columna CEF está empaquetada con perlas de vidrio a 125  $\mu\text{m} \pm 6\%$  (MO-SCI Specialty Products) con tubos de acero inoxidable de 0.32 cm (1/8 de pulgada) según la patente de EE.UU. No. 8,372,931. El diámetro exterior (OD) de la columna es de 0.32 cm (1/8 de pulgada). Los parámetros críticos necesarios para duplicar el método incluyen el diámetro interno de la columna (ID) y la longitud de la columna (L). La elección de ID y L debe ser tal que cuando se envase con perlas de vidrio de 125  $\mu\text{m}$  de diámetro, el volumen interno del líquido sea de 2.1 a 2.3 ml. Si L es 152 cm, entonces ID debe ser 0.206 cm y el grosor de la pared debe ser 0.056 cm. Se pueden usar diferentes valores para L e ID, siempre que el diámetro de la perla de vidrio sea de 125  $\mu\text{m}$  y el volumen de líquido interno esté entre 2.1 y 2.3 ml. La calibración de la temperatura de la columna se realiza usando una mezcla de polietileno lineal de material de referencia estándar NIST 1475a (1.0 mg/ml) y eicosano (2 mg/ml) en ODCB. La calibración de la temperatura de CEF consta de cuatro etapas: (1) Calcular el volumen de retardo definido como la compensación de temperatura entre la temperatura de elución máxima medida de Eicosano menos 30.00°C; (2) Restar la compensación de temperatura de la temperatura de elución de los datos de temperatura sin procesar de CEF. Se observa que esta compensación de temperatura es una función de las condiciones experimentales, tales como la temperatura de elución, caudal de elución, (3) Crear una línea de calibración lineal que transforme la temperatura de elución en un intervalo de 30.00°C y 140.00°C de modo que el

polietileno lineal NIST 1475a tenga una temperatura máxima de 101.0°C, y el eicosano tenga una temperatura máxima de 30.0°C; (4) Para la fracción soluble medida isotérmicamente a 30°C, la temperatura de elución se extrapola linealmente usando la velocidad de calentamiento de elución de 3°C/min. Las temperaturas máximas de elución dadas se obtienen de manera que la curva de calibración del contenido de comonomero observada concuerde con las dadas previamente en la patente de EE.UU. No. 8,372,931.

Peso molecular de la fracción de alta densidad ( $MW_{HDF>95}$ ) e índice de la fracción de alta densidad ( $I_{HDF>95}$ )

El peso molecular del polímero se puede determinar directamente a partir de LS (dispersión de luz en un ángulo de 90 grados, Precision Detectors) y el detector de concentración (IR-4 o IR-5 Polymer Char) según la aproximación de Rayleigh-Gans-Debys (A. M. Striegel and W. W. Yau, Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography, 2ª edición, página 242 y página 263, 2009) suponiendo un factor de forma de 1 y todos los coeficientes de virial iguales a cero. Las líneas base se restan de los cromatogramas de LS (90 grados) e IR-4 (canal de medida) o IR-5 (canal de medida). El detector de dispersión de luz se conecta justo después del detector IR-4 o IR-5. Para toda la resina, las ventanas de integración están configuradas para integrar todos los cromatogramas en la temperatura de elución (la calibración de temperatura se especifica anteriormente) que va de 25.5 a 118°C. La fracción de alta densidad se define como la fracción que tiene una temperatura de elución superior a 95.0°C en CEF. La medida de  $MW_{HDF>95}$  e  $I_{HDF>95}$  incluye las siguientes etapas:

(1) Medida de la compensación entre detectores. La compensación se define como la compensación de volumen geométrico entre el detector LS con respecto al detector IR-4. Se calcula como la diferencia en volumen de elución (ml) del pico de polímero entre los cromatogramas de IR-4 y LS. Se convierte en la compensación de temperatura usando la tasa térmica de elución y el caudal de elución. Se usa un polietileno de alta densidad (sin comonomero, índice de fusión  $I_2$  de 1.0, polidispersidad o distribución de peso molecular  $M_w/M_n$  aproximadamente 2.6 por cromatografía de permeación de gel convencional). Se usan las mismas condiciones experimentales que en el método de CEF anterior, excepto por los siguientes parámetros: cristalización a 10°C/min de 140°C a 137°C, equilibrio térmico a 137°C durante 1 minuto como tiempo de elución de la fracción soluble, y elución a 1°C/min de 137°C a 142°C. El caudal durante la cristalización es de 0.10 ml/min. El caudal durante la elución es de 0.80 ml/min. La concentración de la muestra es de 1.0 mg/ml.

(2) Cada punto de datos en el cromatograma de LS se desplaza para corregir la compensación entre detectores antes de la integración.

(3) El peso molecular a cada temperatura de retención se calcula como la señal de LS una vez sustraída la línea base/la señal IR4 (o IR-5) una vez sustraída la línea base/constante de MW (K)

(4) Los cromatogramas de LS e IR-4 una vez sustraída la línea base se integran en el intervalo de temperatura de elución de 95.0 a 118.0°C.

(5) El peso molecular de la fracción de alta densidad ( $MW_{HDF>95}$ ) se calcula según:

$$MW_{HDF>95} = \int_{95}^{118} MW \cdot C \cdot dT / \int_{95}^{118} C \cdot dT$$

en la que  $Mw$  es el peso molecular de la fracción de polímero a la temperatura de elución  $T$  y  $C$  es la fracción en peso de la fracción de polímero a la temperatura de elución  $T$  en el CEF, y

$$\int_{25}^{118} C \cdot dT = 100\%$$

(6) El índice de fracción de alta densidad ( $I_{HDF>95}$ ) se calcula como

$$I_{HDF>95} = \int_{95}^{118} MW \cdot C \cdot dT$$

en la que  $Mw$  es el peso molecular de la fracción de polímero a la temperatura de elución  $T$  y  $C$  es la fracción en peso de la fracción de polímero a la temperatura de elución  $T$  en el CEF.

La constante de MW (K) de CEF se calcula usando polietileno 1484a NIST analizado con las mismas condiciones que para medir la compensación entre detectores. La constante de MW (K) se calcula como "(el área integrada total de LS) de NIST PE1484a / (el área integrada total) del canal de medida de IR-4 de NIST PE 1484a / 122,000". El nivel de ruido blanco del detector de LS (90 grados) se calcula a partir del cromatograma de LS antes de la elución del polímero. El cromatograma de LS se corrige primero para la corrección de la línea base para obtener la señal una vez sustraída la línea base. El ruido blanco del LS se calcula como la desviación estándar de la señal de LS una vez sustraída la línea base usando por lo menos 100 puntos de datos antes de la elución del polímero. El ruido blanco típico para LS es de 0.20 a 0.35 mV, mientras que todo el polímero tiene una altura de pico una vez sustraída la línea base típicamente alrededor de 170 mV para el polietileno de alta densidad sin comonomero,  $I_2$  de 1.0, polidispersidad  $M_w/M_n$  aproximadamente 2.6 usado en las medidas de compensación entre detectores.

**HT GPC para distribución de peso molecular**

5 Para la determinación del peso molecular (MW) y la distribución del peso molecular (MWD) se usó un sistema de cromatografía de permeación de gel de alta temperatura (GPC IR) que consta de un detector de concentración de infrarrojos (IR-5) de PolymerChar Inc (Valencia, España). El disolvente portador era 1,2,4-triclorobenceno (TCB). El compartimento del muestreador automático se hizo funcionar a 160°C y el compartimento de la columna se hizo funcionar a 150°C. Las columnas usadas fueron cuatro columnas de 20 micrómetros de Polymer Laboratories Mixed A LS. El disolvente cromatográfico (TCB) y el disolvente de preparación de la muestra procedían de la misma fuente de disolvente con 250 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT) y burbujeo de nitrógeno. Las muestras se prepararon a una concentración de 2 mg/ml en TCB. Las muestras de polietileno se agitaron suavemente a 160°C durante 2 horas. El volumen de inyección fue de 200 µl y el caudal fue de 1.0 ml/minuto.

10 La calibración del conjunto de columnas de GPC se realizó con 21 patrones de poliestireno de distribución estrecha del peso molecular. Los pesos moleculares de los patrones oscilaron entre 580 y 8,400,000 g/mol, y se dispusieron en 6 mezclas "cóctel", con por lo menos una decena de separación entre los pesos moleculares individuales.

15 Los pesos moleculares de los picos estándar de poliestireno se convirtieron en pesos moleculares de polietileno usando la siguiente ecuación (como se describe en Williams y Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)):

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

Aquí B tiene un valor de 1.0, y el valor de A determinado experimentalmente es alrededor de 0.431519. patrones de poliestireno.

Se calcularon los pesos moleculares promedio en número, peso, y z según las siguientes ecuaciones:

20

$$\overline{Mn} = \frac{\sum_i w f_i}{\sum_i \left( \frac{w f_i}{M_i} \right)} \qquad \overline{Mw} = \frac{\sum_i (w f_i * M_i)}{\sum_i w f_i}$$

$$\overline{Mz} = \frac{\sum_i (w f_i * M_i^2)}{\sum_i (w f_i * M_i)}$$

en las que,  $w f_i$  es la fracción en peso del i-ésimo componente y  $M_i$  es el peso molecular del i-ésimo componente.

La MWD, también conocida como polidispersidad, se expresó como la relación entre el peso molecular promedio en peso ( $Mw$ ) y el peso molecular promedio en número ( $Mn$ ).

25

**REIVINDICACIONES**

1. Una película de polietileno multicapa orientada biaxialmente que comprende:
 

la Capa A que es una capa adhesiva que tiene una superficie externa superior y una superficie externa inferior y que comprende una primera composición de polímero basado en etileno, en la que la primera composición de polímero basado en etileno tiene una densidad de por lo menos 0.900 g/cm<sup>3</sup>, un I<sub>HDF>95</sub> de 20-60 kg/mol, y un MW<sub>HDF>95</sub> de más de 130 kg/mol, en la que la Capa A comprende por lo menos el 50 por ciento en peso de la primera composición de polímero basado en etileno basado en el peso de la Capa A;

en la que el I<sub>HDF>95</sub> se mide como se describe en la descripción; y

la Capa B que tiene una superficie externa superior y una superficie externa inferior, en la que la capa B comprende uno o más polietilenos adicionales;

en la que la superficie externa superior de la Capa B está en contacto adherente con una superficie externa inferior de la Capa A, en la que la densidad de la primera composición de polímero basado en etileno es por lo menos 0.002 g/cm<sup>3</sup> menor que la densidad de la Capa B.
2. La película de la reivindicación 1, en la que la primera composición de polímero basado en etileno exhibe por lo menos dos picos locales, excluyendo la fracción soluble, en la distribución de comonomero medida por fraccionamiento por elución y cristalización (CEF) como se describe en la descripción.
3. La película de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que la Capa A comprende además por lo menos uno de polietileno de densidad ultra baja, polietileno de baja densidad, elastómero de poliolefina, etileno-acetato de vinilo, etileno-acetato de etilo y combinaciones de los mismos.
4. La película de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la Capa A tiene un grosor de por lo menos un micrómetro.
5. La película de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la Capa B comprende una segunda composición de polímero basado en etileno que comprende:
 

de 20 a 50% en peso de un primer polímero de polietileno lineal de baja densidad que tiene una densidad superior a 0.925 g/cm<sup>3</sup> y un I<sub>2</sub> inferior a 2 g/10 min; y

de 80 a 50% en peso de un segundo polímero de polietileno lineal de baja densidad que tiene una densidad inferior a 0.925 g/cm<sup>3</sup> y un I<sub>2</sub> mayor de 2 g/10min;

en la que la primera composición de polietileno tiene un I<sub>2</sub> de 0.5 a 10 g/10 min y una densidad de 0.910 a 0.940 g/cm<sup>3</sup>.
6. La película de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la película tiene una temperatura de inicio de termosellado de 125°C o menos; en la que el inicio del termosellado se mide como se describe en la descripción.
7. La película de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la película tiene una temperatura de inicio de termosellado de 105°C o menos; en la que el inicio del termosellado se mide como se describe en la descripción.
8. Un artículo que comprende la película de cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
9. Un laminado que comprende:
 

una primera película que comprende poli(tereftalato de etileno), polipropileno o poliamida; y

una película de polietileno multicapa orientada biaxialmente según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7,
- en la que la primera película está estratificada con la película de polietileno multicapa.
10. Un artículo que comprende el laminado de la reivindicación 9.