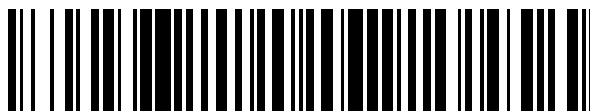


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 918 128**

51 Int. Cl.:

**B32B 7/12** (2006.01)  
**B32B 27/08** (2006.01)  
**B32B 27/30** (2006.01)  
**B32B 27/34** (2006.01)  
**C08L 23/04** (2006.01)  
**C08L 51/00** (2006.01)  
**C08L 23/08** (2006.01)  
**C08L 51/06** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.08.2017** **PCT/US2017/047781**  
87 Fecha y número de publicación internacional: **05.04.2018** **WO18063578**  
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.08.2017** **E 17758415 (8)**  
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.04.2022** **EP 3519181**

54 Título: **Resinas para su uso como capas de unión en películas multicapa y películas multicapa que comprenden las mismas**

30 Prioridad:

**30.09.2016 US 201662402303 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**13.07.2022**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ZHENG, YONG;**  
**GUERRA, SUZANNE M.;**  
**HANSEN, SYDNEY E. y**  
**WALTHER, BRIAN W.**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 918 128 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

Resinas para su uso como capas de unión en películas multicapa y películas multicapa que comprenden las mismas

### Campo

5 La presente invención se refiere en general a resinas que se pueden usar como capa de unión en una película multicapa y a películas multicapa que comprenden una o más capas de unión formadas a partir de tales resinas.

### Introducción

10 Las películas multicapa que comprenden diferentes capas tienen una serie de aplicaciones. Ciertos tipos de polímeros proporcionan diferentes funciones. Por ejemplo, podría usarse una capa de poliamida o una capa de etileno - alcohol vinílico para proporcionar propiedades de barrera, mientras que podría usarse una capa de polietileno para proporcionar resistencia. Como otro ejemplo, las capas de poli(tereftalato de etileno) (PET) a veces se incluyen en películas multicapa, pero generalmente también son incompatibles con el polietileno. Debido a la incompatibilidad entre algunos tipos de capas, se puede incluir una capa de unión para facilitar la adhesión entre capas formadas por diferentes tipos de polímeros. Al seleccionar una resina para su uso como capa de unión, los convertidores de película a menudo buscan dos atributos principales: (1) la capacidad de la resina de la capa de unión para unir polímeros diferentes; y (2) suficiente fuerza de adhesión.

15 El documento WO 2015/200743 describe película soplada con dureza mejorada.

El documento WO 2014/105404 describe películas multicapa que contienen composiciones poliméricas funcionales a base de etileno.

20 Si bien se han desarrollado varias formulaciones de capas de unión, sigue existiendo la necesidad de enfoques alternativos para las capas de unión.

### Compendio

25 En algunas formas de realización, la presente invención proporciona resinas para su uso como capas de unión en estructuras multicapa. En algunas formas de realización, dichas resinas proporcionan una combinación beneficiosa de adhesión y tenacidad mejorada. Con la tenacidad mejorada proporcionada por las capas de unión que incorporan algunas formas de realización de tales resinas, las resinas brindan la oportunidad de reducir el espesor total de las estructuras multicapa y/o reducir el calibre de las capas formadas a partir de polímeros técnicos (por ejemplo, poliamida, PET, etc.), si se utilizan en la estructura multicapa. Una reducción en la cantidad de dichos polímeros técnicos, en algunas formas de realización, puede, por ejemplo, generar ahorros de costes.

30 En un aspecto, la presente invención proporciona una resina para su uso como capa de unión en una estructura multicapa tal como se define en la reivindicación 1 adjunta.

Algunas formas de realización se refieren a un gránulo formado a partir de cualquiera de las resinas de la invención descritas en el presente documento.

35 En otro aspecto, se proporciona una estructura multicapa, comprendiendo la estructura multicapa al menos tres capas, teniendo cada capa superficies faciales opuestas y dispuestas en el orden A/B/C, donde la capa A comprende polietileno, la capa B comprende cualquiera de las resinas de la invención descritas en el presente documento, donde una superficie facial superior de la Capa B está en contacto adherente con una superficie facial inferior de la Capa A, y la Capa C comprende poliamida, etileno - alcohol vinílico o combinaciones de los mismos, donde una superficie facial superior de la Capa C está en contacto adherente con una superficie facial inferior de la capa B. Algunas formas de realización se refieren a un artículo, tal como un envase, formado a partir de cualquiera de las estructuras multicapa de la invención descritas en el presente documento.

40 Estas y otras formas de realización se describen con más detalle en la descripción detallada.

### Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra una representación de "SCB<sub>f</sub> frente a la relación del área IR5" para diez patrones SCB.

45 La Figura 2 muestra varios perfiles de GPC para la determinación de la relación de altura IR5 para una composición de muestra.

La Figura 3 muestra una representación de "SCB<sub>f</sub> frente a LogM<sub>wi</sub> equivalente molecular de polietileno (GPC)" para una composición de muestra.

La Figura 4 muestra una representación del "Porcentaje molar de comonomero frente a LogM<sub>wi</sub> equivalente de polietileno (GPC)" para una composición de muestra.

50

**Descripción detallada**

Se ha descubierto que las resinas de la invención se pueden usar para formar capas de unión que proporcionan una tenacidad mejorada y una adhesión deseable en estructuras multicapa. La resina, en algunas formas de realización, comprende una primera composición que comprende al menos un polímero a base de etileno y que tiene un valor de MWCDI superior a 0,9, y una relación de índice de fluidez ( $I_{10}/I_2$ ) que cumple la siguiente ecuación:  $I_{10}/I_2 \geq 7,0 - 1,2 \times \log(I_2)$ , e incluye además un polietileno injertado con anhídrido maleico que comprende un polietileno de alta densidad injertado con anhídrido maleico, un polietileno de baja densidad lineal injertado con anhídrido maleico, un elastómero de polietileno injertado con anhídrido maleico. La primera composición tiene una distribución optimizada del comonomero y una naturaleza de baja LCB (ramificación de cadena larga), que, en combinación con el polietileno injertado con anhídrido maleico, se cree que proporciona una tenacidad mejorada cuando se usa como parte de una resina de capa de unión. Las resinas de la invención pueden ser útiles para formar las estructuras multicapa de la invención de la presente invención.

En una forma de realización, una resina para su uso como capa de unión en una estructura multicapa se define en la reivindicación 1 adjunta. La primera composición, en algunas formas de realización, tiene un valor de MWCDI inferior o igual a 10,0. En algunas formas de realización, la primera composición tiene un valor ZSVR de 1,2 a 3,0. La primera composición, en algunas formas de realización, tiene una relación de índice de fluidez  $I_{10}/I_2$  menor o igual que 9,2. En algunas formas de realización, la primera composición tiene un nivel de insaturación de vinilo superior a 10 vinilos por 1000000 de carbonos totales.

Las resinas de la invención pueden comprender una combinación de dos o más formas de realización descritas en este documento.

La resina comprende del 80 al 95 por ciento en peso de la primera composición y del 5 al 20 por ciento en peso del polietileno injertado con anhídrido maleico.

En algunas formas de realización, la resina comprende además un elastómero de poliolefina. En algunas de tales formas de realización, la resina comprende del 1 al 50 por ciento en peso del plastómero de poliolefina.

La resina, en algunas formas de realización, comprende además un plastómero de poliolefina injertado con anhídrido maleico.

En algunas formas de realización, las resinas para su uso como capa de unión de la presente invención se pueden proporcionar como gránulos. En algunas formas de realización, las resinas se pueden formar mezclando en estado fundido los componentes en línea en una extrusora justo antes de formar películas u otras estructuras multicapa.

Algunas formas de realización de la presente invención se refieren a estructuras multicapa, como películas multicapa.

En algunas formas de realización, una estructura multicapa que comprende al menos tres capas, teniendo cada capa superficies faciales opuestas y estando dispuesta en el orden A/B/C, donde la capa A comprende polietileno, la capa B comprende una resina de la invención de acuerdo con cualquiera de las formas de realización descritas en este documento, donde una superficie facial superior de la Capa B está en contacto adherente con una superficie facial inferior de la Capa A, y la Capa C comprende poliamida, etileno-alcohol vinílico o combinaciones de los mismos, donde una superficie facial superior de la Capa C está en contacto adherente con una superficie facial inferior de la capa B. La capa B es una capa de unión en dichas formas de realización. En algunas formas de realización, la Capa B comprende al menos el 2,5 % del espesor total de la estructura multicapa. La capa B, en algunas formas de realización, exhibe un valor de impacto de dardo normalizado de al menos el doble del valor de impacto de dardo normalizado de la estructura multicapa cuando se mide de acuerdo con la norma ASTM D1709 (Método A). En algunas formas de realización, la capa B presenta un valor de resistencia a la perforación normalizado superior al valor de resistencia a la perforación normalizado de la estructura multicapa cuando se mide de acuerdo con la norma ASTM D5748.

Las estructuras multicapa de la presente invención comprenden una combinación de dos o más formas de realización como se describe en este documento.

Las películas multicapa de la presente invención comprenden una combinación de dos o más formas de realización como se describe en este documento.

Algunas formas de realización de la presente invención se refieren a artículos tales como envases. En algunas formas de realización, dichos artículos se forman a partir de cualquiera de las estructuras multicapa de la invención descritas en este documento.

**Resina para la capa de unión - Primera composición que comprende polímero a base de etileno**

Como se discutió anteriormente, la resina de capa de unión comprende una primera composición, que comprende al menos un polímero a base de etileno, donde la primera composición comprende un valor de MWCDI superior a 0,9 y una relación de índice de fluidez ( $I_{10}/I_2$ ) que cumple con la siguiente ecuación:  $I_{10}/I_2 \geq 7,0 - 1,2 \times \log(I_2)$ .

El polímero a base de etileno puede comprender una combinación de dos o más formas de realización como se describe en este documento.

En una forma de realización, la primera composición tiene un valor de MWCDI inferior o igual a 10,0, adicionalmente inferior o igual a 8,0, adicionalmente inferior o igual a 6,0.

En una forma de realización, la primera composición tiene un valor de MWCDI inferior o igual a 5,0, adicionalmente inferior o igual a 4,0, adicionalmente inferior o igual a 3,0.

- 5 En una forma de realización, la primera composición tiene un valor de MWCDI superior o igual a 1,0, adicionalmente superior o igual a 1,1, adicionalmente superior o igual a 1,2.

En una forma de realización, la primera composición tiene un valor de MWCDI superior o igual a 1,3, adicionalmente superior o igual a 1,4, adicionalmente superior o igual a 1,5.

- 10 En una forma de realización, la primera composición tiene una relación de índice de fluidez I10/I2 superior o igual a 7,0, adicionalmente superior o igual a 7,1, adicionalmente superior o igual a 7,2, adicionalmente superior o igual a 7,3.

En una forma de realización, la primera composición tiene una relación de índice de fluidez I10/I2 inferior o igual a 9,2, adicionalmente inferior o igual a 9,0, adicionalmente inferior o igual a 8,8, adicionalmente inferior o igual a 8,5.

En una forma de realización, la primera composición tiene un valor de ZSVR de 1,2 a 3,0, adicionalmente de 1,2 a 2,5, adicionalmente de 1,2 a 2,0.

- 15 En una forma de realización, la primera composición tiene un nivel de insaturación de vinilo superior a 10 vinilos por 1000000 de carbonos totales. Por ejemplo, más de 20 vinilos por 1000000 de carbonos totales, o más de 50 vinilos por 1000000 de carbonos totales, o más de 70 vinilos por 1000000 de carbonos totales, o más de 100 vinilos por 1000000 de carbonos totales.

- 20 En una forma de realización, la primera composición tiene una densidad en el intervalo de 0,910 a 0,940 g/cm<sup>3</sup>, por ejemplo, de 0,910 a 0,930, o de 0,910 a 0,925 g/cm<sup>3</sup>. Por ejemplo, la densidad puede ser de un límite inferior de 0,910, 0,912 o 0,914 g/cm<sup>3</sup>, hasta un límite superior de 0,925, 0,927 o 0,930 g/cm<sup>3</sup> (1 cm<sup>3</sup> = 1 cc).

- 25 En una forma de realización, la primera composición tiene un índice de fluidez (I<sub>2</sub> o I<sub>2</sub>; a 190°C / 2,16 kg) de 0,1 a 50 g/10 minutos, por ejemplo, de 0,1 a 30 g/10 minutos, o de 0,1 a 20 g/10 minutos, o de 0,1 a 10 g/10 minutos. Por ejemplo, el índice de fluidez (I<sub>2</sub> o I<sub>2</sub>; a 190°C / 2,16 kg) puede variar desde un límite inferior de 0,1, 0,2 o 0,5 g/10 minutos, hasta un límite superior de 1,0, 2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 10, 15, 20, 25, 30, 40 o 50 g/10 minutos.

En una forma de realización, la primera composición tiene una distribución de peso molecular, expresada como la relación entre el peso molecular promedio en peso y el peso molecular promedio en número (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>; según lo determinado por GPC conv.) en el intervalo de 2,2 a 5,0. Por ejemplo, la distribución del peso molecular (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>) puede variar desde un límite inferior de 2,2, 2,3, 2,4, 2,5, 3,0, 3,2 o 3,4, hasta un límite superior de 3,9, 4,0, 4,1, 4,2, 4,5, 5,0.

- 30 En una forma de realización, la primera composición tiene un peso molecular medio numérico (M<sub>n</sub>; según lo determinado por GPC conv.) en el intervalo de 10000 a 50000 g/mol. Por ejemplo, el peso molecular medio numérico puede variar desde un límite inferior de 10000, 20000 o 25000 g/mol hasta un límite superior de 35000, 40000, 45000 o 50000 g/mol.

- 35 En una forma de realización, la primera composición tiene un peso molecular promedio en peso (M<sub>w</sub>; según lo determinado por GPC conv.) en el intervalo de 70000 a 200000 g/mol. Por ejemplo, el peso molecular medio numérico puede variar desde un límite inferior de 70000, 75000 o 78000 g/mol hasta un límite superior de 120000, 140000, 160000, 180000 o 200000 g/mol.

- 40 En una forma de realización, la primera composición tiene una relación de viscosidad en estado fundido, Eta\*0,1 / Eta\*100, en el intervalo de 2,2 a 7,0. Por ejemplo, el peso molecular medio numérico puede variar desde un límite inferior de 2,2, 2,3, 2,4 o 2,5 hasta un límite superior de 6,0, 6,2, 6,5 o 7,0.

En una forma de realización, el polímero a base de etileno es un interpolímero de etileno/α-olefina y, además, un copolímero de etileno/α-olefina.

En una forma de realización, el primer polímero a base de etileno es un interpolímero de etileno/α-olefina y, adicionalmente, un copolímero de etileno/α-olefina.

- 45 En una forma de realización, la α-olefina tiene menos de, o igual a, 20 átomos de carbono. Por ejemplo, los comonómeros de α-olefina pueden tener preferentemente de 3 a 10 átomos de carbono, y más preferentemente de 3 a 8 átomos de carbono. Los comonómeros de α-olefina ejemplares incluyen, entre otros, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno y 4-metil-1-penteno. El uno o más comonómeros de α-olefina se pueden seleccionar, por ejemplo, del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno; o como alternativa, del grupo que consiste en 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, y además 1-hexeno y 1-octeno.

- 50 En una forma de realización, el polímero a base de etileno, o primer polímero a base de etileno, tiene una distribución de pesos moleculares (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>; según lo determinado por GPC conv.) en el intervalo de 1,5 a 4,0, por ejemplo, de 1,5

a 3,5, o de 2,0 a 3,0. Por ejemplo, la distribución del peso molecular ( $M_w/M_n$ ) puede variar desde un límite inferior de 1,5, 1,7, 2,0, 2,1 o 2,2 hasta un límite superior de 2,5, 2,6, 2,8, 3,0, 3,5 o 4,0.

En una forma de realización, la primera composición comprende además un segundo polímero a base de etileno. En una forma de realización adicional, el segundo polímero a base de etileno es un interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina, y además un copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina, o un LDPE.

En una forma de realización, la  $\alpha$ -olefina tiene menos de, o igual a, 20 átomos de carbono. Por ejemplo, los comonomeros de  $\alpha$ -olefina pueden tener preferentemente de 3 a 10 átomos de carbono, y más preferentemente de 3 a 8 átomos de carbono. Los comonomeros de  $\alpha$ -olefina ejemplares incluyen, entre otros, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno y 4-metil-1-penteno. El uno o más comonomeros de  $\alpha$ -olefina se pueden seleccionar, por ejemplo, del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno; o como alternativa, del grupo que consiste en 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, y adicionalmente 1-hexeno y 1-octeno.

En una forma de realización, el segundo polímero a base de etileno es un interpolímero heterogéneamente ramificado de etileno/ $\alpha$ -olefina, y adicionalmente un copolímero heterogéneamente ramificado de etileno/ $\alpha$ -olefina. Los interpolímeros y copolímeros heterogéneamente ramificados de etileno/ $\alpha$ -olefina se producen típicamente usando un sistema catalítico de tipo Ziegler/Natta, y tienen más comonomero distribuido en las moléculas de peso molecular más bajo del polímero.

En una forma de realización, el segundo polímero a base de etileno tiene una distribución de pesos moleculares ( $M_w/M_n$ ) en el intervalo de 3,0 a 5,0, por ejemplo, de 3,2 a 4,6. Por ejemplo, la distribución del peso molecular ( $M_w/M_n$ ) puede variar desde un límite inferior de 3,2, 3,3, 3,5, 3,7 o 3,9, hasta un límite superior de 4,6, 4,7, 4,8, 4,9 o 5,0.

La primera composición que comprende al menos un polímero a base de etileno y que tiene un valor de MWCDI superior a 0,9 y una relación de índice de fluidez ( $I_{10}/I_2$ ) que cumple la siguiente ecuación:  $I_{10}/I_2 \geq 7,0 - 1,2 \times \log(I_2)$  comprende 80 a 95 por ciento en peso de resina, basado en el peso de resina. En algunas formas de realización, la primera composición comprende del 85 al 93 por ciento en peso de la resina, basado en el peso de la resina.

### Polimerización

Con respecto a la polimerización de la primera composición (utilizada en la resina de capa de unión) que comprende al menos un polímero a base de etileno, teniendo la primera composición un valor de MWCDI superior a 0,9 y una relación de índice de fluidez ( $I_{10}/I_2$ ) que cumple con lo siguiente ecuación:  $I_{10}/I_2 \geq 7,0 - 1,2 \times \log(I_2)$ , los procesos de polimerización incluyen, entre otros, procesos de polimerización en solución, utilizando uno o más reactores convencionales, por ejemplo, reactores de bucle, reactores isotérmicos, reactores adiabáticos, reactores de tanque agitado, reactores autoclave en paralelo, serie y/o cualquier combinación de los mismos. Las composiciones poliméricas a base de etileno pueden, por ejemplo, producirse mediante procesos de polimerización en fase de solución, utilizando uno o más reactores de bucle, reactores adiabáticos y combinaciones de los mismos.

En general, el proceso de polimerización en fase de solución se produce en uno o más reactores bien mezclados, tales como uno o más reactores de bucle y/o uno o más reactores adiabáticos a una temperatura en el intervalo de 115 a 250°C; por ejemplo, de 135 a 200°C, ya presiones en el intervalo de 2,07 MPa a 6,89 MPa (300 a 1000 psig), por ejemplo, de 3,10 MPa a 5,17 MPa (450 a 750 psig).

En una forma de realización, la composición de polímero a base de etileno (por ejemplo, la primera composición que comprende al menos un polímero a base de etileno, teniendo la primera composición un valor de MWCDI superior a 0,9 y una relación de índice de fluidez ( $I_{10}/I_2$ ) que cumple la siguiente ecuación:  $I_{10}/I_2 \geq 7,0 - 1,2 \times \log(I_2)$ ) puede producirse en dos reactores de bucle en configuración en serie, la temperatura del primer reactor está en el intervalo de 115 a 200°C, por ejemplo, de 135 a 165°C, y la temperatura del segundo reactor está en el intervalo de 150 a 210°C, por ejemplo, de 185 a 200°C. En otra forma de realización, la composición polimérica a base de etileno se puede producir en un único reactor, estando la temperatura del reactor en el intervalo de 115 a 200°C, por ejemplo, de 130 a 190°C. El tiempo de residencia en un proceso de polimerización en fase de solución varía típicamente en el intervalo de 2 a 40 minutos, por ejemplo, de 5 a 20 minutos. El etileno, el disolvente, uno o más sistemas catalíticos, opcionalmente uno o más cocatalizadores y opcionalmente uno o más comonomeros, se alimentan continuamente a uno o más reactores. Los disolventes ejemplares incluyen, pero no se limitan a, isoparafinas. Por ejemplo, dichos disolventes están disponibles comercialmente con el nombre ISOPAR E de ExxonMobil Chemical. A continuación, la mezcla resultante de la composición de polímero a base de etileno y el disolvente se elimina del reactor o reactores, y se aísla la composición de polímero a base de etileno. El disolvente se recupera normalmente a través de una unidad de recuperación de disolvente, es decir, intercambiadores de calor y un recipiente separador, y a continuación, el disolvente se recicla nuevamente al sistema de polimerización.

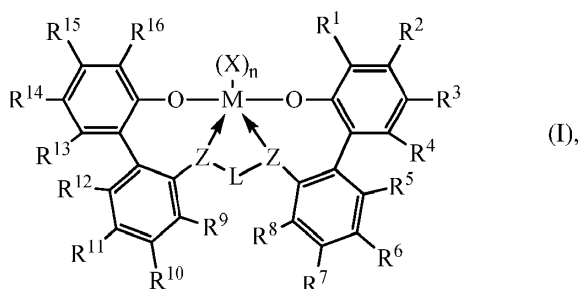
En una forma de realización, la composición de polímero a base de etileno se puede producir, mediante un proceso de polimerización en solución, en un sistema de reactor dual, por ejemplo, un sistema de reactor de circuito dual, en el que el etileno y, opcionalmente, una o más  $\alpha$ -olefinas, se polimerizan en presencia de uno o más sistemas catalíticos, en un reactor, para producir un primer polímero a base de etileno, y etileno, y opcionalmente una o más  $\alpha$ -olefinas, se polimerizan en presencia de uno o más sistemas catalíticos, en un segundo reactor, para producir un segundo polímero a base de etileno. Adicionalmente, pueden estar presentes uno o más cocatalizadores.

En otra forma de realización, la composición de polímero a base de etileno se puede producir mediante un proceso de polimerización en solución, en un sistema de reactor único, por ejemplo, un sistema de reactor de bucle único, en el que el etileno y, opcionalmente, una o más  $\alpha$ -olefinas, se polimerizan en presencia de uno o más sistemas catalíticos. Además, pueden estar presentes uno o más cocatalizadores.

- 5 El proceso para formar una composición que comprende al menos dos polímeros a base de etileno puede comprender lo siguiente:

polimerizar etileno, y opcionalmente al menos un comonómero, en solución, en presencia de un sistema catalítico que comprende un complejo metal-ligando de Estructura I, para formar un primer polímero a base de etileno; y

- 10 polimerizar etileno, y opcionalmente al menos un comonómero, en presencia de un sistema catalítico que comprende un catalizador de Ziegler/Natta, para formar un segundo polímero a base de etileno; y donde la Estructura I es como sigue:



donde:

- 15 M es titanio, zirconio o hafnio, estando cada uno, independientemente, en un estado de oxidación formal de +2, +3 o +4; y

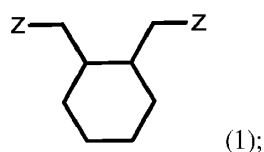
n es un número entero de 0 a 3, y cuando n es 0, X está ausente; y

cada X, independientemente, es un ligando monodentado que es neutro, monoaniónico o dianiónico; o se toman dos X para formar un ligando bidentado que es neutro, monoaniónico o dianiónico; y

X y n se eligen de tal manera que el complejo metal-ligando de fórmula (I) sea globalmente neutro; y

- 20 cada Z, independientemente, es O, S, N-hidrocarbilo ( $C_1$ - $C_{40}$ ), o P-hidrocarbilo ( $C_1$ - $C_{40}$ ); y

donde el fragmento Z-L-Z está compuesto por la fórmula (1):



- 25  $R^1$  a  $R^{16}$  son cada uno, independientemente, seleccionados del grupo que consiste en lo siguiente: un hidrocarbilo ( $C_1$ - $C_{40}$ ) sustituido o no sustituido, un heterohidrocarbilo ( $C_1$ - $C_{40}$ ) sustituido o no sustituido,  $Si(R^C)_3$ ,  $Ge(R^C)_3$ ,  $P(R^P)_2$ ,  $N(R^N)_2$ ,  $O^C$ ,  $SR^C$ ,  $NO_2$ ,  $CN$ ,  $FC_3$ ,  $R^C S(O)-$ ,  $R^C S(O)_2-$ ,  $(R^C)_2 C=N-$ ,  $R^C C(O)O-$ ,  $R^C OC(O)-$ ,  $R^C C(O)N(R)-$ ,  $(R^C)_2 NC(O)-$ , átomo de halógeno, átomo de hidrógeno; y donde cada  $R^C$  es independientemente un hidrocarbilo ( $C_1$ - $C_{30}$ );  $R^P$  es un hidrocarbilo ( $C_1$ - $C_{30}$ ); y  $R^N$  es un hidrocarbilo ( $C_1$ - $C_{30}$ ); y

- 30 donde, opcionalmente, dos o más grupos R (de  $R^1$  a  $R^{16}$ ) pueden combinarse en una o más estructuras de anillo, teniendo cada una de dichas estructuras de anillo, independientemente, de 3 a 50 átomos en el anillo, excluyendo cualquier átomo de hidrógeno.

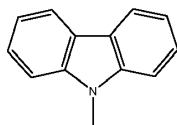
- En otra forma de realización, el proceso puede comprender polimerizar etileno, y opcionalmente al menos una  $\alpha$ -olefina, en solución, en presencia de un sistema catalítico que comprende un complejo metal-ligando de Estructura I, para formar un primer polímero a base de etileno; y polimerizar etileno, y opcionalmente al menos una  $\alpha$ -olefina, en presencia de un sistema catalítico que comprende un catalizador Ziegler/Natta, para formar un segundo polímero a base de etileno. En una forma de realización adicional, cada  $\alpha$ -olefina es independientemente una  $\alpha$ -olefina  $C_1$ - $C_8$ .

- 35 En una forma de realización, opcionalmente, dos o más grupos R de  $R^9$  a  $R^{13}$ , o  $R^4$  a  $R^8$  pueden combinarse en una o más estructuras de anillo, teniendo cada una de dichas estructuras de anillo, independientemente, de 3 a 50 átomos en el anillo, excluyendo cualquier átomo de hidrógeno.

En una forma de realización, M es hafnio.

En una forma de realización,  $R^3$  y  $R^{14}$  son cada uno independientemente un alquilo, y además un alquilo C1-C3, y además metilo.

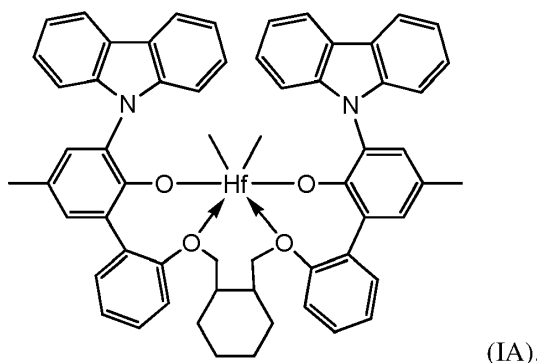
En una forma de realización,  $R^1$  y  $R^{16}$  son cada uno de los siguientes:



En una forma de realización, cada uno de los grupos arilo, heteroarilo, hidrocarbilo, heterohidrocarbilo,  $Si(R^C)_3$ ,  $Ge(R^C)_3$ ,  $P(R^P)_2$ ,  $N(R^N)_2$ ,  $OR^C$ ,  $SR^C$ ,  $R^C S(O)-$ ,  $R^C S(O)_2-$ ,  $(R^C)_2 C=N-$ ,  $R^C C(O)O-$ ,  $R^C OC(O)-$ ,  $R^C C(O)N(R)-$ ,  $(R^C)_2 NC(O)-$ , hidrocarbilenos y heterohidrocarbilenos, independientemente, no están sustituidos o están sustituidos con uno o más sustituyentes  $R^S$ ; y cada  $R^S$  independientemente es un átomo de halógeno, sustitución polifluoro, sustitución perfluoro, alquilo (C1-C18) no sustituido,  $F_3C-$ ,  $FCH_2O-$ ,  $F_2HCO-$ ,  $F_3CO-$ ,  $R_3Si-$ ,  $R_3Ge-$ ,  $RO-$ ,  $RS-$ ,  $RS(O)-$ ,  $RS(O)_2-$ ,  $R_2P-$ ,  $R_2N-$ ,  $R_2C=N-$ ,  $NC-$ ,  $RC(O)O-$ ,  $ROC(O)-$ ,  $RC(O)N(R)-$ , o  $R_2NC(O)-$ , o dos de los  $R^S$  se toman juntos para formar un alquileno (C1-C18) no sustituido, donde cada R independientemente es un alquilo (C1-C18).

En una forma de realización, dos o más de  $R^1$  a  $R^{16}$  no se combinan para formar una o más estructuras de anillo.

En una forma de realización, el sistema catalítico adecuado para producir el primer interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina es un sistema catalítico que comprende bis((2-oxo-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-metileno-1,2-ciclohexanodihafnio (IV) dimetilo, representado por la siguiente Estructura: IA:



Los catalizadores de Ziegler/Natta adecuados para su uso en la invención son catalizadores de tipo Ziegler soportados típicos, que son particularmente útiles a las altas temperaturas de polimerización del proceso en solución. Ejemplos de tales composiciones son las derivadas de compuestos de organomagnesio, haluros de alquilo o haluros de aluminio o cloruro de hidrógeno, y un compuesto de metal de transición. Ejemplos de tales catalizadores se describen en las Patentes de Estados Unidos números 4,612,300; 4,314,912; y 4,547,475.

Compuestos de organomagnesio particularmente adecuados incluyen, por ejemplo, dihidrocarbilmagnesio soluble en hidrocarburos, tales como los dialquil-magnesio y los diaril-magnesio. Los dialquil-magnesio adecuados a modo de ejemplo incluyen, en particular, n-butil-sec-butilmagnesio, diisopropilmagnesio, di-n-hexilmagnesio, isopropil-n-butilmagnesio, etil-n-hexil-magnesio, etil-n-butilmagnesio, di-n-octilmagnesio, y otros, en los que el alquilo tiene de 1 a 20 átomos de carbono. Ejemplos de diaril-magnesio adecuados incluyen difenilmagnesio, dibencilmagnesio y ditolilmagnesio. Compuestos de organomagnesio adecuados incluyen alcóxidos y arilóxidos de alquil y aril magnesio y haluros de aril y alquil magnesio, siendo más deseables los compuestos de organomagnesio libres de halógeno.

Las fuentes de haluros incluyen haluros no metálicos activos, haluros metálicos y cloruro de hidrógeno. Haluros no metálicos adecuados están representados por la fórmula  $R'X$ , en la que  $R'$  es hidrógeno o un radical orgánico monovalente activo y X es un halógeno. Haluros no metálicos particularmente adecuados incluyen, por ejemplo, haluros de hidrógeno y haluros orgánicos activos, tales como haluros de t-alquilo, haluros de alilo, haluros de bencilo y otros haluros de hidrocarbilo activos. Por un haluro orgánico activo se entiende un haluro de hidrocarbilo que contiene un halógeno lábil al menos tan activo, es decir, que se pierde fácilmente en otro compuesto, como el halógeno del cloruro de sec-butilo, preferiblemente tan activo como el cloruro de t-butilo. Además de los monohaluros orgánicos, se entiende que también se emplean adecuadamente dihaluros orgánicos, trihaluros y otros polihaluros que son activos, como se define aquí anteriormente. Ejemplos de haluros no metálicos activos preferidos incluyen cloruro de hidrógeno, bromuro de hidrógeno, cloruro de t-butilo, bromuro de t-amilo, cloruro de alilo, cloruro de bencilo, cloruro de crotilo, cloruro de metilvinilcarbinilo, bromuro de  $\alpha$ -feniletilo, cloruro de difenilmetilo y similares. Los más preferidos son cloruro de hidrógeno, cloruro de t-butilo, cloruro de alilo y cloruro de bencilo.

- Haluros metálicos adecuados incluyen los representados por la fórmula  $MR_y-a X_a$ , donde: M es un metal de los Grupos IIB, IIIA o IVA de la Tabla periódica de elementos de Mendeleev; R es un radical orgánico monovalente; X es un halógeno; y tiene un valor correspondiente a la valencia de M; y "a" tiene un valor de 1 a y. Haluros metálicos preferidos son los haluros de aluminio de la fórmula  $AlR_{3-a} X_a$ , donde cada R es independientemente hidrocarbilo, tal como alquilo; X es un halógeno; y a es un número de 1 a 3. Los más preferidos son los haluros de alquilaluminio, tales como sesquicloruro de etilaluminio, cloruro de dietilaluminio, dicloruro de etilaluminio y bromuro de dietilaluminio, siendo especialmente preferido el dicloruro de etilaluminio. De forma alternativa, puede emplearse adecuadamente un haluro de metal, tal como tricloruro de aluminio, o una combinación de tricloruro de aluminio con un haluro de alquilaluminio, o un compuesto de trialquilaluminio.
- 5 Cualquiera de los compuestos de metal de transición de Ziegler-Natta convencionales puede emplearse de manera útil como componente de metal de transición en la preparación del componente de catalizador soportado. Normalmente, el componente de metal de transición es un compuesto de un metal del Grupo IVB, VB o VIB. El componente de metal de transición generalmente se representa mediante las fórmulas:  $TrX'^{4-q} (OR_1)_q$ ,  $TrX'^{4-q} (R_2)_q$ ,  $VOX'_3$  y  $VO(O)_3$ .
- 10 Tr es un metal del Grupo IVB, VB o VIB, preferiblemente un metal del Grupo IVB o VB, preferiblemente titanio, vanadio o circonio; q es 0 o un número igual o menor que 4; X' es un halógeno y R<sup>1</sup> es un grupo alquilo, grupo arilo o grupo cicloalquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; y R<sub>2</sub> es un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo aralquilo, aralquilos sustituidos y similares.
- Los arilo, aralquilos y aralquilos sustituidos contienen de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono. Cuando el compuesto de metal de transición contiene un grupo hidrocarbilo, siendo R<sub>2</sub> un grupo alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, el grupo hidrocarbilo preferiblemente no contendrá un átomo de H en la posición beta con respecto al enlace de carbono del metal. Ejemplos ilustrativos, pero no limitantes, de grupos aralquilo son metilo, neopentilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,2-dimetilhexilo; grupos arilo tales como bencilo; grupos cicloalquilo tales como 1-norbornilo. Si se desea, se pueden emplear mezclas de estos compuestos de metales de transición.
- 20 Ejemplos ilustrativos de los compuestos de metales de transición incluyen  $TiCl_4$ ,  $TiBr_4$ ,  $Ti(OC_2H_5)_3Cl$ ,  $Ti(OC_2H_5)Cl_3$ ,  $Ti(OC_4H_9)_3Cl$ ,  $Ti(OC_3H_7)_2Cl_2$ ,  $Ti(OC_6H_{13})_2Cl_2$ ,  $Ti(OC_8H_{17})_2Br_2$ , y  $Ti(OC_{12}H_{25})Cl_3$ ,  $Ti(O-iC_3H_7)_4$ , y  $Ti(O-nC_4H_9)_4$ . Ejemplos ilustrativos de compuestos de vanadio incluyen  $VCl_4$ ,  $VOCl_3$ ,  $VO(OC_2H_5)_3$ , y  $VO(OC_4H_9)_3$ . Ejemplos ilustrativos de compuestos de circonio incluyen  $ZrCl_4$ ,  $ZrCl_3(OC_2H_5)$ ,  $ZrCl_2(OC_2H_5)_2$ ,  $ZrCl(OC_2H_5)_3$ ,  $Zr(OC_2H_5)_4$ ,  $ZrCl_3(OC_4H_9)$ ,  $ZrCl_2(OC_4H_9)_2$ , y  $ZrCl(OC_4H_9)_3$ .
- 25 Se puede usar un soporte de óxido inorgánico en la preparación del catalizador, y el soporte puede ser cualquier óxido en partículas u óxido mixto que se haya deshidratado térmica o químicamente, de modo que esté sustancialmente libre de humedad adsorbida. Véanse las patentes de Estados Unidos números 4,612,300; 4,314,912; y 4,547,475.

### Componente cocatalizador

- Los sistemas catalíticos descritos anteriormente pueden volverse catalíticamente activos poniéndolos en contacto o combinándolos con el cocatalizador de activación, o usando una técnica de activación, tal como las conocidas en la técnica, para usar con reacciones de polimerización de olefinas basadas en metales. Cocatalizadores de activación adecuados, para su uso en este documento, incluyen alquilaluminios; alumoxanos poliméricos u oligoméricos (también conocidos como aluminoxanos); ácidos de Lewis neutros; y compuestos formadores de iones no poliméricos, no coordinantes (incluyendo el uso de dichos compuestos en condiciones oxidantes). Una técnica de activación adecuada es la electrólisis en masa. También se contemplan combinaciones de uno o más de los cocatalizadores y técnicas de activación anteriores. El término "alquilaluminio" significa un dihidruro de monoalquilaluminio o dihaluro de monoalquilaluminio, un hidruro de dialquilaluminio o un haluro de dialquilaluminio, o un trialquilaluminio. Los aluminoxanos y sus preparaciones son conocidos en, por ejemplo, la patente de Estados Unidos 6,103,657. Ejemplos de alumoxanos poliméricos u oligoméricos preferidos son metilalumoxano, metilalumoxano modificado con triisobutilaluminio e isobutilalumoxano.
- 35 Ejemplos de cocatalizadores activadores de ácido de Lewis son compuestos metálicos del Grupo 13 que contienen de 1 a 3 sustituyentes hidrocarbilo como se describe en el presente documento. En algunas formas de realización, los ejemplos de compuestos metálicos del Grupo 13 son compuestos de tri(hidrocarbilo)-aluminio sustituido o tri(hidrocarbilo)-boro. En algunas otras formas de realización, ejemplos de compuestos metálicos del Grupo 13 son tri(hidrocarbilo)-aluminio sustituido o compuestos de tri(hidrocarbilo)-boro son tri(alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>))aluminio o compuestos de tri(aril (C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>))aluminio y sus derivados halogenados (incluidos los perhalogenados). En algunas otras formas de realización, ejemplos de compuestos metálicos del Grupo 13 son tris (fenil sustituido con flúor)boranos, en otras formas de realización, tris (pentafluorofenil)borano. En algunas formas de realización, el cocatalizador activador es un tris(hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>))borato (por ejemplo, tetrafluoroborato de tritilo) o un tri((hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>))amonio tetra((hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>))borano (por ejemplo, bis(octadecil)metilamonio tetrakis(pentafluorofenil)borano). Como se usa en este documento, el término "amonio" significa un catión de nitrógeno que es un ((hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>))N<sup>+</sup>, un ((hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>))<sub>3</sub>N(H)<sup>+</sup>, un ((hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>))<sub>2</sub>N(H)<sub>2</sub><sup>+</sup>, (hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>))N(H)<sub>3</sub><sup>+</sup>, o N(H)<sub>4</sub><sup>+</sup>, donde cada (hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)) puede ser igual o diferente.



Ejemplos de combinaciones de cocatalizadores que activan el ácido de Lewis neutro incluyen mezclas que comprenden una combinación de un tri(alquil ( $C_1-C_4$ ))aluminio y un compuesto de tri(aril ( $C_6-C_{18}$ ))boro halogenado, especialmente un tris(pentafluorofenil)borano. Otras formas de realización ejemplares son combinaciones de tales mezclas de ácidos de Lewis neutros con un alumoxano polimérico u oligomérico, y combinaciones de un único ácido de Lewis neutro, especialmente tris(pentafluorofenil)borano con un alumoxano polimérico u oligomérico. Ejemplos de formas de realización de proporciones numéricas de moles de (complejo metal-ligando):(tris(pentafluoro-fenilborano):(alumoxano) [por ejemplo, (complejo metal-ligando del Grupo 4):(tris(pentafluoro-fenilborano):(alumoxano)] varían de 1:1:1 a 1:10:30, otras formas de realización ejemplares son de 1:1:1,5 a 1:5:10.

Muchos cocatalizadores de activación y técnicas de activación se han dado a conocer previamente, con respecto a diferentes complejos metal-ligando, en los siguientes documentos de los Estados Unidos: US 5,064,802; US 5,153,157; US 5,296,433; US 5,321,106; US 5,350,723; US 5,425,872; US 5,625,087; US 5,721,185; US 5,783,512; US 5,883,204; US 5,919,983; US 6,696,379; y US 7,163,907. Los ejemplos de hidrocarbiloóxidos adecuados se describen en el documento US 5,296,433. Ejemplos de sales de ácido de Bronsted adecuadas para catalizadores de polimerización por adición se describen en los documentos US 5,064,802; US 5,919,983; US 5,783,512. Ejemplos de sales adecuadas de un agente oxidante catiónico y un anión compatible no coordinante, como cocatalizadores activadores para catalizadores de polimerización por adición, se describen en el documento US 5,321,106. Ejemplos de sales de carbenio adecuadas como cocatalizadores activadores para catalizadores de polimerización por adición se describen en el documento US 5,350,723. Ejemplos de sales de sililio adecuadas, como cocatalizadores activadores para catalizadores de polimerización por adición, se describen en el documento US 5,625,087. Ejemplos de complejos adecuados de alcoholes, mercaptanos, silanoles y oximas con tris(pentafluorofenil)borano se describen en el documento US 5,296,433. Algunos de estos catalizadores también se describen en una parte del documento US 6,515,155 B1, comenzando en la columna 50, en la línea 39, y hasta la columna 56, en la línea 55.

En algunas formas de realización, los sistemas catalíticos descritos anteriormente pueden activarse para formar una composición catalítica activa mediante combinación con uno o más cocatalizadores, tal como un cocatalizador formador de cationes, un ácido de Lewis fuerte o una combinación de los mismos. Los cocatalizadores adecuados para su uso incluyen aluminoxanos poliméricos u oligoméricos, especialmente metil aluminoxano, así como compuestos inertes, compatibles, no coordinantes, formadores de iones. Los cocatalizadores adecuados ejemplares incluyen, pero no se limitan a, metil aluminoxano modificado (MMAO), bis(alquil de sebo hidrogenado)metilo, tetrakis(pentafluorofenil)borato (1-) amina, trietilaluminio (TEA) y cualquier combinación de los mismos.

En algunas formas de realización, se usan uno o más de los cocatalizadores de activación anteriores en combinación entre sí. En una forma de realización, se puede usar una combinación de una mezcla de un tri(hidrocarbilo ( $C_1-C_4$ ))aluminio, tri(hidrocarbilo ( $C_1-C_4$ ))borano, o un borato de amonio con un compuesto de alumoxano oligomérico o polimérico.

### **Resina para la capa de unión - Polietileno Injertado con Anhídrido Maleico**

La resina comprende además un polietileno injertado con anhídrido maleico (MAH-g-PE). En algunas formas de realización, el polietileno injertado en el MAH-g-PE es un polietileno de alta densidad (HDPE), un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) o un elastómero de poliolefina.

La cantidad de constituyente de anhídrido maleico injertado en la cadena de polietileno es superior al 0,05 por ciento en peso al 3 por ciento en peso (basado en el peso del polietileno), según se determina por análisis de valoración, análisis FTIR o cualquier otro método apropiado. Más preferiblemente, esta cantidad es de 0,6 a 2,7 por ciento en peso basado en el peso del polietileno. En algunas formas de realización, la cantidad de constituyentes injertados con anhídrido maleico es de 1,0 a 2,0 por ciento en peso basado en el peso del polietileno. La cantidad de constituyentes injertados con anhídrido maleico es de 1,0 a 1,6 por ciento en peso, en algunas formas de realización, basado en el peso del polietileno.

En algunas formas de realización, el MAH-g-PE tiene un índice de fluidez ( $I_2$ ) de 0,2 g/10 minutos a 15 g/10 minutos. Todos los valores individuales y subintervalos entre 0,2 y 15 g/10 minutos están incluidos en el presente documento y descritos en el presente documento. Por ejemplo, el MAH-g-PE puede tener un índice de fluidez desde un límite inferior de 0,2, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 o 11 g/10 minutos hasta un límite superior de 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 o 15 g/10 minutos. El MAH-g-PE tiene un índice de fluidez ( $I_2$ ) de 2 a 15 g/10 minutos en algunas formas de realización. El MAH-g-PE tiene un índice de fluidez ( $I_2$ ) de 5 a 15 g/10 minutos en algunas formas de realización. En algunas formas de realización, el MAH-g-PE tiene un índice de fluidez ( $I_2$ ) de 7 a 15 g/10 minutos.

El proceso de injerto para MAH-g-PE puede iniciarse mediante la descomposición de los iniciadores para formar radicales libres, incluidos compuestos que contienen azo, peroxiácidos carboxílicos y peroxiésteres, hidroperóxidos de alquilo y peróxidos de dialquilo y diacilo, entre otros. Muchos de estos compuestos y sus propiedades han sido descritos (Referencia: J. Branderup, E. Immergut, E. Grulke, eds. "Polymer Handbook", 4ª ed., Wiley, Nueva York, 1999, Sección II, páginas 1-76.). Es preferible que la especie que se forma por la descomposición del iniciador sea un radical libre basado en oxígeno. Es más preferible que el iniciador se seleccione de peroxiésteres carboxílicos, peroxicetales, peróxidos de dialquilo y peróxidos de diacilo. Algunos de los iniciadores más preferibles, comúnmente

utilizados para modificar la estructura de los polímeros, se enumeran en la patente de Estados Unidos número 7,897,689, en la tabla que abarca la Col. 48, línea 13 - Col. 49, línea 29. Alternativamente, el proceso de injerto para MAH-g-PE puede iniciarse mediante radicales libres generados por un proceso de oxidación térmica.

- 5 Ejemplos de MAH-g-PE que se pueden usar en la resina de capa de unión incluyen los disponibles comercialmente de The Dow Chemical Company con el nombre comercial AMPLIFY™ tal como AMPLIFY™ TY 1060H, AMPLIFY™ TY 1053H, AMPLIFY™ TY 1057H y otros.

El MAH-g-PE comprende de 5 a 20 por ciento en peso de resina, basado en el peso de la resina. En algunas formas de realización, el MAH-g-PE comprende de 7 a 15 por ciento en peso de la resina, basado en el peso de la resina.

#### **Resina para la capa de unión - Otros Polímeros**

- 10 En algunas formas de realización, la resina para su uso en una capa de unión puede comprender además otros polímeros.

Por ejemplo, en algunas formas de realización, además de la primera composición descrita anteriormente y el MAH-g-PE, la resina para su uso como capa de unión puede comprender además un elastómero de poliolefina. Por ejemplo, se puede disponer elastómero de poliolefina para reducir la rigidez y/o mejorar la adhesión de la capa de unión formada a partir de la resina. En algunas formas de realización, el elastómero de poliolefina puede ser un copolímero de bloques. En algunas formas de realización en las que se usa elastómero de poliolefina en la resina, la resina puede comprender de 1 a 50 por ciento en peso del elastómero de poliolefina basado en el peso total de la resina. En algunas formas de realización en las que se usa elastómero de poliolefina en la resina, la resina puede comprender de 5 a 20 por ciento en peso del elastómero de poliolefina basado en el peso total de la resina. Ejemplos de elastómeros de poliolefina disponibles comercialmente que se pueden usar en algunas formas de realización de la presente invención incluyen, elastómeros de poliolefina disponibles de The Dow Chemical Company bajo los nombres ENGAGE™, como ENGAGE™ 8402, ENGAGE™ 8200, y ENGAGE™ 8100, y AFFINITY™, tales como AFFINITY™ EG 8100G y AFFINITY™ 1880.

- 25 También se pueden usar pequeñas cantidades de otros polímeros en algunas formas de realización. En algunas formas de realización, tales polímeros se pueden proporcionar en cantidades de menos del 5 por ciento en peso.

La resina para su uso en una capa de unión se puede preparar a partir de los componentes antes descritos usando técnicas conocidas por los expertos en la técnica en base a las enseñanzas del presente documento. En algunas formas de realización, los componentes de la resina se pueden mezclar en estado fundido y formar gránulos. Dichos gránulos pueden luego proporcionarse a los convertidores de película para su uso en una capa de unión en una película multicapa. En algunas formas de realización, los componentes se pueden mezclar en línea en una extrusora o un aparato de formación de película similar para formar una capa de unión en una película multicapa.

#### **Capa de barrera**

- 35 En formas de realización de la presente invención relacionadas con estructuras multicapa, una capa de unión formada a partir de una resina de la presente invención puede estar en contacto adherente con una capa de barrera. En tales formas de realización, la capa de unión se puede denominar Capa B y puede estar dispuesta entre la capa de barrera (denominada Capa C) y otra capa (Capa A, descrita a continuación) en una disposición A/B/C.

La capa de barrera (Capa C) puede comprender una o más poliamidas (nailones), poliamidas amorfas (nailones) y/o copolímeros de etileno-alcohol vinílico (EVOH), y puede incluir materiales secuestrantes y compuestos de metales pesados como cobalto con nailon MXD6. El EVOH incluye un copolímero de alcohol vinílico que tiene de 27 a 44% en moles de etileno y se prepara, por ejemplo, mediante hidrólisis de copolímeros de acetato de vinilo. Ejemplos de EVOH comercialmente disponibles que se pueden usar en formas de realización de la presente invención incluyen EVAL™ de Kuraray y Noltex™ y Soarnol™ de Nippon Goshei.

- 45 En algunas formas de realización, la capa de barrera puede comprender EVOH y un interpolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado con anhídrido y/o ácido carboxílico, tales como las capas de barrera descritas en la Publicación PCT número WO 2014/113623. Esta inclusión de interpolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado con anhídrido y/o ácido carboxílico puede mejorar la resistencia al agrietamiento por flexión del EVOH, y se cree que proporciona menos puntos de tensión en la capa intermedia con la resina de unión, por lo tanto, disminuye la formación de huecos que podrían impactar negativamente las propiedades de barrera de gas de la estructura multicapa general.

- 50 En formas de realización donde la capa de barrera comprende poliamida, la poliamida puede incluir poliamida 6, poliamida 9, poliamida 10, poliamida 11, poliamida 12, poliamida 6,6, poliamida 6/66 y poliamida aromática tal como poliamida 61, poliamida 6T, MXD6, o combinaciones de los mismos.

En algunas formas de realización, las capas de unión formadas a partir de una resina de la presente invención pueden estar en contacto adherente con una superficie facial superior y/o una superficie facial inferior de una capa de barrera.

## Otras capas

En algunas formas de realización, una capa de unión formada a partir de una resina de la presente invención puede estar en contacto adherente con otra capa (por ejemplo, la Capa A en una disposición A/B/C donde la Capa B es una capa de unión y la Capa C es una capa de barrera), además de una capa barrera. Por ejemplo, en algunas formas de realización, la capa de unión puede estar adicionalmente en contacto adherente con una capa que comprende polietileno (es decir, la capa de unión está entre la capa de polietileno y la capa de barrera). En tal forma de realización, el polietileno puede ser cualquier polietileno y sus derivados (por ejemplo, copolímero de etileno-propileno) conocido por los expertos en la técnica por ser adecuado para su uso como una capa en una estructura multicapa según las enseñanzas del presente documento. El polietileno puede usarse en dicha capa, así como otras capas en la estructura multicapa, en algunas formas de realización, puede ser polietileno de ultra baja densidad (ULDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de media densidad (MDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de alta densidad y alta resistencia en estado fundido (HMS-HDPE), polietileno de ultra alta densidad (UHDPE), polietileno mejorado, la primera composición descrita anteriormente en relación con la resina de capa de unión, copolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina homogéneamente ramificados elaborados con un catalizador de sitio único tal como un catalizador de metalloceno o un catalizador de geometría restringida, polietileno mejorado y combinaciones de los mismos.

Algunas formas de realización de estructuras multicapa pueden incluir capas más allá de las descritas anteriormente. Por ejemplo, aunque no necesariamente en contacto adherente con una capa de unión según la presente invención, una estructura multicapa puede comprender además otras capas que normalmente se incluyen en las estructuras multicapa dependiendo de la aplicación, incluidas, por ejemplo, otras capas de barrera, capas de sellado, otras capas de unión, otras capas de polietileno, capas de polipropileno, etc. Por ejemplo, en algunas formas de realización, una estructura multicapa de la presente invención puede incluir tanto una capa de unión de la invención (por ejemplo, una capa de unión formada a partir de una resina de la presente invención) como una capa de unión convencional. En cuanto a las capas de unión convencionales, la capa de unión convencional puede ser cualquier capa de unión conocida por los expertos en la técnica como adecuada para adherir diferentes capas en una estructura multicapa basada en las enseñanzas del presente documento.

Además, otras capas tales como capas impresas, de alto módulo y alto brillo pueden estratificarse en estructuras multicapa (por ejemplo, películas) de la presente invención. Además, en algunas formas de realización, la estructura multicapa se puede recubrir por extrusión en un sustrato que contiene fibras, como papel.

## Aditivos

Debe entenderse que cualquiera de las capas anteriores, incluida la resina para su uso como capa de unión, puede comprender además uno o más aditivos, como es conocido por los expertos en la técnica, tales como, por ejemplo, antioxidantes, estabilizadores de luz ultravioleta, estabilizadores térmicos, agentes deslizantes, antibloqueo, pigmentos o colorantes, coadyuvantes de procesamiento, catalizadores de reticulación, retardantes de la llama, cargas y agentes espumantes.

## Estructuras multicapa

Las capas de unión formadas a partir de resinas de la presente invención se pueden incorporar en una diversidad de estructuras multicapa. Tales capas de unión son particularmente útiles en estructuras multicapa donde se desea una combinación de adhesión entre diferentes capas y dureza mejorada. En otra parte de la presente solicitud se describen varios ejemplos de tales estructuras. Dichas estructuras pueden incluir una serie de otras capas, como será evidente para los expertos en la técnica tomando como base las enseñanzas del presente documento.

Una estructura multicapa puede comprender hasta 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 u 11 capas en varias formas de realización.

Por ejemplo, en una forma de realización, una estructura multicapa de la presente invención puede tener una estructura A/B/C/B/E como sigue: polietileno/capa de unión de la invención/capa de barrera (EVOH o poliamida)/capa de unión de la invención/polietileno.

Algunas de las estructuras multicapa ejemplares anteriores tienen capas de polietileno que se identifican usando diferentes designaciones de capa (por ejemplo, en el primer ejemplo, las capas A y E son capas de polietileno). Debe entenderse que en algunas formas de realización, tales capas de polietileno pueden formarse a partir del mismo polietileno o mezclas de polietileno, mientras que en otras formas de realización, tales capas de polietileno pueden formarse a partir de diferentes polietilenos o mezclas de polietileno. En algunas formas de realización, tales capas de polietileno (por ejemplo, en el primer ejemplo, las capas A y E) pueden ser las capas más externas o capas superficiales. En otras formas de realización, la estructura multicapa puede comprender una o más capas adicionales adyacentes a dichas capas de polietileno. Debe entenderse que para los ejemplos anteriores, la primera y la última capa identificadas para cada ejemplo pueden ser la capa más externa en algunas formas de realización, mientras que en otras formas de realización, una o más capas adicionales pueden estar adyacentes a dichas capas.

Cuando una estructura multicapa que comprende las combinaciones de capas descritas aquí es una película multicapa, la película puede tener una diversidad de espesores dependiendo, por ejemplo, del número de capas, el uso previsto de la película y otros factores. En algunas formas de realización, las películas multicapa de la presente invención tienen un espesor de 15 micrómetros a 5 milímetros. Las películas multicapa de la presente invención, en

algunas formas de realización, tienen un espesor de 20 a 500 micrómetros (preferiblemente de 50 a 200 micrómetros). Cuando la estructura multicapa es algo distinta a una película (por ejemplo, un recipiente rígido, una tubería, etc.), tales estructuras pueden tener un espesor dentro de los intervalos típicamente usados para tales tipos de estructuras.

5 En algunas formas de realización de estructuras multicapa, una capa de unión formada a partir de una de las resinas de la invención descritas en este documento comprende al menos el 2,5 % del espesor total de la estructura multicapa. En algunas formas de realización, dicha capa de unión comprende hasta el 20 % del espesor total de la estructura multicapa. Una capa de unión formada a partir de una de las resinas de la invención descritas en el presente documento comprende de 2,5 % a 5 % del espesor total de la estructura multicapa en algunas formas de realización.

10 En algunas formas de realización, el uso de las resinas de la invención como capas de unión en una estructura multicapa puede permitir una reducción potencial en otras capas, como capas de poliamida o capas de polietileno. En algunas formas de realización, el peso de una capa de unión formada a partir de una de las resinas de la invención es de hasta el 400% del peso de una capa que comprende poliamida y/o etileno-alcohol vinílico. La capa de unión puede estar en contacto adherente con la capa de nailon y/o etileno-alcohol vinílico en algunas formas de realización (la capa de unión es la Capa B y la capa de nailon y/o EVOH es la Capa C en una disposición A/B/C/etc).

15 Las estructuras multicapa de la presente invención pueden exhibir una o más propiedades deseables. Por ejemplo, en algunas formas de realización, las estructuras multicapa pueden exhibir propiedades de adhesión deseables, valores de impacto de dardo, valores de resistencia a la perforación, resistencia al desgarro, propiedades de barrera y otras. En particular, en algunas formas de realización, las estructuras multicapa pueden exhibir dureza mejorada como se ilustra por los valores de impacto de dardo y los valores de resistencia a la perforación debido a la inclusión de una capa de unión formada a partir de las resinas de capa de unión descritas en este documento.

20 En algunas formas de realización, una capa de unión formada a partir de una resina de capa de unión de la invención exhibe un valor de impacto de dardo normalizado de al menos dos veces el valor de dardo normalizado de la estructura multicapa cuando se mide de acuerdo con la norma ASTM D1709 (Método A). Una capa de unión formada a partir de una resina de capa de unión de la invención, en algunas formas de realización, exhibe un valor de impacto de dardo normalizado de al menos tres veces el valor de dardo normalizado de la estructura multicapa cuando se mide de acuerdo con la norma ASTM D1709 (Método A). En algunas formas de realización, una capa de unión formada a partir de una resina de capa de unión de la invención exhibe un valor de impacto de dardo normalizado de hasta diez veces el valor de dardo normalizado de la estructura multicapa cuando se mide de acuerdo con la norma ASTM D1709 (Método A). Por ejemplo, en una estructura de película de 3 capas (A/B/C), con la capa B formada a partir de la resina de la capa de unión, la capa B puede presentar un valor de impacto de dardo normalizado de al menos el doble del valor de impacto de dardo normalizado de toda la estructura de la película. Para esta comparación, el valor de impacto de dardo normalizado de la capa de unión (Capa B) se determina midiendo el impacto de dardo normalizado de una película monocapa formada a partir de la misma resina de capa de unión utilizada en la Capa B de la estructura multicapa. Los valores de impacto de dardo normalizados están normalizados para un espesor de película de 1 mil (1 milésima de pulgada).

35 En algunas formas de realización, una capa de unión formada a partir de una resina de capa de unión de la invención exhibe un valor de resistencia a la perforación normalizado mayor que el valor de resistencia a la perforación normalizado de la estructura multicapa cuando se mide de acuerdo con la norma ASTM D5748. Una capa de unión formada a partir de una resina de capa de unión de la invención, en algunas formas de realización, muestra un valor normalizado de resistencia a la perforación de al menos el doble del valor normalizado de resistencia a la perforación de la estructura multicapa cuando se mide de acuerdo con la norma ASTM D5748. En algunas formas de realización, una capa de unión formada a partir de una resina de capa de unión de la invención muestra un valor de resistencia a la perforación normalizado de hasta diez veces el valor de resistencia a la perforación normalizado de la estructura multicapa cuando se mide de acuerdo con la norma ASTM D5748. Por ejemplo, en una estructura de película de 3 capas (A/B/C), con la capa B formada a partir de la resina de la capa de unión, la capa B puede exhibir un valor normalizado de resistencia a la perforación de al menos el doble del valor normalizado de resistencia a la perforación de toda la estructura de la película. Para esta comparación, el valor normalizado de resistencia a la perforación de la capa de unión (Capa B) se determina midiendo la resistencia a la perforación normalizada de una película monocapa formada a partir de la misma resina de capa de unión utilizada en la Capa B de la estructura multicapa.

40 En algunas formas de realización, una capa de unión formada a partir de una resina de capa de unión de la invención exhibe un valor de impacto de dardo normalizado de al menos el doble del valor de dardo normalizado de la estructura multicapa cuando se mide de acuerdo con la norma ASTM D1709 (Método A) y un valor de resistencia a la perforación normalizado mayor que el valor de resistencia a la perforación normalizado de la estructura multicapa cuando se mide de acuerdo con la norma ASTM D5748.

## 55 **Métodos de preparación de estructuras multicapa**

Cuando la estructura multicapa es una película multicapa o se forma a partir de una película multicapa, dichas películas multicapa se pueden coextrudir como películas sopladas o coladas usando técnicas conocidas por los expertos en la técnica tomando como base las enseñanzas del presente documento. En particular, en base a las composiciones de las diferentes capas de película descritas en el presente documento, las líneas de fabricación de película soplada y

las líneas de fabricación de película colada pueden configurarse para coextrudir películas multicapa de la presente invención en un solo paso de extrusión usando técnicas conocidas por los expertos en la técnica tomando como base las enseñanzas del presente documento.

## Artículos

- 5 Las películas multicapa de la presente invención se pueden conformar en una diversidad de artículos usando técnicas conocidas por los expertos en la técnica. Dichos artículos incluyen, por ejemplo, envases tales como envases de alimentos, materiales de envasado industriales y de consumo, películas agrícolas, revestimientos y otros.

Ejemplos de envases que se pueden formar a partir de películas multicapa de la presente invención incluyen, entre otros, bolsitas, bolsas que se tienen en pie, bolsas, bolsas en cajas, contenedores a granel intermedios, depósitos flexibles y otros. El envase puede usarse para contener, en diversas formas de realización, sólidos, suspensiones, líquidos o gases. Ejemplos de alimentos que pueden estar contenidos en envases de alimentos incluyen, entre otros, alimentos sólidos, líquidos, bebidas, ingredientes para cocinar (por ejemplo, azúcar, harina, etc.), etc.

## DEFINICIONES

- 15 A menos que se indique lo contrario, implícito en el contexto o habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes están basados en el peso, y todos los métodos de prueba están actualizados a la fecha de presentación de esta descripción.

El término "composición", tal como se usa en este documento, incluye materiales que comprenden la composición, así como productos de reacción y productos de descomposición formados a partir de los materiales de la composición.

- 20 El término "que comprende" y los derivados del mismo no pretenden excluir la presencia de ningún componente, etapa o procedimiento adicional, se describa o no en el presente documento. Para evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas en el presente documento mediante el uso del término "que comprende" pueden incluir cualquier aditivo, adyuvante o compuesto adicional, ya sea polimérico o no, a menos que se indique lo contrario. Por el contrario, el término "que consiste esencialmente en" excluye del alcance de cualquier recitación subsiguiente cualquier otro componente, etapa o procedimiento, excepto aquellos que no son esenciales para la operabilidad. El término "que consiste en" excluye cualquier componente, paso o procedimiento que no sea específicamente delineado o enumerado.

- 30 El término "polímero", tal como se usa en el presente documento, se refiere a un compuesto polimérico preparado por polimerización de monómeros, ya sean del mismo tipo o de un tipo diferente. Por lo tanto, el término genérico polímero abarca el término homopolímero (empleado para referirse a polímeros preparados a partir de un solo tipo de monómero, con el entendimiento de que se pueden incorporar trazas de impurezas en la estructura del polímero), y el término interpolímero como se define a continuación. Pueden incorporarse trazas de impurezas en y/o dentro del polímero.

- 35 El término "interpolímero", tal como se usa en el presente documento, se refiere a un polímero preparado por la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. Por lo tanto, el término genérico interpolímero incluye copolímeros (empleados para referirse a polímeros preparados a partir de dos tipos diferentes de monómeros) y polímeros preparados a partir de más de dos tipos diferentes de monómeros.

El término "polímero a base de olefina", tal como se usa en el presente documento, se refiere 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 al menos un comonómero polimerizado.

- 40 El término "polímero a base de etileno", tal como se usa en el presente documento, se refiere a un polímero que comprende una cantidad mayoritaria de monómero de etileno polimerizado (basado en el peso total del polímero), y opcionalmente puede comprender al menos un comonómero polimerizado.

- 45 El término "interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina", tal como se usa en el presente documento, se refiere a un interpolímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria de monómero de etileno (basado en el peso del interpolímero) y al menos una  $\alpha$ -olefina.

El término "copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina", tal como se usa en el presente documento, 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 únicos dos tipos de monómeros.

- 50 El término "LDPE" también se puede denominar "polímero de etileno de alta presión" o "polietileno altamente ramificado" y se define para significar que el polímero está parcial o totalmente homopolimerizado o copolimerizado en autoclave o reactores tubulares a presiones superiores a 145400 psi (100 MPa) con el uso de iniciadores de radicales libres, tales como peróxidos (véase por ejemplo, el documento US 4,599,392). Las resinas de LDPE suelen tener una densidad en el intervalo de 0,916 a 0,940 g/cm<sup>3</sup>.

El término "LLDPE" incluye resinas fabricadas con los sistemas catalíticos tradicionales de Ziegler-Natta, así como catalizadores de sitio único como bismetallocenos (a veces denominados "m-LLDPE"), catalizadores posmetallocenos 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 la patente de Estados Unidos número 5,272,236, la patente de Estados Unidos número 5,278,272, la patente de Estados Unidos número 5,582,923 y la patente de Estados Unidos número 5,733,155; las composiciones de polímero de etileno lineal homogéneamente ramificadas tales como las de la patente de Estados Unidos número 3,645,992; los polímeros de etileno heterogéneamente ramificados tales como los preparados de acuerdo con el proceso descrito en la patente de Estados Unidos número 4,076,698; y/o mezclas de los mismos (como los descritos en el documento US 3,914,342 o US 5,854,045). Los LLDPE pueden fabricarse mediante polimerización en fase gaseosa, fase de solución o suspensión o cualquier combinación de las mismas, usando cualquier tipo de reactor o configuración de reactor conocida en la técnica, siendo los más preferidos los reactores de fase gaseosa y en suspensión.

El término "MDPE" se refiere a polietilenos que tienen densidades de 0,926 a 0,940 g/cm<sup>3</sup>. El "MDPE" se prepara de forma típica usando catalizadores de cromo o Ziegler-Natta o usando catalizadores de metalloceno, geometría restringida o de sitio único, y típicamente tiene una distribución de peso molecular ("MWD") superior a 2,5.

El término "HDPE" se refiere a polietilenos que tienen densidades superiores a aproximadamente 0,940 g/cm<sup>3</sup>, que generalmente se preparan con catalizadores de Ziegler-Natta, catalizadores de cromo o incluso catalizadores de metalloceno.

"Mezcla", "mezcla de polímeros" y términos similares se refieren a una composición de dos o más polímeros. Dicha mezcla puede o no ser miscible. Dicha mezcla puede o no estar separada en fases. Dicha mezcla puede contener o no una o más configuraciones de dominio, según se determina por espectroscopia electrónica de transmisión, dispersión de luz, dispersión de rayos X y cualquier otro método conocido en la técnica. Las mezclas no son estratificadas, pero una o más capas de un estratificado pueden contener una mezcla.

El término "en contacto adherente" y términos similares se refieren a que una superficie facial de una capa y una superficie facial de otra capa se están tocando y unidas entre sí, de modo que una capa no se puede separar de la otra capa sin dañar las superficies faciales en contacto de ambas capas.

## MÉTODOS DE PRUEBA

### Índice de fluidez

Los índices de fluidez I<sub>2</sub> (o I<sub>12</sub>) e I<sub>10</sub> (o I<sub>10</sub>) se midieron de acuerdo con la norma ASTM D-1238 (método B) a 190°C y con una carga de 2,16 kg y 10 kg, respectivamente. Sus valores se expresan en g/10 min.

### Densidad

Las muestras para la medición de la densidad se prepararon de acuerdo con la norma ASTM D4703. Las mediciones se llevaron a cabo, de acuerdo con la norma ASTM D792, Método B, en el plazo de una hora desde el prensado de la muestra.

### Reología de cizallamiento dinámica

Cada muestra se moldeó por compresión en una placa circular de "3 mm de espesor x 25 mm de diámetro", a 177°C, durante cinco minutos, bajo una presión de 10 MPa, en aire. A continuación, se sacó la muestra de la prensa y se colocó sobre un mostrador para que se enfriara.

Se llevaron a cabo mediciones de barrido de frecuencia a temperatura constante en un reómetro controlado por deformación ARES (TA Instruments), equipado con placas paralelas de 25 mm, bajo una purga de nitrógeno. Para cada medición, el reómetro se equilibró térmicamente, durante al menos 30 minutos, antes de poner a cero el espacio. El disco de muestra se colocó en la placa y se dejó fundir durante cinco minutos a 190°C. Luego se cerraron las placas hasta 2 mm, se recortó la muestra y luego se inició la prueba. El método tenía incorporado un retraso adicional de cinco minutos, para permitir el equilibrio de la temperatura. Los experimentos se llevaron a cabo a 190°C, en un intervalo de frecuencia de 0,1 a 100 rad/s, en cinco puntos por intervalo de década. La amplitud de la deformación fue constante al 10%. La respuesta al estrés se analizó en términos de amplitud y fase, a partir de los cuales se calcularon el módulo de almacenamiento (G'), módulo de pérdidas (G''), módulo complejo (G\*), viscosidad dinámica ( $\eta^*$  o  $\eta_a^*$ ) y  $\tan \delta$  (o  $\tan \delta$ ).

### Cromatografía de permeación en gel convencional (GPC conv.)

Se equipó un sistema cromatográfico de alta temperatura GPC-IR de PolymerChar (Valencia, España), con un detector de dispersión de luz láser de 2 ángulos Modelo 2040 de Precision Detectors (Amherst, MA), un detector de infrarrojos IR5 y un viscosímetro de 4 capilares, ambos de PolymerChar. La recopilación de datos se llevó a cabo utilizando el software PolymerChar Instrument Control y la interfaz de recopilación de datos. El sistema estaba equipado con un

dispositivo de desgasificación de disolvente en línea y un sistema de bombeo de Agilent Technologies (Santa Clara, CA).

La temperatura de inyección se controló a 150 grados Celsius. Las columnas utilizadas fueron tres columnas "Mixed-B" de 10 micrómetros de Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido). El disolvente utilizado fue 1,2,4-triclorobenceno. Las muestras se prepararon a una concentración de "0,1 gramos de polímero en 50 mililitros de disolvente". El disolvente cromatográfico y el disolvente de preparación de muestras contenían "200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT)". Ambas fuentes de disolvente se rociaron con nitrógeno. Las muestras de polímero a base de etileno se agitaron suavemente a 160 grados Celsius durante tres horas. El volumen de inyección fue de "200 microlitros" y el caudal fue de "1 mililitros/minuto". La columna de GPC se calibró ejecutando 21 patrones de poliestireno de "distribución de peso molecular estrecha". El peso molecular (MW) de los patrones varía de 580 a 8400000 g/mol, y los patrones estaban contenidos en seis mezclas "cóctel". Cada mezcla patrón tenía al menos una década de separación entre los pesos moleculares individuales. Las mezclas patrón se adquirieron de Polymer Laboratories. Los patrones de poliestireno se prepararon en "0,025 g en 50 ml de disolvente" para pesos moleculares iguales o superiores a 1000000 g/mol, y a "0,050 g en 50 ml de disolvente" para pesos moleculares inferiores a 1000000 g/mol.

Los patrones de poliestireno se disolvieron a 80°C, con agitación suave, durante 30 minutos. Las mezclas de patrones estrechos se procesaron primero, y en orden de "componente de mayor peso molecular" decreciente, para minimizar la degradación. Los pesos moleculares máximos del patrón de poliestireno se convirtieron a peso molecular de polietileno usando la Ecuación 1 (como se describe en Williams y Ward, J. Polym. Sci., Polym. Letters, 6, 621 (1968)):

$$M_{\text{polietileno}} = A \times (M_{\text{poliestireno}})^B \quad (\text{Ec. 1})$$

donde M es el peso molecular, A es igual a 0,4316 y B es igual a 1,0.

El peso molecular promedio en número ( $M_n(\text{gpc conv})$ ), el peso molecular promedio en peso ( $M_w(\text{gpc conv})$ ) y el peso molecular promedio z ( $M_z(\text{gpc conv})$ ) se calcularon de acuerdo con las Ecuaciones 2-4 a continuación.

$$M_n(\text{gpc conv}) = \frac{\sum_{i=RV \text{ inicio integración}}^{i=RV \text{ fin integración}} (IR_{\text{canal de medición } i})}{\sum_{i=RV \text{ inicio integración}}^{i=RV \text{ fin integración}} \left( \frac{IR_{\text{canal de medición } i}}{M_{PEi}} \right)} \quad (\text{Ec. 2})$$

$$M_w(\text{gpc conv}) = \frac{\sum_{i=RV \text{ inicio integración}}^{i=RV \text{ fin integración}} (M_{PEi} IR_{\text{canal de medición } i})}{\sum_{i=RV \text{ inicio integración}}^{i=RV \text{ fin integración}} (IR_{\text{canal de medición } i})} \quad (\text{Ec. 3})$$

$$M_z(\text{gpc conv}) = \frac{\sum_{i=RV \text{ inicio integración}}^{i=RV \text{ fin integración}} (M_{PEi}^2 IR_{\text{canal de medición } i})}{\sum_{i=RV \text{ inicio integración}}^{i=RV \text{ fin integración}} (M_{PEi} IR_{\text{canal de medición } i})} \quad (\text{Ec. 4})$$

En las Ecuaciones 2-4, el RV es el volumen de retención de la columna (espaciado linealmente), recogido a "1 punto por segundo", el IR es la señal del detector de IR sustraída de la línea base, en voltios, del canal de medición IR5 del instrumento GPC, y  $M_{PE}$  es el peso molecular equivalente al polietileno determinado a partir de la Ecuación 1. El cálculo de los datos se llevó a cabo utilizando el "software GPC One (versión 2.013H)" de PolymerChar.

#### Método de medición de viscosidad de cizallamiento de cero por fluencia

Las viscosidades de cizallamiento cero se obtuvieron mediante pruebas de fluencia, que se llevaron a cabo en un reómetro controlado por tensión AR G2 (TA Instruments; New Castle, Del), usando placas paralelas de "25 mm de diámetro", a 190°C. El horno del reómetro se ajustó a la temperatura de prueba durante al menos 30 minutos, antes de poner a cero los accesorios. A la temperatura de prueba, se insertó un disco de muestra moldeado por compresión entre las placas y se dejó que alcanzara el equilibrio durante cinco minutos. Luego, la placa superior se bajó hasta 50 µm (ajuste del instrumento) por encima del espacio de prueba deseado (1,5 mm). Se recortó cualquier material superfluo y se bajó la placa superior hasta el espacio deseado. Las mediciones se llevaron a cabo con purga de nitrógeno, a un caudal de 5 l/min. El tiempo de fluencia predeterminado se estableció en dos horas. Cada muestra se moldeó por compresión en una placa circular de "2 mm de espesor x 25 mm de diámetro", a 177°C, durante cinco minutos, bajo una presión de 10 MPa, en aire. A continuación, se sacó la muestra de la prensa y se colocó sobre un mostrador para que se enfriara.

Se aplicó una tensión de cizallamiento baja constante de 20 Pa para todas las muestras, para garantizar que la velocidad de cizallamiento en estado estacionario fuera lo suficientemente baja como para estar en la región newtoniana. Las velocidades de cizallamiento en estado estacionario resultantes estaban en el intervalo de  $10^{-3}$  a  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$  para las muestras de este estudio. El estado estacionario se determinó tomando una regresión lineal para todos los datos, en la última ventana de tiempo del 10 % de la gráfica de "log (J(t)) vs. log(t)", donde J(t) era el cumplimiento de la fluencia y t fue el tiempo de fluencia. Si la pendiente de la regresión lineal era superior a 0,97, se consideraba que se había alcanzado el estado estacionario y se detenía la prueba de fluencia. En todos los casos de este estudio, la pendiente cumple el criterio en el plazo de una hora. La velocidad de cizallamiento en estado estacionario se

determinó a partir de la pendiente de la regresión lineal de todos los puntos de datos, en la última ventana de tiempo del 10 % de la gráfica de " $\epsilon$  frente a  $t$ ", donde  $\epsilon$  era la deformación. La viscosidad de cizallamiento cero se determinó a partir de la relación entre el esfuerzo aplicado y la velocidad de cizallamiento en estado estacionario.

- 5 Para determinar si la muestra se degradó durante la prueba de fluencia, se llevó a cabo una prueba de cizallamiento oscilatorio de pequeña amplitud antes y después de la prueba de fluencia, en la misma muestra de 0,1 a 100 rad/s. Se compararon los valores de viscosidad compleja de las dos pruebas. Si la diferencia de los valores de viscosidad, a 0,1 rad/s, era superior al 5%, se consideraba que la muestra se había degradado durante el ensayo de fluencia y se descartaba el resultado.

- 10 **Relación de viscosidad de cizallamiento cero (ZSVR)** se define como la relación entre la viscosidad de cizallamiento cero (ZSV) del material de polietileno ramificado y la ZSV de un material de polietileno lineal (véase el procedimiento de ANTEC a continuación) al peso molecular promedio en peso equivalente ( $M_w(\text{gpc conv})$ ), de acuerdo con la siguiente Ecuación 5:

$$ZSVR = \frac{\eta_{OB}}{\eta_{OL}} = \frac{\eta_{OB}}{2,29^{-15} M_{w(\text{gpc conv})}^{3,65}} \quad (\text{Ec. 5})$$

- 15 El valor de ZSV se obtuvo a partir de la prueba de fluencia, a 190°C, mediante el método descrito anteriormente. El valor  $M_w(\text{gpc conv})$  se determinó mediante el método GPC convencional (Ecuación 3), como se ha descrito antes. La correlación entre ZSV del polietileno lineal y su  $M_w(\text{gpc conv})$  se estableció en base a una serie de materiales de referencia de polietileno lineal. Se puede encontrar una descripción de la relación ZSV- $M_w$  en el procedimiento de ANTEC: Karjala *et al.*, *Detection of Low levels of Long-chain branching in Polyolefins*, Conferencia técnica anual - Sociedad de Ingenieros de Plásticos (2008), 66th 887-891.

## 20 Método de RMN de $^1\text{H}$

- Se añadió una solución madre (3,26 g) a "0,133 g de la muestra de polímero" en un tubo de RMN de 10 mm. La solución madre era una mezcla de tetracloroetano- $d_2$  (TCE) y percloroetileno (50:50, p:p) con  $\text{Cr}^{3+}$  0,001M. La solución en el tubo se purgó con  $\text{N}_2$ , durante 5 minutos, para reducir la cantidad de oxígeno. El tubo de muestra tapado se dejó a temperatura ambiente durante la noche para hinchar la muestra de polímero. La muestra se disolvió a 110°C con agitación periódica en vórtice. Las muestras estaban libres de aditivos que pueden contribuir a la instauración, por ejemplo, agentes deslizantes como la erucamida. Cada análisis de RMN de  $^1\text{H}$  se llevó a cabo con una criosonda de 10 mm, a 120°C, en un espectrómetro Bruker AVANCE de 400 MHz.

- 30 Se llevaron a cabo dos experimentos para obtener la instauración: el control y los experimentos de doble presaturación. Para el experimento de control, los datos se procesaron con una función de ventana exponencial con  $\text{LB}=1$  Hz y la línea de base se corrigió de 7 a -2 ppm. La señal de residual  $^1\text{H}$  de TCE se fijó en 100 y la integral  $I_{\text{total}}$  de -0,5 a 3 ppm se utilizó como señal del polímero completo en el experimento de control. El "número de grupos  $\text{CH}_2$ ,  $\text{NCH}_2$ ", en el polímero se calculó de la siguiente manera en la Ecuación 1A:

$$\text{NCH}_2 = I_{\text{total}}/2 \quad (\text{Ec. 1A})$$

- 35 Para el experimento de doble presaturación, los datos se procesaron con una función de ventana exponencial con  $\text{LB} = 1$  Hz y la línea de base se corrigió de aproximadamente 6,6 a 4,5 ppm. La señal de residual  $^1\text{H}$  de TCE se fijó en 100, y se integraron las correspondientes integrales para instauraciones ( $I_{\text{vinileno}}$ ,  $I_{\text{trisustituido}}$ ,  $I_{\text{vinilo}}$  y  $I_{\text{vinilideno}}$ ). Es bien conocido el uso de métodos espectroscópicos de RMN para determinar la insaturación del polietileno, por ejemplo, véase Busico, V., *et al.*, *Macromolecules*, 2005, 38, 6988. El número de unidades de instauración para vinileno, trisustituido, vinilo y vinilideno se calculó de la siguiente manera:

$$40 \quad N_{\text{vinileno}} = I_{\text{vinileno}}/2 \quad (\text{Ec. 2A})$$

$$N_{\text{trisustituido}} = I_{\text{trisustituido}}/2 \quad (\text{Ec. 3A})$$

$$N_{\text{vinilo}} = I_{\text{vinilo}}/2 \quad (\text{Ec. 4A})$$

$$N_{\text{vinilideno}} = I_{\text{vinilideno}}/2 \quad (\text{Ec. 5A})$$

- 45 Las unidades de insaturación por 1000 carbonos, todos los carbonos poliméricos, incluidos los carbonos de la columna vertebral y los carbonos ramificados, se calcularon de la siguiente manera:

$$N_{\text{vinileno}}/1000\text{C} = N_{\text{vinileno}}/\text{NCH}_2 * 1000 \quad (\text{Ec. 6A})$$

$$N_{\text{trisustituido}}/1000\text{C} = N_{\text{trisustituido}}/\text{NCH}_2 * 1000 \quad (\text{Ec. 7A})$$

$$N_{\text{vinilo}}/1000\text{C} = N_{\text{vinilo}}/\text{NCH}_2 * 1000 \quad (\text{Ec. 8A})$$



$$N_{\text{vinilideno}}/1000C = N_{\text{vinilideno}}/NCH_2 * 1000 \quad (\text{Ec. 9A})$$

La referencia de desplazamiento químico se fijó en 6,0 ppm para la señal  $^1\text{H}$  del protón residual de TCE-d2. El control se ejecutó con pulso ZG, NS = 4, DS = 12, SWH = 10000 Hz, AQ = 1,64 s, D1 = 14 s. El experimento de doble presaturación se llevó a cabo con una secuencia de pulsos modificada, con O1P = 1,354 ppm, O2P = 0,960 ppm, PL9 = 57 db, PL21 = 70 db, NS = 100, DS = 4, SWH = 10000 Hz, AQ = 1,64 s, D1 = 1 s (donde D1 es el tiempo de presaturación), D13 = 13 s. Solo los niveles de vinilo se informaron en la Tabla 2 a continuación.

#### Método de RMN de $^{13}\text{C}$

Las muestras se preparan añadiendo aproximadamente 3 g de una mezcla 50/50 de tetracloroetano-d2/ortodiclorobenceno, que contiene 0,025 M de  $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$ , a una "muestra de polímero de 0,25 g" en un tubo de RMN de 10 mm. El oxígeno se elimina de la muestra purgando el espacio superior del tubo con nitrógeno. A continuación, las muestras se disuelven y homogeneizan calentando el tubo y su contenido a 150°C, utilizando un bloque calefactor y una pistola de calor. Cada muestra disuelta se inspecciona visualmente para garantizar la homogeneidad.

Todos los datos se recopilan utilizando un espectrómetro Bruker de 400 MHz. Los datos se adquieren utilizando un retraso de repetición de pulso de 6 segundos, ángulos de giro de 90 grados y desacoplamiento controlado inverso con una temperatura de muestra de 120°C. Todas las mediciones se llevan a cabo en muestras que no giran en modo bloqueado. Se permite que las muestras se equilibren térmicamente durante 7 minutos antes de la adquisición de datos. Los desplazamientos químicos de RMN de  $^{13}\text{C}$  se referenciaron internamente a la tríada EEE a 30,0 ppm.

Contenido de comonomero de RMN de  $^{13}\text{C}$ : Es bien conocido el uso de métodos espectroscópicos de RMN para determinar la composición del polímero. ASTM D 5017-96; J. C. Randall et al., en "NMR and Macromolecules" ACS Symposium series 247; J. C. Randall, Ed., Am. Chem. Soc., Washington, D.C., 1984, cap. 9; y J. C. Randall en "Polymer Sequence Determination", Academic Press, Nueva York (1977) proporcionan métodos generales de análisis de polímeros mediante espectroscopia de RMN.

#### Índice de distribución de comonomero ponderado molecularmente (MWCDI)

Se equipó un sistema cromatográfico de alta temperatura GPC-IR de PolymerChar (Valencia, España) con un detector de dispersión de luz láser de 2 ángulos Modelo 2040 de Precision Detectors (Amherst, MA) y un detector infrarrojo IR5 (GPC-IR) y un viscosímetro de 4 capilares, ambos de PolymerChar. El "ángulo de 15 grados" del detector de dispersión de luz se utilizó con fines de cálculo. La recopilación de datos se llevó a cabo utilizando el software PolymerChar Instrument Control y la interfaz de recopilación de datos. El sistema estaba equipado con un dispositivo de desgasificación de disolventes en línea y un sistema de bombeo de Agilent Technologies (Santa Clara, CA).

La temperatura de inyección se controló a 150 grados Celsius. Las columnas utilizadas fueron cuatro columnas de dispersión de luz "Mixed-A" de 20 micrómetros de Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido). El disolvente fue 1,2,4-triclorobenceno. Las muestras se prepararon a una concentración de "0,1 gramos de polímero en 50 mililitros de disolvente". El disolvente cromatográfico y el disolvente de preparación de muestras contenían "200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT)". Ambas fuentes de disolvente se rociaron con nitrógeno. Las muestras de polímero a base de etileno se agitaron suavemente, a 160 grados Celsius, durante tres horas. El volumen de inyección fue de "200 microlitros" y el caudal fue de "1 mililitros/minuto".

La calibración del conjunto de columnas de GPC se llevó a cabo con 21 patrones de poliestireno de "distribución estrecha de pesos moleculares", con pesos moleculares que oscilaban entre 580 y 8400000 g/mol. Estos patrones se organizaron en seis mezclas "cóctel", con al menos una década de separación entre los pesos moleculares individuales. Los patrones se adquirieron de Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido). Los patrones de poliestireno se prepararon a "0,025 gramos en 50 mililitros de disolvente" para pesos moleculares iguales o superiores a 1000000 g/mol, y a "0,050 gramos en 50 mililitros de disolvente" para pesos moleculares inferiores a 1000000 g/mol. Los patrones de poliestireno se disolvieron a 80 grados centígrados, con agitación suave, durante 30 minutos. Se procesaron primero las mezclas de patrones estrechos, y en orden de "componente de mayor peso molecular" decreciente, para minimizar la degradación. Los pesos moleculares máximos del patrón de poliestireno se convirtieron a pesos moleculares de polietileno usando la Ecuación 1B (como se describe en Williams y Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)):

$$M_{\text{polietileno}} = A \times (M_{\text{poliestireno}})^B \quad (\text{Ec. 1B})$$

donde M es el peso molecular, A tiene un valor de aproximadamente 0,40 y B es igual a 1,0. El valor A se ajustó entre 0,385 y 0,425 (dependiendo de la eficiencia específica del conjunto de columnas), de modo que el peso molecular promedio en peso del polietileno lineal NBS 1475A (NIST) correspondió a 52000 g/mol, según se calcula por la Ecuación 3B, a continuación:

$$Mn(gpc\ LALS) = \frac{\sum_{i=RV\ inicio\ integración}^{i=RV\ fin\ integración} (IR_{canal\ de\ medición\ i})}{\sum_{i=RV\ inicio\ integración}^{i=RV\ fin\ integración} \left( \frac{IR_{canal\ de\ medición\ i}}{M_{PEi}} \right)} \quad (Ec. 2B)$$

$$Mw(gpc\ LALS) = \frac{\sum_{i=RV\ inicio\ integración}^{i=RV\ fin\ integración} (M_{PEi} IR_{canal\ de\ medición\ i})}{\sum_{i=RV\ inicio\ integración}^{i=RV\ fin\ integración} (IR_{canal\ de\ medición\ i})} \quad (Ec. 3B)$$

En las Ecuaciones 2B y 3B, RV es el volumen de retención de la columna (espaciado linealmente), recogido a "1 punto por segundo". El IR es la señal del detector IR sustraída de la línea base, en voltios, del canal de medición del instrumento GPC, y el  $M_{PE}$  es el peso molecular equivalente al polietileno determinado a partir de la Ecuación 1B. El cálculo de los datos se llevó a cabo utilizando el "software GPC One (versión 2.013H)" de PolymerChar.

Se llevó a cabo una calibración para las proporciones del detector IR5 utilizando al menos diez patrones de polímeros a base de etileno (homopolímero de polietileno y copolímeros de etileno/octeno; distribución de peso molecular estrecha y distribución de comonomero homogénea) de frecuencia conocida de ramificación de cadena corta (SCB) (medida por el Método de RMN de  $^{13}C$ , como se ha descrito antes), que van desde el homopolímero (0 SCB/1000 C total) hasta aproximadamente 50 SCB/1000 C total, donde C total = carbonos en la columna vertebral + carbonos en las ramificaciones. Cada estándar tenía un peso molecular promedio en peso de 36000 g/mol a 126000 g/mol, según se determina por el método de procesamiento GPC-LALS descrito anteriormente. Cada patrón tenía una distribución de pesos moleculares ( $Mw/Mn$ ) de 2,0 a 2,5, según se determina por el método de procesamiento GPC-LALS descrito anteriormente. Las propiedades del polímero para los patrones SCB se muestran en la Tabla A.

Tabla A: Patrones "SCB"

% Peso de comonomero	Relación de área IR5	SCB / 1000 C Total	Peso molecular	MW/Mn
23,1	0,2411	28,9	37300	2,22
14,0	0,2152	17,5	36000	2,19
0,0	0,1809	0,0	38400	2,20
35,9	0,2708	44,9	42200	2,18
5,4	0,1959	6,8	37400	2,16
8,6	0,2043	10,8	36800	2,20
39,2	0,2770	49,0	125600	2,22
1,1	0,1810	1,4	107000	2,09
14,3	0,2161	17,9	103600	2,20
9,4	0,2031	11,8	103200	2,26

La "Relación de Área IR5" (o " $IR5_{\text{Área del canal de metilo}} / IR5_{\text{Área del canal de medición}}$ ") de "la respuesta del área sustraída de la línea base del sensor del canal de metilo IR5" a "la respuesta del área sustraída de la línea base del sensor del canal de medición IR5" (filtros patrón y rueda de filtros suministrados por PolymerChar: Número de pieza IR5\_FWM01 incluido como parte del instrumento GPC-IR) se calculó para cada uno de los patrones "SCB". Se construyó un ajuste lineal de la frecuencia SCB frente a la "Relación de área IR5" en la forma de la siguiente Ecuación 4B:

$$SBC/1000\ C\ total = A_0 + [A_1 \times (IR5_{\text{Área del canal de metilo}} / IR5_{\text{Área del canal de medición}})] \quad (Ecuación\ 4B),$$

donde  $A_0$  es la intercepción de "SCB/1000 C total" en una "Relación de área IR5" de cero, y  $A_1$  es la pendiente de la "SBC/1000 C total" frente a la "Relación de área de IR5" y representa el aumento de "SBC/1000 C total" en función de la "Relación de área IR5".

Se estableció una serie de "alturas cromatográficas sustraídas de línea base lineal" para el cromatograma generado por el "sensor de canal de metilo IR5" en función del volumen de elución de la columna, para generar un cromatograma corregido de línea base (canal de metilo). Se estableció una serie de "alturas cromatográficas sustraídas de línea base lineal" para el cromatograma generado por el "canal de medición IR5" en función del volumen de elución de la columna, para generar un cromatograma corregido de línea base (canal de medición).

La "relación de altura IR5" del "cromatograma corregido de línea base (canal de metilo)" al "cromatograma corregido de línea base (canal de medición)" se calculó en cada índice de volumen de elución de columna (cada índice equidistante, que representa 1 punto de datos por segundo a 1 ml/min de elución) a través de los límites de integración de la muestra. La "Relación de Altura IR5" se multiplicó por el coeficiente  $A_1$ , y se añadió el coeficiente  $A_0$  a este resultado, para producir la frecuencia SCB predicha de la muestra. El resultado se convirtió en porcentaje molar de comonomero, como sigue en la Ecuación 5B:

$$\% \text{ molar de comonomero} = \{SCB_f / SCB_t + ((1000 - SCB_f * \text{Longitud de comonomero})/2)\} * 100 \quad (\text{Ec. 5B})$$

donde "SCB<sub>f</sub>" es el "SCB por 1000 C total", y la "Longitud del comonomero" = 8 para octeno, 6 para hexeno, etc.

Cada índice de volumen de elución se convirtió en un valor de peso molecular ( $M_{wi}$ ) utilizando el método de Williams y Ward (descrito anteriormente; Ecuación 1B). El "% molar de comonomero (eje y)" se trazó como una función de  $\text{Log}(M_{wi})$ , y la pendiente se calculó entre  $M_{wi}$  de 15000 y  $M_{wi}$  de 150000 g/mol (para este cálculo se omitieron las correcciones del grupo final en los extremos de la cadena). Se usó una regresión lineal de EXCEL para calcular la pendiente entre, e incluyendo,  $M_{wi}$  de 15000 a 150000 g/mol. Esta pendiente se define como el índice de distribución de comonomero ponderado molecularmente ( $MWCDI$  = Índice de distribución de comonomero ponderado molecularmente).

#### **Determinación representativa de MWCDI**

Para ilustrar la determinación de MWCDI, se proporciona una determinación representativa de MWCDI para una composición de muestra. Se generó una gráfica de la "SCB por 1000 C total (= SCB<sub>f</sub>)" medida frente a la "Relación de área IR5" observada de los patrones SCB (consulte la Figura 1), y la intersección ( $A_0$ ) y la pendiente ( $A_1$ ) fueron determinados. Aquí,  $A_0$  = -90,246 SCB/1000 C total; y  $A_1$  = 499,32 SCB/1000 C total.

Se determinó la "Relación de altura IR5" para la composición de la muestra (ver la integración que se muestra en la Figura 2). Esta relación de altura (Relación de altura IR5 de la composición de la muestra) se multiplicó por el coeficiente  $A_1$ , y se añadió el coeficiente  $A_0$  a este resultado, para producir la frecuencia SCB pronosticada de este ejemplo, en cada índice de volumen de elución, como se describe anteriormente ( $A_0$  = -90,246 SCB/1000 C total; y  $A_1$  = 499,32 SCB/1000 C total). La SCB<sub>f</sub> se representó gráficamente como una función del peso molecular equivalente de polietileno, determinado usando la Ecuación 1B, como se discutió anteriormente. Consulte la Figura 3 (Log  $M_{wi}$  utilizado como eje x).

La SCB<sub>f</sub> se convirtió en "porcentaje molar de comonomero" a través de la Ecuación 5B. El "porcentaje molar de comonomero" se representó gráficamente como una función del peso molecular equivalente de polietileno, determinado usando la Ecuación 1B, como se discutió anteriormente. Consulte la Figura 4 (Log  $M_{wi}$  utilizado como eje x). Un ajuste lineal fue de  $M_{wi}$  de 15000 g/mol a  $M_{wi}$  de 150000 g/mol, dando una pendiente de "2,27 por ciento en moles de comonomero x mol/g". Así, el  $MWCDI$  = 2,27. Se usó una regresión lineal de EXCEL para calcular la pendiente entre, e incluyendo,  $M_{wi}$  de 15000 a 150000 g/mol.

#### **Condiciones de prueba de la película**

Se midieron las siguientes propiedades físicas en las películas producidas (véase la sección experimental).

##### **Brillo ASTM D2457**

Las muestras medidas para el brillo se prepararon y midieron de acuerdo con la norma ASTM D2457.

##### **Turbidez total ASTM D1003**

Las muestras medidas para la turbidez interna y la turbidez general (total) se muestrearon y prepararon de acuerdo con la norma ASTM D1003. La turbidez interna se obtuvo mediante la comparación del índice de refracción usando aceite mineral en ambos lados de las películas. Se utilizó un Hazeguard Plus (BYK-Gardner USA; Columbia, MD) para la prueba. La turbidez superficial se determinó como la diferencia entre la turbidez total y la turbidez interna. La turbidez total se expresó como el promedio de cinco mediciones.

#### **Desgarro Elmendorf Tipo B por ASTM D1922 MD (dirección de la máquina) y CD (dirección transversal)**

La prueba de desgarro de Elmendorf determina la fuerza promedio para propagar el desgarro a través de una longitud específica de película plástica o lámina no rígida, después de que se haya iniciado el desgarro, utilizando un dispositivo de prueba de desgarro tipo Elmendorf.

Después de la producción de la película a partir de la muestra que se iba a probar, la película se acondicionó durante al menos 40 horas a 23°C (+/- 2°C) y 50 % de humedad relativa (+/- 5) según las normas ASTM. Las condiciones de prueba estándar fueron 23°C (+/- 2°C) y 50% H.R. (+/- 5) según las normas ASTM.

La fuerza, en gramos, necesaria para propagar el desgarro a través de una muestra de película o lámina se midió utilizando un dispositivo de péndulo calibrado con precisión. En la prueba, actuando por gravedad, el péndulo osciló

describiendo un arco, arrancando la muestra de una hendidura precortada. La probeta se sujetó por un lado por el péndulo y por el otro lado por un miembro estacionario. La pérdida de energía del péndulo se indicaba con un puntero o con una balanza electrónica. La indicación de la escala era una función de la fuerza requerida para rasgar la probeta.

La geometría de la probeta de muestra utilizada en la prueba de desgarro de Elmendorf fue la "geometría de radio constante", como se especifica en la norma ASTM D1922. Las pruebas generalmente se llevan a cabo en probetas que han sido cortadas desde las direcciones MD y CD de la película. Antes de la prueba, se midió el espesor de la muestra de película en el centro de muestras. Se probaron un total de 15 probetas por dirección de película y se informó la resistencia al desgarro promedio y el espesor promedio. La resistencia al desgarro promedio se normalizó al espesor promedio.

#### 10 **Módulo secante al 1% y 2% por ASTM D882 MD y CD**

El módulo secante MD (Dirección de la máquina) y CD (Dirección transversal) de la película se determinó según la norma ASTM D882. El valor del módulo secante informado fue el promedio de cinco mediciones.

#### **Resistencia a la perforación**

La prueba de punción determina la resistencia de una película a la penetración de una sonda a una tasa baja normalizada, una sola velocidad de prueba. El método de prueba de punción se basa en la norma ASTM D5748. Después de la producción de la película, la película se acondicionó durante al menos 40 horas a 23°C (+/- 2°C) y 50 % de H.R. (+/- 5) según las normas ASTM. Las condiciones de prueba normalizada son 23°C (+/- 2°C) y 50% H.R. (+/- 5) según las normas ASTM. La punción se midió en una máquina de ensayo de tracción. Se cortaron muestras cuadradas de una hoja a un tamaño de "15,24 cm por 15,24 cm" ("6 pulgadas por 6 pulgadas"). La muestra se sujetó en un portamuestras circular de "10,16 cm de diámetro" ("4 pulgadas de diámetro"), y se empujó una sonda de punción en el centro de la película sujeta a una velocidad de cruceta de 25,4 cm/minuto (10 pulgadas/minuto). El método de prueba interna sigue la norma ASTM D5748, con una modificación. Se desvió del método ASTM D5748, en el sentido de que la sonda utilizada era una bola de acero pulido de "1,27 cm/minuto" ("0,5 pulgadas de diámetro") en una varilla de soporte de "0,6 cm" ("0,25 pulgadas") (en lugar de la de 1,9 cm (0,75 pulgadas) de diámetro, sonda en forma de pera especificada en D5748).

Hubo una longitud de recorrido máxima de "19,6 cm" ("7,7 pulgadas") para evitar daños en el dispositivo de prueba. No hubo longitud calibrada; antes de la prueba, la sonda estaba lo más cerca posible, pero sin tocar la muestra.

Se llevó a cabo una sola medición de espesor en el centro de la muestra. Para cada probeta se determinaron la fuerza máxima, la fuerza de rotura, la distancia de penetración y la energía de rotura. Se ensayaron un total de cinco probetas para determinar un valor medio de punción. La sonda de punción se limpió usando una toallita "Kim-wipe" después de cada muestra.

Los valores normalizados de resistencia a la perforación se determinan dividiendo el valor de resistencia a la perforación por el grosor de la muestra.

#### **Impacto de dardo por ASTM D1709**

La prueba de caída de dardo de película determina la energía que hace que una película de plástico falle, en condiciones específicas de impacto por un dardo en caída libre. El resultado de la prueba es la energía, expresada en términos del peso del misil que cae desde una altura específica, que resultaría en la falla del 50% de las probetas probadas.

Una vez producida la película, se acondicionó durante al menos 40 horas a 23°C (+/- 2°C) y 50% H.R. (+/- 5), según normas ASTM. Las condiciones de prueba normalizadas son 23°C (+/- 2°C) y 50% H.R. (+/- 5), según las normas ASTM.

El resultado de la prueba se informó como por el Método A, que usa una cabeza de dardo de 3,8 cm (1,5") de diámetro y una altura de caída de 26", o por el Método B, que usa una cabeza de dardo de 5 cm (2") de diámetro y 152,4 cm (Altura de caída de 60"). El grosor de la muestra se midió en el centro de la muestra y luego la muestra se sujetó con un portamuestras anular con un diámetro interior de 12,7 cm (5 pulgadas). El dardo se cargó por encima del centro de la muestra y se soltó mediante un mecanismo neumático o electromagnético.

Las pruebas se llevaron a cabo de acuerdo con el método de la "escalera". Si la muestra fallaba, se analizaba una nueva muestra con el peso del dardo reducido en una cantidad conocida y fija. Si la muestra no fallaba, se probaba una nueva muestra con el peso del dardo aumentado en una cantidad conocida. Después de haber probado 20 probetas, se determinó el número de fallas. Si este número era 10, entonces la prueba está completa. Si el número era inferior a 10, la prueba continuaba hasta que se registraban 10 fallas. Si el número era superior a 10, se continuaba con la prueba, hasta que el total de no fallas era 10. El valor del impacto del dardo se determinaba a partir de estos datos, según la norma ASTM D1709, y se expresaba en gramos, ya sea como Impacto de caída del dardo de Tipo A o Tipo B (o valor de impacto de dardo (Método A) o valor de impacto de dardo (Método B)). En algunos casos, el valor

de impacto del dardo de muestra puede estar entre A y B. En estos casos, no es posible obtener un valor de dardo cuantitativo.

Los términos "impacto de caída de dardo" e "impacto de dardo" se utilizan aquí como sinónimos para referirse a este método de ensayo.

- 5 Los valores de impacto de dardo normalizados se determinan dividiendo el valor de impacto de dardo por el grosor de la muestra.

#### Fuerza de adhesión por ASTM F-904

La fuerza de adhesión se determina de acuerdo con la norma ASTM F-904.

Algunas formas de realización de la invención se describirán ahora en detalle en los siguientes ejemplos.

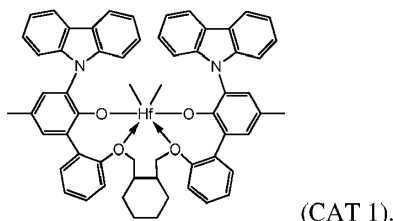
#### 10 Ejemplos

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

#### Primera Composición 1 y Primera Composición 2

- 15 Las resinas de capa de unión de la invención (Resinas de la invención 1-5) descritas en los Ejemplos a continuación utilizan la Primera Composición 1 o la Primera Composición 2, cada una de las cuales comprende al menos un polímero a base de etileno que tiene un valor de MWCDI superior a 0,9 y una relación de índice de fluidez (I10/I2) que cumple la siguiente ecuación:  $I10/I2 \geq 7,0 - 1,2 \times \log(I2)$ . La Primera Composición 1 y la Primera Composición 2 contienen cada una dos copolímeros de etileno-octeno. Cada composición se preparó, mediante polimerización en solución, en un sistema de reactor de circuito en serie dual de acuerdo con la patente de Estados Unidos número 5,977,251 (véase la Figura 2 de esta patente), en presencia de un primer sistema catalítico, como se describe a continuación, en el primer reactor, y un segundo sistema catalítico, como se describe a continuación, en el segundo reactor.

El primer sistema catalítico comprendía un bis((2-oxo-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-metileno-1,2-ciclohexanodihafnio (IV) dimetilo, representado por la siguiente fórmula (CAT 1):



- 25 Las relaciones molares del metal de CAT 1, añadido al reactor de polimerización, in situ, al de Cocat1 (bis(alquil de sebo hidrogenado)metil,tetrakis(pentafluorofenil)borato(1-)amina), o Cocat2 (metilaluminoxano modificado (MMAO)), se muestran en la Tabla 1.

- 30 El segundo sistema catalítico comprende un catalizador tipo Ziegler-Natta (CAT 2). La premezcla de catalizador heterogéneo de tipo Ziegler-Natta se preparó sustancialmente de acuerdo con la patente de Estados Unidos número 4,612,300, añadiendo secuencialmente a un volumen de ISOPAR E, una suspensión de cloruro de magnesio anhidro en ISOPAR E, una solución de  $\text{EtAlCl}_2$  en heptano, y una solución de  $\text{Ti}(\text{O}-i\text{Pr})_4$  en heptano, para producir una composición que contiene una concentración de magnesio de 0,20 M y una relación de  $\text{Mg}/\text{Al}/\text{Ti}$  de 40/12,5/3. Una alícuota de esta composición se diluyó adicionalmente con ISOPAR-E para producir una concentración final de 500 ppm de Ti en la suspensión. Mientras se alimentaba y antes de entrar en el reactor de polimerización, la premezcla de catalizador se puso en contacto con una solución diluida de  $\text{Et}_3\text{Al}$ , en la relación molar Al a Ti especificada en la Tabla 1, para dar el catalizador activo.

- 40 Las condiciones de polimerización para las Primeras Composiciones 1 y 2 se indican en la Tabla 1. Como se ve en la Tabla 1, Cocat. 1 (bis(alquil de sebo hidrogenado)metil,tetrakis(pentafluorofenil)borato(1-)amina); y Cocat. 2 (metilaluminoxano modificado (MMAO)) como cocatalizador para CAT 1. Se miden propiedades adicionales de las Primeras Composiciones 1 y 2, y se indican en la Tabla 2. Cada composición de polímero se estabilizó con cantidades menores (ppm) de estabilizadores.

**Tabla 1: Condiciones de polimerización (Rx1 = reactor 1; Rx2 = reactor 2)**

Muestra #	Unidades	Primera Composición 1	Primera composición 2
Configuración de reactores	Tipo	Serie doble	Serie doble
Tipo de comonomero	Tipo	1-octeno	1-octeno
Relación de caudal másico de disolvente/etileno de alimentación del primer reactor	g/g	5,5	4,0
Relación de flujo másico de comonomero/etileno de alimentación del primer reactor	g/g	0,39	0,47
Relación de flujo másico de hidrógeno/etileno de alimentación del primer reactor	g/g	3,8E-04	3,0E-04
Temperatura del primer reactor	°C	140	165
Presión del primer reactor	Bar manométricos	50	50
Conversión de etileno del primer reactor	%	86,7	83,2
Tipo de catalizador del primer reactor	Tipo	CAT 1	CAT 1
Tipo de cocatalizador1 del primer reactor	Tipo	Cocat. 1	Cocat. 1
Tipo de cocatalizador2 del primer reactor	Tipo	Cocat. 2	Cocat. 2
Relación molar de cocatalizador1 a catalizador del primer reactor (relación B a Hf)	Relación	1,3	1,2
Relación molar del secuestrante del cocatalizador 2 del primer reactor (relación Al a Hf)	Relación	20,2	30,1
Tiempo de residencia del primer reactor	min	9,0	10,2
Relación de flujo másico de etileno/disolvente de alimentación del segundo reactor	g/g	2,1	2,1
Relación de flujo másico de comonomero/etileno de alimentación del segundo reactor	g/g	0,067	0,112
Relación de flujo másico de hidrógeno/etileno de alimentación del segundo reactor	g/g	1,9E-05	9,6E-06
Temperatura del segundo reactor	°C	195	195
Presión del segundo reactor	barcaza	50	51
Conversión de etileno del segundo reactor	%	87,1	83,3
Tipo de catalizador del segundo reactor	Tipo	Cat 2	Cat 2
Tipo de cocatalizador del segundo reactor	Tipo	Et <sub>3</sub> Al	Et <sub>3</sub> Al
Relación molar de cocatalizador a catalizador del segundo reactor (relación Al a Ti)	Relación	4,0	4,0
Tiempo de residencia del segundo reactor	min	6,5	7,4

\*disolvente = ISOPAR E

**Tabla 2: Propiedades de la Primera Composición 1 y la Primera Composición 2**

	Unidad	Primera Composición 1	Primera composición 2
Densidad	g/cm <sup>3</sup>	0,9174	0,9117
$I_2$	g/10 minutos	0,83	0,86
$I_{10}/I_2$		7,7	8,14
$7,0 - 1,2 \times \log(12)$		7,1	7,08
Mn (gpc conv.)	g/mol	32973	30406
Mw (gpc conv.)		117553	115271
Mz (conv. gpc)		270191	273416
Mw/Mn (conv. gpc)		3,57	3,79
Mz/Mw (conv. gpc)		2,30	2,37
Eta* (0,1 rad/s)	Pa•s	9496	11139
Eta* (1,0 rad/s)	Pa•s	7693	8215
Eta* (10 rad/s)	Pa•s	4706	4704
Eta* (100 rad/s)	Pa•s	1778	1715
Eta*0,1/ eta*100		5,34	6,5
Eta cero	Pa•s	11210	13568
MWCDI		2,64	2,86
Vinilos	Por 1000 carbonos totales	134	no medido
ZSVR		1,53	2,0

**Resinas de capa de unión**

Las materias primas que se muestran en la Tabla 3 se utilizan para preparar las resinas de capa de unión utilizadas en los Ejemplos:

5

**Tabla 3**

Producto	Tipo (abreviatura)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Concentración de anhídrido maleico (%)
Primera Composición 1	Descrito anteriormente (primera compilación 1)	0,9174	0
Primera composición 2	Descrito anteriormente (primera compilación 2)	0,9117	0
ATTANE™ NG 4701G	Polietileno de Ultra Baja Densidad (ULDPE)	0,912	0
ELITE™ EN 6401	Polietileno mejorado (EPE1)	0,912	0
ELITE™ 5400G	Polietileno mejorado (EPE2)	0,916	0
AMPLIFY™ TY 1053H	HDPE injertado con anhídrido maleico (MAH-g-HDPE)	0,958	1,35
AMPLIFY™ TY 1057H	LLDPE injertado con anhídrido maleico (MAH-g-LLDPE1)	0,912	1,15
Anhídrido maleico injertado LLDPE 2	LLDPE injertado con anhídrido maleico (MAH-g-LLDPE2)	0,912	2,30

Con la excepción de la Primera Composición 1, la Primera Composición 2 y el LLDPE 2 injertado con anhídrido maleico, cada una de las resinas anteriores está disponible comercialmente en The Dow Chemical Company.

- 5 Las resinas de capa de unión de la invención (Resinas de la invención) y las resinas de capa de unión comparativas (Resinas comparativas) de la Tabla 4 se preparan a partir de las materias primas anteriores:

**Tabla 4**

Resina de capa de unión	Composición (todos los porcentajes son porcentajes en peso)
Resina de la invención 1	MAH-g-LLDPE1 (13 %) Primera Composición 2 (87%)
Resina de la invención 2	MAH-g-HDPE (11%) Primera Composición 1 (89%)
Resina de la invención 3	MAH-g-LLDPE1 (13 %) Primera Composición 1 (87%)
Resina de la invención 4	MAH-g-LLDPE2 (6,5 %) Primera Composición 2 (93,5%)
Resina de la invención 5	MAH-g-LLDPE2 (6,5 %) Primera Composición 1 (93,5%)
Resina comparativa A	MAH-g-LLDPE1 (13 %) ULDPE (87%)
Resina comparativa B	MAH-g-LLDPE1 (13 %) EPE1 (87%)
Resina comparativa C	MAH-g-LLDPE1 (13 %) EPE2 (87%)
Resina comparativa D	MAH-g-HDPE (11%) EPE2 (89%)



### Películas multicapa

En los ejemplos siguientes, las películas multicapa se fabrican utilizando una línea de película soplada Alpine de 7 capas. Cada una de las películas es una película de 5 capas que tiene una estructura A/A/B/C/B/A/A (las capas exteriores "A" en cada lado forman una sola capa) con espesores como se especifica a continuación para los Ejemplos particulares. La línea de película soplada de Alpine está configurada como se muestra en la Tabla 5 para preparar las películas multicapa:

**Tabla 5**

Relación de expansión	2,5
Velocidad de salida (N/m) ((1bs/pulgada de circ. de boquilla))	1,38 (12,2)
% de suministro del ventilador del anillo de aire	34
Temperatura del serpentín del anillo de aire (°C) ((°F))	8,3
Tamaño de la boquilla (cm) ((pulgadas))	24,99 (9,84)
Temperatura de la boquilla (°C) ((°F))	232 (450)
Hueco de la boquilla (cm) ((pulgadas))	0,01999 (0,00787)
Relación de reducción	7,9
Altura de la línea de enfriamiento (cm) ((pulgadas))	91,4 (36)
Temperatura del serpentín IBC (°C) ((°F))	9,3 (48,7)
Salida de IBC	57
Suministro de IBC	45
Velocidad de línea (pies/min)	50,4
T fusión (°C) ((°F)) para resinas	232,2 (450)

### Ejemplo 1

(1 mil corresponde a 25,4  $\mu\text{m}$ )

En este ejemplo, una película que incorpora la resina 1 de la invención como capas de unión se compara con películas que incorporan las resinas comparativas A y B como capas de unión. Cada una de las películas tiene un espesor total de 4 mil. La Película de la invención 1 tiene la siguiente estructura (A/B/C/B/A, con espesores de capa entre paréntesis): DOWLEX™ 2045G (1,5 milésimas de pulgada)/Resina de la invención 1 (0,4 milésimas de pulgada)/Poliamida (0,2 milésimas de pulgada)/Resina de la invención 1 (0,4 milésimas de pulgada)/DOWLEX™ 2045G (1,5 milésimas de pulgada). La Película Comparativa A tiene la siguiente estructura (A/B/C/B/A, con espesores de capa entre paréntesis): DOWLEX™ 2045G (1,5 milésimas de pulgada)/Resina comparativa A (0,4 milésimas de pulgada)/Poliamida (0,2 milésimas de pulgada)/Resina comparativa A (0,4 milésimas de pulgada)/DOWLEX™ 2045G (1,5 milésimas de pulgada). La película comparativa B tiene la siguiente estructura (A/B/C/B/A, con espesores de capa entre paréntesis): DOWLEX™ 2045G (1,5 milésimas de pulgada)/Resina comparativa B (0,4 milésimas de pulgada)/Poliamida (0,2 milésimas de pulgada)/Resina comparativa B (0,4 milésimas de pulgada)/DOWLEX™ 2045G (1,5 milésimas de pulgada). DOWLEX™ 2045G es un LLDPE con una densidad de 0,922 g/cm<sup>3</sup> y un índice de fluidez (I<sub>2</sub>) de 1,0 g/10 minutos y está disponible comercialmente en The Dow Chemical Company. La poliamida utilizada es Ultramid C33L01, que BASF comercializa. Las películas multicapa se fabrican en la línea de película soplada Alpine de 7 capas como se describe anteriormente.

Las siguientes propiedades se miden para cada una de las películas utilizando las técnicas enumeradas en la sección Métodos de prueba anterior: impacto de dardo (Método A), desgarrar normalizado en la dirección de la máquina (MD) y dirección transversal (CD), brillo (45°), turbidez total, resistencia a la perforación y módulo secante en la dirección de la máquina (MD) y en la dirección transversal (CD) con una deformación del 2 %. Los resultados se muestran en la Tabla 6:

Tabla 6

		Película de la invención 1	Película comparativa A	Película comparativa B
Impacto de dardo (Método-A)	g	985	715	841
Desgarro normalizado (MD)	g/mil	219	223	238
Desgarro normalizado (CD)	g/mil	370	432	474
Brillo - 45 grados	%	56	60	63
Turbidez - total	%	20	18	17
Resistencia a la perforación	Nm/cm <sup>3</sup> (pie*libra/pulg <sup>3</sup> )	9 (109)	8,7 (105)	9,2 (111)
Módulo secante - MD al 2 % de deformación	MPa (psi)	193,9 (28116)	181,6 (26346)	183,6 (26635)
Módulo secante - CD al 2 % de deformación	MPa (psi)	220,4 (31971)	216,4 (31393)	213,4 (30945)

Estos datos demuestran que la tenacidad de una película multicapa (Película 1 de la invención), determinada por los valores de impacto de dardo, se puede mejorar utilizando una resina de capa de unión de la invención (Resina 1 de la invención). Otras propiedades, como la resistencia a la perforación y el desgarro en la dirección de la máquina, no se ven comprometidas por la mejora en el impacto del dardo. Además, la mejora en el impacto de dardo (-38%) en la Película 1 de la Invención en relación con las Películas Comparativas A y B no se logra reduciendo la densidad, que es un enfoque común para aumentar la tenacidad. Al no reducir la densidad, la rigidez (por ejemplo, módulo secante) de la película multicapa no se ve comprometida. Por lo tanto, la Resina 1 de la invención proporciona el beneficio inesperado de mejorar la tenacidad de una película multicapa sin comprometer otras propiedades físicas.

### Ejemplo 2

En este ejemplo, una película que incorpora la resina 1 de la invención como capas de unión se compara con una película que incorpora la resina comparativa C como capas de unión. Cada una de las películas tiene un espesor total de 4 mil. Mientras que las películas tienen el mismo grosor total, las películas tienen diferentes grosores de capa para la capa de poliamida. La Película de la invención 1 es la misma que se preparó anteriormente en el Ejemplo 1. La Película Comparativa C tiene la siguiente estructura (A/B/C/B/A, con espesores de capa entre paréntesis): DOWLEX™ 2045G (1,4 milésimas de pulgada)/Resina comparativa C (0,4 milésimas de pulgada)/Poliamida (0,4 milésimas de pulgada)/Resina comparativa C (0,4 milésimas de pulgada)/DOWLEX™ 2045G (1,4 milésimas de pulgada). Las películas multicapa se fabrican en la línea de película soplada Alpine de 7 capas como se describe anteriormente.

Las siguientes propiedades se miden para cada una de las películas utilizando las técnicas enumeradas en la sección Métodos de prueba anterior: impacto de dardo (Método A), desgarro normalizado en la dirección de la máquina (MD) y dirección transversal (CD), brillo (45°), turbidez total, resistencia a la perforación y módulo secante en la dirección de la máquina (MD) y en la dirección transversal (CD) con una deformación del 2 %. Los resultados se muestran en la Tabla 7:

Tabla 7

		Película de la invención 1	Película comparativa C
Impacto de dardo (Método-A)	g	985	970
Desgarro normalizado (MD)	g/mil	219	256
Desgarro normalizado (CD)	g/mil	370	389
Brillo - 45 grados	%	56	62
Turbidez - total	%	20	18
Resistencia a la perforación	Nm/cm <sup>3</sup> (pie*libra/pulg <sup>3</sup> )	9 (109)	8,7 (105)

		Película de la invención 1	Película comparativa C
Módulo secante - MD al 2 % de deformación	MPa (psi)	193,9 (28116)	194,1 (28151)
Módulo secante - CD al 2 % de deformación	MPa (psi)	220,4 (31971)	221,3 (32096)

Estos datos demuestran que el uso de una capa de unión formada a partir de la Resina 1 de la invención se puede usar para reducir la cantidad de poliamida en la película del 10 % del espesor total al 5 % del espesor total sin comprometer el impacto de dardo. Además, el uso de la Resina 1 de la invención como capas de unión en la Película 1 de la invención tiene un efecto limitado en otras propiedades de la película, en particular el desgarro en la dirección de la máquina.

### Ejemplo 3

En este ejemplo, una película que incorpora la resina 2 de la invención como capa de unión se compara con una película que incorpora la resina comparativa D como capa de unión. Estas resinas de capa de unión incorporan HDPE injertado con anhídrido maleico como uno de los componentes. Cada una de las películas tiene un espesor total de 4 mil. La Película de la invención 2 tiene la siguiente estructura (A/B/C/B/A, con espesores de capa entre paréntesis): DOWLEX™ 2045G (1,5 milésimas de pulgada)/Resina de la invención 2 (0,4 milésimas de pulgada)/Poliamida (0,2 milésimas de pulgada)/Resina de la invención 2 (0,4 milésimas de pulgada)/DOWLEX™ 2045G (1,5 milésimas de pulgada). La película comparativa D tiene la siguiente estructura (A/B/C/B/A, con espesores de capa entre paréntesis): DOWLEX™ 2045G (1,5 milésimas de pulgada)/Resina comparativa D (0,4 milésimas de pulgada)/Poliamida (0,2 milésimas de pulgada)/Resina comparativa D (0,4 milésimas de pulgada)/DOWLEX™ 2045G (1,5 milésimas de pulgada). Las películas multicapa se preparan en la línea de película soplada Alpine de 7 capas como se describe anteriormente.

Las siguientes propiedades se miden para cada una de las películas utilizando las técnicas enumeradas en la sección Métodos de prueba anterior: impacto de dardo (Método A), desgarro normalizado en la dirección de la máquina (MD) y dirección transversal (CD), brillo (45°), turbidez total, resistencia a la perforación y módulo secante en la dirección de la máquina (MD) y en la dirección transversal (CD) con una deformación del 2 %. Los resultados se muestran en la Tabla 8:

**Tabla 8**

		Película de la invención 2	Película comparativa D
Impacto de dardo (Método-A)	g	823	619
Desgarro normalizado (MD)	g/mil	345	359
Desgarro normalizado (CD)	g/mil	839	522
Brillo - 45 grados	%	65	61
Turbidez - total	%	16	18
Resistencia a la perforación	Nm/cm <sup>3</sup> (pie*libra/pulg <sup>3</sup> )	9,5 (115)	9,1 (110)
Módulo secante - MD al 2 % de deformación	MPa (psi)	207,7 (30120)	204,8 (29709)
Módulo secante - CD al 2 % de deformación	MPa (psi)	236,9 (34363)	233,7 (33902)

Estos datos demuestran que el uso de una capa de unión formada a partir de la Resina 2 de la invención, que incorpora la Primera Composición 1 con una densidad de 0,9174 g/cm<sup>3</sup>, todavía puede mejorar significativamente la tenacidad de una película multicapa basada en el impacto de un dardo.

### Ejemplo 4

En este Ejemplo, las películas que incorporan las Resinas 1, 3, 4 y 5 de la invención se evalúan como capas de unión en películas multicapa. Cada una de las Resinas de la invención incorpora un LLDPE injertado con anhídrido maleico, excepto las Resinas 4 y 5 de la invención que utilizan un LLDPE injertado con anhídrido maleico con el doble de concentración de anhídrido maleico. Para incluir cantidades totales iguales de anhídrido maleico en las resinas de la invención, la cantidad de LLDPE injertado con anhídrido maleico en las resinas de la invención 4 y 5 es

aproximadamente la mitad de la utilizada en las resinas de la invención 1 y 3. Las resinas de la invención 1 y 4 incorporan la Primera Composición 2 mientras que las Resinas de la invención 3 y 5 incorporan la Primera Composición 2. Cada una de las películas tiene un espesor total de 4 mil. La Película de la invención 1 es la misma que se preparó anteriormente en el Ejemplo 1. La Película de la invención 3 tiene la siguiente estructura (A/B/C/B/A, con espesores de capa entre paréntesis): DOWLEX™ 2045G (1,5 milésimas de pulgada)/Resina de la invención 3 (0,4 milésimas de pulgada)/Poliamida (0,2 milésimas de pulgada)/Resina de la invención 3 (0,4 milésimas de pulgada)/DOWLEX™ 2045G (1,5 milésimas de pulgada). La Película de la invención 4 tiene la siguiente estructura (A/B/C/B/A, con espesores de capa entre paréntesis): DOWLEX™ 2045G (1,5 milésimas de pulgada)/Resina de la invención 4 (0,4 milésimas de pulgada)/Poliamida (0,2 milésimas de pulgada)/Resina de la invención 4 (0,4 milésimas de pulgada)/DOWLEX™ 2045G (1,5 milésimas de pulgada). La Película de la invención 5 tiene la siguiente estructura (A/B/C/B/A, con espesores de capa entre paréntesis): DOWLEX™ 2045G (1,5 milésimas de pulgada)/Resina de la invención 5 (0,4 milésimas de pulgada)/Poliamida (0,2 milésimas de pulgada)/Resina de la invención 5 (0,4 milésimas de pulgada)/DOWLEX™ 2045G (1,5 milésimas de pulgada). Las películas multicapa se fabrican en la línea de película soplada Alpine de 7 capas como se describe anteriormente.

Las siguientes propiedades se miden para cada una de las películas utilizando las técnicas enumeradas en la sección Métodos de prueba anterior: impacto de dardo (Método A), desgarrar normalizado en la dirección de la máquina (MD) y dirección transversal (CD), brillo (45°), turbidez total, resistencia a la perforación y módulo secante en la dirección de la máquina (MD) y en la dirección transversal (CD) con una deformación del 2 %. Los resultados se muestran en la Tabla 9:

**Tabla 9**

		Película de la invención 1	Película de la invención 3	Película de la invención 4	Película de la invención 5
Impacto de dardo (Método-A)	g	985	838	985	907
Desgarro normalizado (MD)	g/mil	219	207	229	221
Desgarro normalizado (CD)	g/mil	370	569	389	545
Brillo - 45 grados	%	56	59	61	59
Turbidez - total	%	20	20	21	20
Resistencia a la perforación	Nm/cm <sup>3</sup> (pie*lb <sub>r</sub> /pulg <sup>3</sup> )	9 (109)	9,2 (111)	7,9 (95)	8,2 (99)
Módulo secante - MD al 2 % de deformación	MPa (psi)	193,9 (28116)	201,6 (29237)	191,6 (27795)	28237
Módulo secante - CD al 2 % de deformación	MPa (psi)	220,4 (31971)	231,4 (33564)	216,6 (31418)	221,2 (32086)

Estos datos demuestran que la cantidad de polietileno injertado con anhídrido maleico usado en las resinas de la invención afecta las propiedades físicas de la película multicapa. Por ejemplo, al comparar la Película de la invención 3 con la Película de la invención 5, la Película de la invención 5 incluye una mayor cantidad de Primera composición 1 que se cree que proporciona el aumento en el impacto del dardo, pero menos polietileno injertado con anhídrido maleico que se cree que proporciona la disminución de la resistencia a la perforación.

### Ejemplo 5

En este Ejemplo, se evalúa la fuerza de adhesión a la poliamida de las Resinas de la invención 1-5 y las Resinas comparativas A-D. Se evalúan las Películas de la invención 1-5 y las Películas comparativas A-D como se describe anteriormente. Los resultados se proporcionan en la Tabla 10.

Tabla 10

	Película Inv. 1	Película Inv. 2	Película Inv. 3	Película Inv. 4	Película Inv. 5	Película Comp. A	Película Comp. B	Película Comp. C	Película Comp. D
Adhesión (N/15 mm)	≥15	16	16	16	16	16	15	18	15

Los datos demuestran que cada una de las Resinas de la invención proporciona una adhesión adecuada (> 12 N/mm) a la capa de poliamida.

#### 5 Ejemplo 6

Se cree que la inclusión de la Primera Composición 1 y/o la Primera Composición 2 contribuye a mejorar la tenacidad (por ejemplo, impacto de dardo, resistencia a la perforación y/o desgarro) de las resinas de capa de unión de la invención. Para evaluar la tenacidad proporcionada por estas Composiciones, se forman dos películas monocapa: Monocapa 1 formada al 100% por Primera Composición 1 y Monocapa 2 formada al 100% por Primera Composición 2. Las películas monocapa tienen un espesor nominal de 1 mil. El impacto de dardo (Método A), la resistencia a la perforación y el desgarro normalizado en la dirección de la máquina (MD) y la dirección transversal (CD) de las Monopelículas se miden y comparan con las mismas propiedades de las películas multicapa que incorporan las Primeras Composiciones en las Resinas de la invención utilizadas en las capas de unión. Los valores de impacto de dardo están normalizados (g/mil). Para la Primera composición 1, la película multicapa es la Película de la invención 3 (desde arriba), y para la Primera composición 2, la película multicapa es la Película de la invención 1 (desde arriba). Los resultados se muestran en las Tablas 11 y 12.

Tabla 11

		Película monocapa 1	Película de la invención 3
Impacto de dardo normalizado (Método-A)	g/mil	1390	210
Desgarro normalizado (MD)	g/mil	239	207
Desgarro normalizado (CD)	g/mil	557	569
Resistencia a la perforación	Nm/cm <sup>3</sup> (pie·libra/pulg <sup>3</sup> )	13,5 (163)	9,2 (111)

Tabla 12

		Película monocapa 2	Película de la invención 1
Impacto de dardo normalizado (Método-A)	g/mil	1550	246
Desgarro normalizado (MD)	g/mil	261	219
Desgarro normalizado (CD)	g/mil	498	370
Resistencia a la perforación	Nm/cm <sup>3</sup> (pie·libra/pulg <sup>3</sup> )	31,7 (383)	9 (109)

Como se muestra en las Tablas 11 y 12, la inclusión de las Primeras composiciones 1 y 2 en las Resinas de la invención parece ser el contribuyente clave a las mejoras en el impacto de dardo general y la resistencia a la perforación de películas multicapa que incluyen tales Resinas de la Invención como capas de unión.

#### Ejemplo 7

En este Ejemplo, las películas que incorporan la Resina de la invención 1 como capas de unión se comparan con películas que incorporan la Resina comparativa C como capas de unión. Cada una de las películas tiene un 100 % de etileno-alcohol vinílico (EVOH) en su capa central. Cada una de las películas tiene un espesor total de 4 milésimas de pulgada. Mientras que las películas tienen el mismo espesor total, el espesor de la capa de EVOH es diferente. La Película de la invención 6 y la Película comparativa E tienen una capa de EVOH de 0,2 milésimas de pulgada de

espesor. La Película de la invención 7 y la Película comparativa F tienen una capa de EVOH de 0,4 milésimas de pulgada de espesor. La Película de la invención 6 tiene la siguiente estructura (A/B/C/B/A, con espesores de capa entre paréntesis): DOWLEX™ 2045G (1,5 milésimas de pulgada)/Resina de la invención 1 (0,4 milésimas de pulgada)/EVOH (0,2 milésimas de pulgada)/Resina de la invención 1 (0,4 milésimas de pulgada)/DOWLEX™ 2045G (1,5 milésimas de pulgada). La Película comparativa E tiene la siguiente estructura (A/B/C/B/A, con espesores de capa entre paréntesis): DOWLEX™ 2045G (1,5 milésimas de pulgada)/Resina comparativa C (0,4 milésimas de pulgada)/EVOH (0,2 milésimas de pulgada)/Resina comparativa C (0,4 milésimas de pulgada)/DOWLEX™ 2045G (1,5 milésimas de pulgada). La Película de la invención 7 tiene la siguiente estructura (A/B/C/B/A, con espesores de capa entre paréntesis): DOWLEX™ 2045G (1,4 milésimas de pulgada)/Resina de la invención 1 (0,4 milésimas de pulgada)/EVOH (0,4 milésimas de pulgada)/Resina de la invención 1 (0,4 milésimas de pulgada)/DOWLEX™ 2045G (1,4 milésimas de pulgada). La Película comparativa F tiene la siguiente estructura (A/B/C/B/A, con espesores de capa entre paréntesis): DOWLEX™ 2045G (1,4 milésimas de pulgada)/Resina comparativa C (0,4 milésimas de pulgada)/EVOH (0,4 milésimas de pulgada)/Resina comparativa C (0,4 milésimas de pulgada)/DOWLEX™ 2045G (1,4 milésimas de pulgada). Las películas multicapa se preparan en la línea de película soplada Alpine de 7 capas como se describe anteriormente.

Las siguientes propiedades se miden para cada una de las películas utilizando las técnicas enumeradas en la sección Métodos de prueba anterior: impacto de dardo (Método A), desgarró normalizado en la dirección de la máquina (MD) y dirección transversal (CD), brillo (45°), turbidez total, resistencia a la perforación y módulo secante en la dirección de la máquina (MD) y en la dirección transversal (CD) con una deformación del 2 %. Los resultados se muestran en la Tabla 13:

Tabla 13

		Película de la invención 6	Película comparativa E	Película de la invención 7	Película comparativa F
Impacto de dardo (Método-A)	g	625	577	580	523
Desgarro normalizado (MD)	g/mil	1079	1450	431	430
Desgarro normalizado (CD)	g/mil	290	670	84	131
Brillo - 45 grados	%	66	66	66	65
Turbidez - total	%	18	19	19	19
Resistencia a la perforación	Nm/cm <sup>3</sup> (pie·libra/pulg <sup>3</sup> )	10,6 (128)	10 (121)	8,9 (108)	8,5 (103)
Módulo secante - MD al 2 % de deformación	MPa (psi)	278,6 (40414)	257,9 (37399)	337,8 (49000)	355,8 (51602)
Módulo secante - CD al 2 % de deformación	MPa (psi)	303,3 (43986)	280,3 (40660)	347,3 (50377)	356,7 (51731)

Estos datos demuestran que el uso de una capa de unión formada a partir de la Resina 1 de la invención se puede usar para mejorar el impacto de dardo y la resistencia a la perforación en películas que contienen una capa de EVOH. Los datos también demuestran que un cambio en el espesor de la capa de EVOH no parece afectar la escala absoluta de mejora proporcionada por la capa de unión de la invención.

## REIVINDICACIONES

1. Una resina para su uso como capa de unión en una estructura multicapa, comprendiendo la resina:
  - 5 una primera composición, donde la primera composición comprende al menos un polímero a base de etileno y donde la primera composición comprende un valor de MWCDI superior a 0,9, donde la MWCDI se mide como se describe en la descripción; y una relación de índice de fluidez ( $I_{10}/I_2$ ) que cumple la siguiente ecuación:  $I_{10}/I_2 \geq 7,0 - 1,2 \times \log(I_2)$ ;
  - los índices de fluidez  $I_2$  e  $I_{10}$  se miden de acuerdo con la norma ASTM D-1238 (método B) a 190°C y a 2,16 kg y 10 kg de carga, respectivamente; y
  - 10 un polietileno injertado con anhídrido maleico que comprende un polietileno de alta densidad injertado con anhídrido maleico, un polietileno de baja densidad lineal injertado con anhídrido maleico, un elastómero de polietileno injertado con anhídrido maleico, o una combinación de los mismos;
  - donde la cantidad de anhídrido maleico injertado en la cadena de polietileno es superior al 0,05 por ciento en peso al 3 por ciento en peso (basado en el peso del polietileno) determinado por análisis de valoración, análisis FTIR o cualquier otro método apropiado; y
  - 15 donde la resina comprende del 80 al 95 por ciento en peso de la primera composición y del 5 al 20 por ciento en peso del polietileno injertado con anhídrido maleico.
2. La resina de la reivindicación 1, que comprende además un elastómero de poliolefina.
3. La resina de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, donde la primera composición tiene un valor de MWCDI inferior o igual a 10,0.
- 20 4. La resina de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la primera composición tiene uno o más de los siguientes: un valor ZSVR de 1,2 a 3,0, donde el valor ZSVR se mide como se describe en la descripción; una relación de índice de fluidez  $I_{10}/I_2$  menor o igual a 9,2; y/o un nivel de insaturación de vinilo superior a 10 vinilos por 1000000 de carbonos totales.
5. Un gránulo formado a partir de la resina de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
- 25 6. Una estructura multicapa que comprende al menos tres capas, teniendo cada capa superficies faciales opuestas y estando dispuestas en el orden A/B/C, donde:
  - la Capa A comprende polietileno;
  - la Capa B comprende la resina de cualquiera de las reivindicaciones 1-5, donde una superficie facial superior de la capa B está en contacto adherente con una superficie facial inferior de la Capa A; y
  - 30 la Capa C comprende poliamida, etileno-alcohol vinílico o combinaciones de los mismos, donde una superficie facial superior de la Capa C está en contacto adherente con una superficie facial inferior de la Capa B.
7. La estructura multicapa de la reivindicación 6, donde la Capa B comprende al menos el 2,5% del espesor total de la estructura multicapa.
- 35 8. La estructura multicapa de una cualquiera de las reivindicaciones 6-7, donde la Capa B exhibe un valor de impacto de dardo normalizado de al menos el doble del valor de dardo normalizado de la estructura multicapa cuando se mide de acuerdo con la norma ASTM D1709 (Método A), y donde la Capa B exhibe un valor de resistencia a la perforación normalizado mayor que el valor de resistencia a la perforación normalizado de la estructura multicapa cuando se mide de acuerdo con la norma ASTM D5748.
9. Un artículo formado a partir de la estructura multicapa de una cualquiera de las reivindicaciones 6-8.

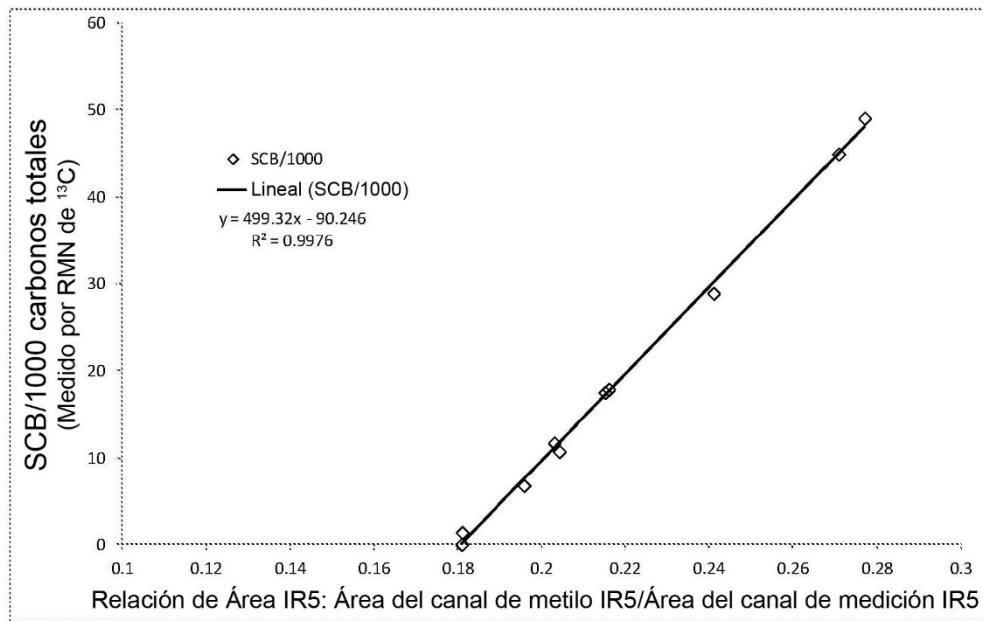


FIGURA 1

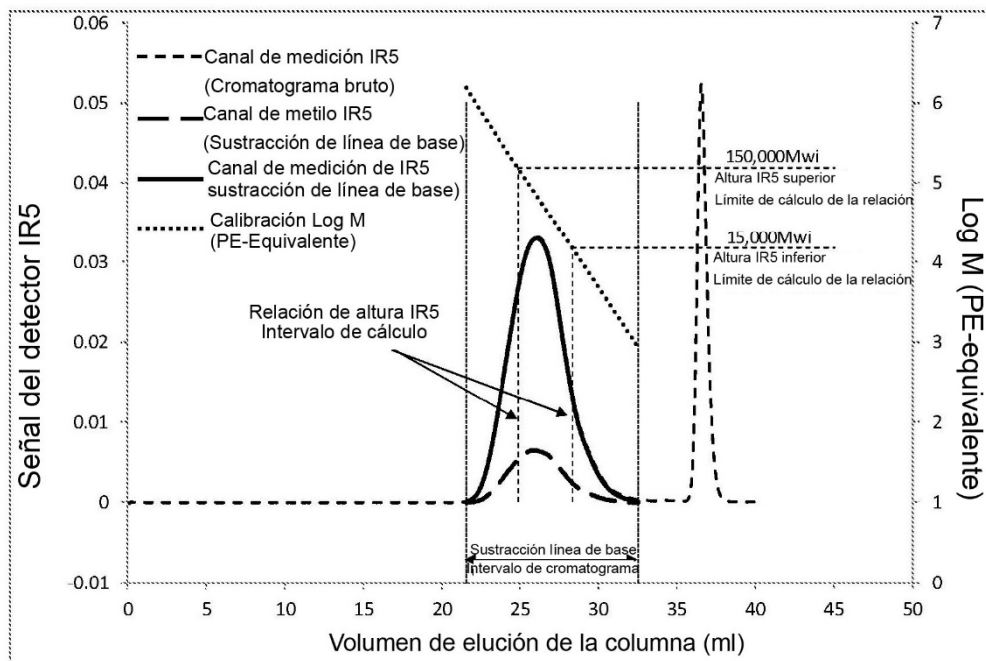


FIGURA 2



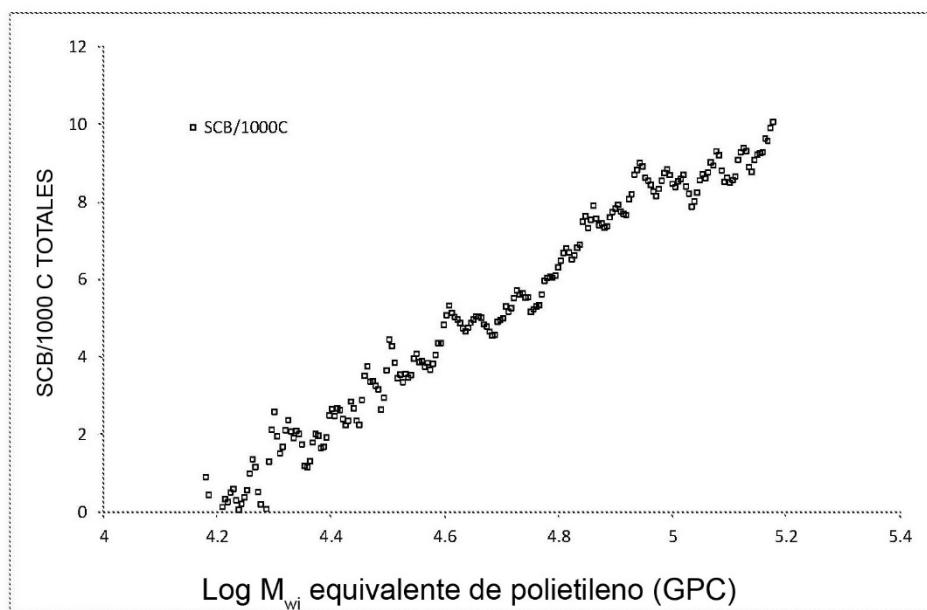


FIGURA 3

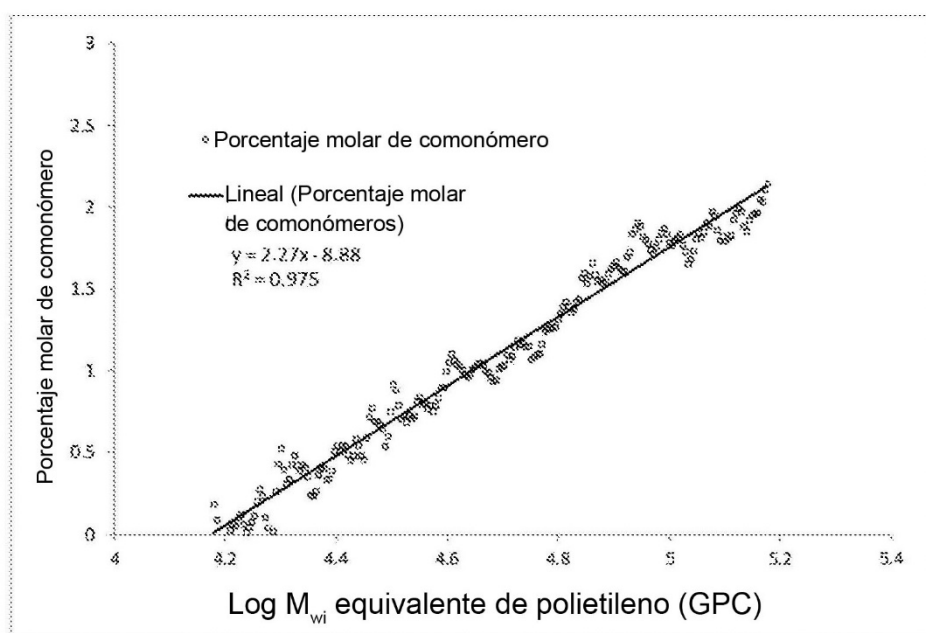


FIGURA 4