

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 927 634**

51 Int. Cl.:

B32B 27/08 (2006.01)

B32B 27/30 (2006.01)

B32B 27/32 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

C08L 23/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.12.2018 PCT/US2018/065923**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.06.2019 WO19125989**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2018 E 18839649 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.09.2022 EP 3727854**

54 Título: **Películas fundidas multicapa y métodos de elaboración de las mismas**

30 Prioridad:

20.12.2017 US 201762608079 P

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

08.11.2022

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BILGEN, MUSTAFA;
KARJALA, TERESA P.;
HOBSON, JON W.;
MUNJ, HRISHIKESH R. y
DEMIRORS, MEHMET**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 927 634 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Películas fundidas multicapa y métodos de elaboración de las mismas

Las realizaciones de la presente descripción se refieren, en general, a películas fundidas multicapa y, más particularmente, a películas fundidas multicapa que tienen propiedades mejoradas de fluidez.

5 ANTECEDENTES

- Las películas fundidas estirables multicapa se utilizan a menudo en envasado y pueden envasar diversos artículos, tales como materiales agrícolas a granel como hierba y heno, hasta pequeños artículos de supermercado como carnes y verduras. Actualmente, existe una tendencia creciente en el mercado hacia el uso de películas estirables de alto rendimiento para fines de unificación, lo que garantiza una mayor estabilidad, integridad y seguridad de la carga unitaria. Estas películas estirables de alto rendimiento a menudo se fabrican en líneas de película fundida que utilizan troqueles anchos. Sin embargo, el uso de troqueles anchos conduce a una mala estabilidad de la banda y una variabilidad de calibre en las películas, así como propiedades de película subóptimas que se cree que se deben, en parte, al uso de resinas que tienen malas propiedades de fluidez. El documento WO2017039987 describe películas multicapa que tienen una capa adhesiva y una capa desprendible.
- 15 En consecuencia, puede desearse que se formen películas fundidas multicapa alternativas a partir de resinas que tengan propiedades mejoradas de fluidez, que también mantengan una dureza de película y una óptica de película deseadas.

COMPENDIO

- En las realizaciones de este documento se describen películas fundidas multicapa. Las películas fundidas multicapa tienen una capa adhesiva y una capa desprendible, en donde la capa adhesiva comprende: (i) una primera composición de polietileno que comprende el producto de reacción de etileno y, opcionalmente, uno o más comonomeros de alfa-olefina, en donde la primera composición de polietileno se caracteriza por las siguientes propiedades: (a) un índice de fusión, I_2 , de más de 5,0 a 12,0 g/10 min; (b) una densidad de 0,905 a 0,920 g/cc; (c) un índice de fluidez, I_{10}/I_2 , de 6,0 a 7,6; y (d) una distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) de 2,6 a 3,5 y (ii) un polímero seleccionado de elastómero de etileno/alfa-olefina, elastómero basado en propileno o combinaciones de los mismos; y la capa desprendible comprende una segunda composición de polietileno que comprende el producto de reacción de etileno y, opcionalmente, uno o más comonomeros de alfa-olefina, en donde la segunda composición de polietileno se caracteriza por las siguientes propiedades: (a) un índice de fluidez, I_2 , de más de 5,0 a 12,0 g/10 min; (b) una densidad de 0,905 a 0,920 g/cc; (c) un índice de fluidez, I_{10}/I_2 , de 6,0 a 7,6; y (d) una distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) de 2,6 a 4,0, en donde la película fundida multicapa comprende una o más capas centrales situadas entre la capa adhesiva y la capa desprendible; en donde la primera y la segunda composiciones de polietileno se forman en presencia de una composición de catalizador que comprende un procatalizador multimetálico mediante polimerización en disolución;
- 35 Las características y ventajas adicionales de las realizaciones se expondrán en la descripción detallada que sigue y, en parte, serán fácilmente evidentes para los expertos en la materia a partir de esa descripción o se reconocerán al poner en práctica las realizaciones descritas en la presente memoria, incluida la descripción detallada a la que siguen las reivindicaciones. Debe entenderse que tanto la descripción anterior como la siguiente describen diversas realizaciones y pretenden proporcionar una visión general o marco para comprender la naturaleza y el carácter del objeto reivindicado.

40 DESCRIPCIÓN DETALLADA

- Ahora se hará referencia en detalle a realizaciones de películas fundidas multicapa y materiales usados para elaborar tales películas. Las películas fundidas multicapa se pueden usar en aplicaciones de estirado y adherencia. Sin embargo, se observa que esto es simplemente una implementación ilustrativa de las realizaciones descritas en la presente memoria. Las realizaciones son aplicables a otras tecnologías que son susceptibles de problemas similares a los discutidos anteriormente. Por ejemplo, las películas fundidas multicapa descritas en la presente memoria se pueden usar como películas de protección de superficies, películas agrícolas, como envoltorios para ensilado, o en otras aplicaciones de envasado flexible, como películas retráctiles, sacos de envío de alta resistencia, revestimientos, sacos, bolsas para almacenamiento vertical, bolsas de detergente, bolsitas, todos los cuales están dentro del alcance de las presentes realizaciones.
- 50 En las realizaciones descritas en la presente memoria, las películas fundidas multicapa comprenden una capa adhesiva y una capa desprendible. Opcionalmente, se pueden colocar una o más capas centrales entre la capa adhesiva y la capa desprendible. La capa adhesiva es una capa externa de la película fundida multicapa que tiene un nivel suficiente de pegajosidad adhesiva de modo que la capa adhesiva de la película fundida multicapa puede formar una unión liberable cuando se pone en contacto con una superficie, tal como la superficie de un artículo o la superficie de la capa desprendible. La capa desprendible es una capa externa de la película fundida multicapa que presenta una baja adherencia a la capa adhesiva. La capa desprendible puede permitir que se produzca la separación entre la interfaz de capa adhesiva/capa desprendible en un rollo, de modo que la película fundida multicapa se pueda

desenrollar de un carrete sin excesiva fuerza o sin que la película se rompa.

El espesor de las capas adhesivas y desprendibles puede variar en un amplio intervalo. En algunas realizaciones, la capa adhesiva puede tener un espesor que es de 5-50 por ciento del espesor total de la película, de 5-30 por ciento del espesor total de la película, o incluso de 10-30 por ciento del espesor total de la película. La capa desprendible puede tener un espesor de 5-50 por ciento del espesor total de la película, de 5-30 por ciento del espesor total de la película, o incluso de 10-30 por ciento del espesor total de la película. En algunas realizaciones, en las que están presentes una o más capas centrales, la una o más capas centrales pueden tener un espesor que es de 0-90 por ciento del espesor total de la película, de 10-90 por ciento del espesor total de la película, de 20-90 por ciento del espesor total de la película, de 30-90 por ciento del espesor total de la película, de 40-90 por ciento del espesor total de la película o de 40-80 por ciento del espesor total de la película. La razón de espesores entre una capa adhesiva, una capa desprendible y cualquier capa central opcional puede ser cualquier razón que proporcione propiedades deseables tales como adherencia, liberación. En algunas realizaciones, una película fundida multicapa puede tener un espesor de capa adhesiva, un espesor de capa central y un espesor de capa desprendible a una razón en el intervalo de 1:8:1 a 3:4:3.

15 Capa adhesiva

La capa adhesiva puede comprender una primera composición de polietileno y un polímero seleccionado de polietileno de densidad ultra baja ("ULDPE"), polietileno de muy baja densidad ("VLDPE"), elastómero de etileno/alfa-olefina, elastómero basado en propileno o combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, la capa adhesiva comprende una primera composición de polietileno y un elastómero basado en propileno. En otras realizaciones, la capa adhesiva comprende una primera composición de polietileno y un polietileno de densidad ultrabaja. En realizaciones adicionales, la capa adhesiva comprende una primera composición de polietileno y un polietileno de muy baja densidad. Incluso en realizaciones adicionales, la capa adhesiva comprende una primera composición de polietileno y un elastómero de etileno/alfa-olefina. Incluso en realizaciones adicionales, la capa adhesiva comprende una primera composición de polietileno y dos o más de un elastómero basado en propileno, un polietileno de densidad ultra baja, un polietileno de muy baja densidad o un elastómero de etileno/alfa-olefina.

En las realizaciones de la presente memoria, la capa adhesiva comprende de 50% en peso a 99% en peso de la primera composición de polietileno. Todos los valores individuales y subintervalos de 50% en peso a 99% en peso se incluyen y describen en la presente memoria. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la capa adhesiva comprende de 65% en peso a 98% en peso, de 70% en peso a 98% en peso o de 75% en peso a 98% en peso, por peso de la capa adhesiva, de la primera composición de polietileno.

En las realizaciones de la presente memoria, la capa adhesiva comprende de 2% en peso a 50% en peso del polímero seleccionado de elastómero de etileno/alfa-olefina, elastómero basado en propileno o combinaciones de los mismos. Todos los valores individuales y subintervalos de 5% en peso a 50% en peso se incluyen y describen en la presente memoria. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la capa adhesiva comprende de 2% en peso a 40% en peso, de 2% en peso a 30% en peso o de 2% en peso a 25% en peso, por peso de la capa adhesiva, del polímero.

Capa desprendible

La capa desprendible comprende una segunda composición de polietileno. En las realizaciones de la presente memoria, la capa desprendible comprende de 60% en peso a 100% en peso de la segunda composición de polietileno. Todos los valores individuales y subintervalos de 60% en peso a 100% en peso se incluyen y describen en la presente memoria. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la capa desprendible comprende de 65% en peso a 100% en peso, de 70% en peso a 100% en peso o de 75% en peso a 100% en peso, por peso de la capa desprendible, de la segunda composición de polietileno.

La capa desprendible puede comprender además un polietileno de baja densidad (LDPE) opcional. En las realizaciones de la presente memoria, la capa desprendible comprende de 0% en peso a 40% en peso del LDPE. Todos los valores individuales y subintervalos de 0% en peso a 40% en peso se incluyen y describen en la presente memoria. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la capa desprendible comprende de 0% en peso a 35% en peso, de 0% en peso a 30% en peso o de 0% en peso a 25% en peso, por peso de la capa desprendible, del LDPE. El LDPE puede tener una densidad en el intervalo de 0,910 a 0,930 g/cc y un índice de fusión en el intervalo de 0,5 a 4,0 g/10 minutos.

50 Capa central

Opcionalmente, una película fundida multicapa descrita en la presente memoria puede incluir una o más capas centrales situadas entre la capa adhesiva y la capa desprendible. En algunas realizaciones, la película fundida multicapa comprende una capa central situada entre la capa adhesiva y la capa desprendible. En otras realizaciones, la película fundida multicapa comprende una única capa central situada entre y en contacto con al menos una parte de la capa adhesiva y la capa desprendible.

La capa central puede incluir uno o más de LLDPE (polietileno lineal de baja densidad), LDPE (polietileno de baja densidad), elastómero de etileno/alfa-olefina, elastómero de polipropileno y/o acetato de etilenvinilo (EVA). En algunas

realizaciones, la capa central comprende LLDPE en una cantidad de 25 a 100 por ciento, de 30 a 100 por ciento, de 40 a 100 por ciento, de 50 a 100 por ciento, de 60 a 100 por ciento, de 65 a 100 por ciento, de 70 a 100 por ciento, de 75 a 100 por ciento, por peso de la capa central. En otras realizaciones, la capa central comprende LLDPE y uno o más de elastómero de etileno/alfa-olefina, elastómero de polipropileno o acetato de etilenvinilo. El elastómero de etileno/alfa-olefina, el elastómero de polipropileno o el acetato de etilenvinilo pueden estar presentes en cantidades que varían de 1 a 30 por ciento, de 1 a 25 por ciento, de 1 a 20 por ciento o de 1 a 15 por ciento en peso de la capa central. En realizaciones adicionales, la capa central puede comprender LLDPE y LDPE. El LDPE puede estar presente en cantidades que varían de 1 a 50 por ciento, de 1 a 35 por ciento, de 1 a 25 por ciento o de 1 a 20 por ciento, en peso, de la capa central. El LLDPE ejemplar para uso en la capa central de una película fundida multicapa está disponible comercialmente con los nombres comerciales ELITE™, TUFLIN™ y DOWLEX™ de la empresa Dow Chemical Company.

La capa adhesiva, la capa desprendible y la una o más capas centrales opcionales pueden incluir además uno o más aditivos. Los ejemplos no limitantes de aditivos adecuados incluyen antioxidantes, pigmentos, colorantes, estabilizadores de UV, absorbentes de UV, agentes de curado, agentes complementarios de reticulación, potenciadores y retardantes, auxiliares de procesamiento, cargas, agentes de acoplamiento, absorbentes o estabilizadores de ultravioleta, agentes antiestáticos, agentes de nucleación, agentes deslizantes, plastificantes, lubricantes, agentes de control de la viscosidad, agentes de pegajosidad, agentes antibloqueo, tensioactivos, aceites extensores, eliminadores de ácidos y desactivadores de metales. Los aditivos se pueden utilizar en cantidades que varían de menos de 0,01% en peso a más de 10% en peso, basado en el peso de la composición en cada capa.

Primera y segunda composiciones de polietileno

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

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

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

Las composiciones de catalizador se pueden preparar comenzando primero con la preparación de un soporte basado en haluro de magnesio acondicionado. La preparación de un soporte basado en haluro de magnesio acondicionado comienza con la selección de un compuesto de organomagnesio o un complejo que incluye un compuesto de

organomagnesio. Tal compuesto o complejo es deseablemente soluble en un diluyente de hidrocarburo inerte. Las concentraciones de los componentes son preferiblemente tales que cuando se combinan el haluro activo, tal como un haluro metálico o no metálico, y el complejo de magnesio, la suspensión resultante es de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 0,25 molar (moles/litro) con respecto al magnesio. Los ejemplos de diluyentes orgánicos inertes adecuados incluyen etano licuado, propano, isobutano, n-butano, n-hexano, los diversos hexanos isoméricos, isooctano, mezclas parafínicas de alcanos que tienen de 5 a 10 átomos de carbono, ciclohexano, metilciclopentano, dimetilciclohexano, dodecano, disolventes compuestos de hidrocarburos saturados o aromáticos tales como queroseno, naftas y combinaciones de los mismos, especialmente cuando están libres de compuestos olefínicos y otras impurezas, y especialmente aquellos que tienen puntos de ebullición en el intervalo de aproximadamente -50°C a aproximadamente 200°C. También se incluyen como diluyentes inertes adecuados el etilbenceno, cumeno, decalina y combinaciones de los mismos.

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

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

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

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

El procatalizador multimetálico tiene una constitución de razón molar que es específica y que se cree que es una característica importante para garantizar las propiedades poliméricas deseables que pueden atribuirse al catalizador elaborado a partir del procatalizador. Específicamente, el procatalizador presenta deseablemente una razón molar de magnesio a una combinación de titanio y el segundo y tercer metales que varía entre 30:1 y 5:1; en condiciones suficientes para formar un procatalizador multimetálico. Por tanto, la razón molar global de magnesio a titanio varía entre 8:1 y 80:1.

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

de 5 a 120 segundos. Se pueden emplear varias combinaciones de estas condiciones.

En las realizaciones descritas en la presente memoria, la primera y la segunda composiciones de polietileno pueden tener un residuo de catalizador metálico mayor o igual a 1 parte en peso combinado de al menos tres residuos metálicos por un millón de partes de composición de polietileno, en donde al menos tres residuos metálicos se seleccionan del grupo que consiste en titanio, zirconio, hafnio, vanadio, niobio, tántalo, cromo, molibdeno, tungsteno y combinaciones de los mismos, y en donde cada uno de los al menos tres residuos metálicos está presente a una razón mayor o igual a 0,2 ppm, por ejemplo, en el intervalo de 0,2 a 5 ppm. Todos los valores individuales y subintervalos mayores o iguales a 0,2 ppm se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, la primera y segunda composiciones de polietileno pueden comprender además más de o igual a 2 partes en peso combinado de al menos tres residuos metálicos que quedan del catalizador de polimerización multimetálico por un millón de partes de la composición de polietileno.

En algunas realizaciones, la primera y segunda composiciones de polietileno comprenden al menos 0,50 ppm de V (vanadio). Todos los valores individuales y subintervalos de al menos 0,50 ppm de V se incluyen y describen en la presente memoria; por ejemplo, el límite inferior de V en la composición de polietileno puede ser 0,50, 0,55, 0,60, 0,75, 1, 1,1, 1,2, 1,3 o 1,4 ppm hasta un límite superior de V en la composición de polietileno que puede ser 5, 4, 3, 2,5, 2, 1,9, 1,8, 1,7, 1,6, 1,5 o 1 ppm. La concentración residual de metal del catalizador de vanadio para la primera y la segunda composiciones de polietileno se puede medir utilizando el método de activación de neutrones para metales descrito a continuación.

En algunas realizaciones, la primera y la segunda composiciones de polietileno comprenden al menos 0,3 ppm de Zr (zirconio). Todos los valores individuales y subintervalos de al menos 0,3 ppm de Zr se incluyen y describen en la presente memoria; por ejemplo, el límite inferior de Zr en la composición de polietileno puede ser 0,3, 0,4, 0,5, 0,6 o 0,7 ppm. En otra realización más, el límite superior de Zr en la composición de polietileno puede ser 5, 4, 3, 2, 1, 0,9, 0,8 o 0,7 ppm. La concentración residual del metal del catalizador de zirconio para la primera y la segunda composiciones de polietileno se puede medir usando el método de activación de neutrones para metales descrito a continuación.

En las realizaciones descritas en la presente memoria, la primera y la segunda composiciones de polietileno tienen una densidad de 0,905 g/cc a 0,920 g/cc. Todos los valores individuales y subintervalos de al menos 0,905 g/cc a 0,920 g/cc se incluyen y describen en la presente memoria. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la primera y/o la segunda composición de polietileno tienen una densidad de 0,907 a 0,920 g/cc, de 0,910 a 0,920 g/cc, de 0,910 a 0,918 g/cc o de 0,912 a 0,918 g/cc. La densidad se puede medir según la norma ASTM D792.

Además de la densidad, la primera y segunda composiciones de polietileno tienen un índice de fluidez, I_2 , superior a 5,0 g/10 min a 12,0 g/10 min. Todos los valores individuales y subintervalos de más de 5,0 g/10 min a 12,0 g/10 min se incluyen y describen en la presente memoria. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la primera y/o la segunda composición de polietileno pueden tener un índice de fusión, I_2 , que varía desde un límite inferior de 5,1, 5,2, 5,5, 6,0, 6,5, 6,8 o 7,0 hasta un límite superior de 12,0, 10,0, 8,0, 7,5, 7,0, 6,5, 6,0 o 5,5 g/10 min. En otras realizaciones, la primera y/o la segunda composición de polietileno pueden tener un índice de fusión, I_2 , superior a 5,0 g/10 min a 10,0 g/10 min, de 5,2 g/10 min a 10,0 g/10 min o de 5,2 g/10 min a 9,0 g/10 min. El índice de fusión, I_2 , se puede medir según la norma ASTM D1238-13 (190°C y 2,16 kg).

Además de la densidad y el índice de fusión (I_2), la primera y segunda composiciones de polietileno tienen un índice de fluidez, I_{10}/I_2 , de 6,0 a 7,6. Todos los valores individuales y subintervalos de 6,0 a 7,6 se incluyen y describen en la presente memoria. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la primera y/o la segunda composición de polietileno pueden tener un índice de fluidez, I_{10}/I_2 , de 6,0 a 7,5, de 6,2 a 7,5, de 6,5 a 7,5, de 6,5 a 7,4 o de 6,5 a 7,3. En otras realizaciones, la primera y/o la segunda composición de polietileno pueden tener un índice de fluidez, I_{10}/I_2 , de 6,2 a 7,5, de 6,3 a 7,4, de 6,4 a 7,3 o de 6,5 a 7,2. El índice de fusión, I_{10} , se puede medir según la norma ASTM D1238 (190°C y 10,0 kg).

Además de la densidad, el índice de fusión (I_2) y la razón de fluidez (I_{10}/I_2), la primera composición de polietileno tiene una distribución de peso molecular (M_w/M_n) de 2,6 a 3,5 y la segunda composición de polietileno tiene una distribución de peso molecular (M_w/M_n) de 2,6 a 4,0. Todos los valores y subintervalos individuales se incluyen y describen en la presente memoria. Por ejemplo, la primera composición de polietileno puede tener una razón M_w/M_n desde un límite inferior de 2,6, 2,7, 2,9 o 3,0 hasta un límite superior de 3,5, 3,4 o 3,3 y/o la segunda composición de polietileno puede tener una razón M_w/M_n desde un límite inferior de 2,6, 2,7, 2,9 o 3,0 hasta un límite superior de 4,0, 3,8, 3,5, 3,4 o 3,2. En algunas realizaciones, la primera composición de polietileno puede tener una razón M_w/M_n de 2,6 a 3,4, 2,7 a 3,4 o 2,8 a 3,3 y/o la segunda composición de polietileno puede tener una razón M_w/M_n de 2,7 a 3,9, 2,8 a 3,9, o 2,8 a 3,7. En otras realizaciones, la primera y/o la segunda composición de polietileno pueden tener una razón M_w/M_n de 2,7 a 3,5 o de 2,8 a 3,4. La distribución del peso molecular se puede describir como la razón entre el peso molecular promedio en peso (M_w) al peso molecular promedio en número (M_n) (es decir, M_w/M_n), y se puede medir mediante técnicas de cromatografía de permeación en gel.

Además de la densidad, el índice de fusión (I_2), la razón de fluidez (I_{10}/I_2) y la distribución del peso molecular, la primera y/o la segunda composición de polietileno pueden tener una viscosidad a 0,1 rad/s y 190°C de 1000 Pa·s a 2.000

Pa·s. Todos los valores individuales y subintervalos de 1.000 Pa·s a 2.000 Pa·s se incluyen y describen en la presente memoria. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la primera y/o la segunda composición de polietileno pueden tener una viscosidad a 0,1 rad/s y 190°C de 1000 Pa·s a 2000 Pa·s o 1100 Pa·s a 1650 Pa·s.

5 Además de la densidad, el índice de fusión (I_2), la razón de fluidez (I_{10}/I_2), la distribución del peso molecular y la viscosidad a 0,1 rad/s y 190°C, la primera y/o la segunda composición de polietileno pueden tener una razón de viscosidad ($V_{0,1}/V_{100}$) de 1,5 a 2,2, en donde $V_{0,1}$ es la viscosidad a 0,1 rad/s y 190°C, y V_{100} es la viscosidad a 100 rad/s y 190°C. Todos los valores individuales y subintervalos de 1,5 a 2,2 se incluyen y describen en la presente memoria. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la primera y/o la segunda composición de polietileno pueden tener una razón de viscosidad de 1,7 a 2,2. En otras realizaciones, la primera y/o la segunda composición de polietileno pueden tener una razón de viscosidad de 1,5 a 2,1 o de 1,8 a 2,1.

10 Además de la densidad, el índice de fusión (I_2), la razón de fluidez (I_{10}/I_2), la distribución del peso molecular, la viscosidad a 0,1 rad/s y 190°C y la razón de viscosidad ($V_{0,1}/V_{100}$), las composiciones de polietileno primera y/o segunda pueden tener una tangente delta a 0,1 rad/s (190°C) de 45 a 150. Todos los valores individuales y subintervalos de 45 a 150 se incluyen y describen en la presente memoria. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la primera y/o la segunda composición de polietileno pueden tener una tangente delta a 0,1 rad/s (190°C) de 45 a 100, de 50 a 100 o de 50 a 85.

15 Además de la densidad, el índice de fusión (I_2), la razón de fluidez (I_{10}/I_2), la distribución del peso molecular, la viscosidad a 0,1 rad/s y 190°C, la razón de viscosidad ($V_{0,1}/V_{100}$) y la tangente delta, la primera y/o la segunda composición de polietileno pueden tener un índice de amplitud de la distribución de la composición, CDBI, de 40% a 60%. Todos los valores individuales y subintervalos de 40% a 60% se incluyen y describen en la presente memoria. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la primera y/o la segunda composición de polietileno pueden tener un CDBI de 40% a 58%, de 40% a 55% o de 45% a 55%.

20 El CDBI se puede definir como el porcentaje en peso de las moléculas de polímero que tienen un contenido de comonomero dentro del 50 por ciento del contenido de comonomero molar total medio. El CDBI del polietileno lineal, que no contiene un comonomero, se define como el 100%. El CDBI de un copolímero se calcula fácilmente a partir de los datos obtenidos del fraccionamiento por elución por cristalización ("CEF") como se describe a continuación. A menos que se indique lo contrario, términos tales como "contenido de comonomero", "contenido promedio de comonomero" se refieren al contenido de comonomero a granel de la mezcla de interpolímeros, el componente de la mezcla o la fracción indicada en una base molar.

25 En las realizaciones descritas en la presente memoria, la primera composición de polietileno puede ser igual o diferente de la segunda composición de polietileno en una o más de las siguientes propiedades: índice de fusión (I_2), razón de fluidez (I_{10}/I_2), densidad, Mw/Mn, viscosidad a 0,1 rad/s, razón de viscosidad ($V_{0,1}/V_{100}$), o CDBI, como se ha descrito previamente en la presente memoria.

Polímero

35 Como se ha indicado anteriormente, la capa adhesiva comprende un polímero seleccionado de ULDPE (polietileno de densidad ultrabaja), VLDPE (polietileno de muy baja densidad), elastómero de etileno/alfa-olefina, elastómero basado en propileno o combinaciones de los mismos. El polímero se puede incorporar en la capa adhesiva en una cantidad basada en una variedad de factores, tales como las cantidades de otros ingredientes (p. ej., la primera composición de polietileno) presentes en la capa adhesiva, las propiedades deseadas de pegajosidad/adherencia en la película; coste; estabilidad al tacto durante las condiciones de fabricación, transporte, almacenamiento y/o uso. En algunas realizaciones, el polímero está presente en la capa adhesiva en una cantidad en el intervalo de 1 por ciento a 50 por ciento en peso de la capa adhesiva, en el intervalo de 2 a 40 por ciento en peso de la capa adhesiva, en el intervalo de 2 a 30 por ciento en peso de la capa adhesiva, o incluso en el intervalo de 2 a 15 por ciento en peso de la capa adhesiva.

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

50 El ULDPE o el VLDPE se pueden fabricar utilizando técnicas de catalizador de Ziegler-Natta para proporcionar el nivel deseado de fracción de purga. Los catalizadores de Ziegler-Natta se describen en las Publicaciones de EE.UU. Números 2008/0038571 (Klitzmiller et al.) y 2008/0176981 (Biscoglio et al.). En algunas realizaciones, el ULDPE o el VLDPE catalizado con Ziegler-Natta incluye un copolímero de etileno y de 3,5 a 10,5 por ciento en moles de al menos un comonomero seleccionado del grupo que consiste en α -olefinas C₃-C₂₀, dienos y cicloalquenos. El "ULDPE" y el "VLDPE" se pueden usar indistintamente. Véase, p.ej., la Publicación de EE.UU. Número 2008/0038571 (Klitzmiller et al.). En algunas realizaciones, VLDPE se refiere a ULDPE o VLDPE, que se fabrican mediante técnicas de reacción

en fase gaseosa y ULDPE se refiere a ULDPE o VLDPE, que se fabrican mediante técnicas de reacción en fase líquida (disolución). Los ULDPE adecuados incluyen ATTANE™ 4404 disponible de The Dow Chemical Company. Los VLDPE adecuados incluyen DFDB-9042 NT VLDPE, disponible de The Dow Chemical Company.

5 El ULDPE/VLDPE puede tener una densidad de 0,885 a 0,915 g/cc y un índice de fusión (I_2) en el intervalo de 0,1 a 30 g/10 minutos. Todos los valores individuales y subintervalos de 0,885 a 0,915 g/cc y de 0,1 a 30 g/10 minutos se incluyen y describen en la presente memoria. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el ULDPE/VLDPE tiene una densidad de 0,885 a 0,910 g/cc, de 0,890 a 0,915 g/cc, de 0,890 a 0,912 g/cc o de 0,895 a 0,905 g/cc y un índice de fusión de 0,1 a 25 g/10 minutos, de 0,1 a 20 g/10 minutos, de 0,1 a 15 g/10 minutos, de 0,1 a 10 g/10 minutos o de 0,5 a 10 g/10 minutos. La densidad se puede medir según la norma ASTM D792. El índice de fusión (I_2) se puede medir según la norma ASTM D1238, condición 190°C/2,16 kg.

10 Ejemplos de elastómeros de etileno/alfa-olefina para usar en una capa adhesiva están disponibles comercialmente con los nombres comerciales AFFINITY™ de Dow Chemical Company, ENGAGE™ de Dow Chemical Company, INFUSE™ de Dow Chemical Company, EXACT de ExxonMobil Chemical y TAFMER™ de Mitsui Chemicals, Inc. Los elastómeros de etileno/alfa-olefina adecuados se describen con más detalle en la Patente de EE.UU. N.º 5.272.236 (Lai et al.), la Patente de EE.UU. N.º 6.486.284 (Karande et al.) y la Patente de EE.UU. N.º 6.100.341 (Friedman).

15 Los elastómeros de etileno/alfa-olefina se pueden producir usando catalizadores de sitio único. Los métodos para producir polímeros de olefina utilizando catalizadores de sitio único se describen en la Patente de EE.UU. N.º 5.272.236 (Lai et al.) y la Patente de EE.UU. N.º 6.486.284 (Karande et al.). Los sistemas de catalizadores de sitio único pueden incluir catalizadores de metalloceno y catalizadores de post-metalloceno. En realizaciones ejemplares, el elastómero de etileno/alfa-olefina se puede producir mediante un catalizador de metalloceno o un catalizador post-metalloceno.

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

25 Los elastómeros de etileno/alfa-olefina pueden tener una densidad en el intervalo de 0,855 a 0,890 g/cc y un índice de fusión (I_2) en el intervalo de 0,1 a 30 g/10 minutos. Todos los valores individuales y subintervalos de 0,855 g/cc a 0,890 g/cc y de 0,1 a 30 g/10 minutos se incluyen y describen en la presente memoria. Por ejemplo, en algunas realizaciones, los elastómeros de etileno/alfa-olefina pueden tener una densidad de 0,860 g/cc a 0,890 g/cc o de 0,865 g/cc a 0,890 g/cc, y un índice de fusión (I_2) de 0,1 a 25 g/10 minutos, de 0,1 a 20 g/10 minutos, de 0,1 a 15 g/10 minutos, de 0,1 a 10 g/10 minutos o de 0,5 a 10 g/10 minutos. La densidad se puede medir según la norma ASTM D792. El índice de fusión (I_2) se puede medir según la norma ASTM D1238, condición 190°C/2,16 kg.

30 El elastómero basado en propileno es un homopolímero o copolímero de propileno aleatorio, un copolímero de propileno/alfa-olefina o un copolímero de bloques de propileno/alfa-olefina. En algunas realizaciones, el elastómero basado en propileno es un copolímero de propileno/alfa-olefina. El copolímero de propileno/alfa-olefina comprende unidades derivadas de propileno y unidades poliméricas derivadas de uno o más comonomeros de alfa-olefina. Los comonomeros ejemplares utilizados para fabricar el copolímero de propileno/alfa-olefina pueden incluir alfa-olefinas C2 y C4 a C10; por ejemplo, alfa-olefinas C2, C4, C6 y C8.

35 El elastómero basado en propileno se puede fabricar según cualquier proceso de polimerización adecuado, incluidos, entre otros, procesos de disolución, suspensión o fase gaseosa en presencia de un metalloceno, sistemas catalíticos de geometría restringida, catalizadores de Ziegler-Natta o sistemas catalíticos de bisfenilfenol. Los métodos adecuados para fabricar elastómeros basados en propileno se describen con más detalle en la Patente de EE.UU. N.º 6.960.635 y 6.525.157. Los elastómeros basados en propileno están disponibles comercialmente en The Dow Chemical Company, con el nombre comercial VERSIFY™, o de ExxonMobil Chemical Company, con el nombre comercial VISTAMAXX™ o de Mitsui Chemicals America, (Inc.,) con el nombre comercial NOTIO™.

40 El elastómero basado en propileno se puede caracterizar por tener secuencias de propileno sustancialmente isotácticas. "Secuencias de propileno sustancialmente isotácticas" significa que las secuencias tienen una tríada isotáctica (mm) medida por resonancia magnética nuclear ("RMN") de ^{13}C superior a aproximadamente 0,75; como alternativa, mayor que aproximadamente 0,80; como alternativa, superior a aproximadamente 0,85; como alternativa, mayor que aproximadamente 0,90; como otra alternativa, mayor que aproximadamente 0,92; como otra alternativa, mayor que aproximadamente 0,93; como alternativa, mayor que aproximadamente 0,95; o como alternativa, mayor que aproximadamente 0,97. Las tríadas isotácticas son bien conocidas en la técnica y se describen, por ejemplo, en la Patente de EE.UU. N.º 5.504.172 y en la Publicación Internacional N.º WO 00/01745, que se refieren a la secuencia

isotáctica en términos de una unidad de tríada en la cadena molecular del copolímero determinada por espectros de RMNA de ^{13}C .

5 El elastómero basado en propileno se puede caracterizar por tener un índice de tacticidad m/r que varía entre un límite inferior de 4 o 6 y un límite superior de 8 o 10 o 12. El índice de tacticidad, expresado en la presente memoria como "m/r", se determina por RMN de ^{13}C . El índice de tacticidad m/r se calcula según lo definido por H. N. Cheng en MACROMOLECULES, 1984, vol. 17, págs. 1950-1955. La designación "m" o "r" describe la esteoquímica de pares de grupos propileno contiguos, "m" se refiere a meso y "r" a racémico. Una razón m/r de 1,0 generalmente describe un polímero sindiotáctico y una razón m/r de 2,0 un material atáctico. En teoría, un material isotáctico puede tener una razón cercana al infinito, y muchos polímeros atácticos derivados tienen suficiente contenido isotáctico para dar como resultado razones superiores a 50.

10 El elastómero basado en propileno puede tener un índice de fluidez en el intervalo de 0,1 a 35 g/10 minutos, medido según la norma ASTM D-1238 (a 230°C/2,16 kg). Todos los valores individuales y subintervalos de 0,1 a 35 g/10 minutos se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, el elastómero basado en propileno puede tener un índice de fluidez en el intervalo de 0,1 a 30 g/10 minutos; de 0,1 a 25 g/10 minutos; de 15 0,1 a 20 g/10 minutos; o de 0,1 a 18 g/10 minutos; o de 0,1 a 15 g/10 minutos; o de 0,1 a 12 g/10 minutos; o de 0,1 a 10 g/10 minutos; o de 0,1 a 5 g/10 minutos.

Películas fundidas multicapa

20 Las películas fundidas multicapa descritas en la presente memoria se pueden fabricar utilizando un proceso de extrusión de películas fundidas. En el proceso de extrusión de película fundida, se extruye una película delgada a través de una ranura en un rodillo giratorio altamente pulido y enfriado, donde se apaga por un lado. La velocidad del rodillo controla la razón de estirado y el espesor final de la película. Luego, la película se envía a un segundo rodillo para que se enfríe por el otro lado. Finalmente pasa a través de un sistema de rodillos y se enrolla en un rollo.

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

25 **MÉTODOS DE ENSAYO**

Densidad

La densidad se puede medir según la norma ASTM D-792.

Índice de fusión / índice de fluidez

30 El índice de fusión (I_2) se mide según la norma ASTM D-1238, Procedimiento B (condición 190°C/2,16 kg). El índice de fusión (I_{10}) se mide según la norma ASTM D-1238, Procedimiento B (condición 190°C/10,0 kg). El índice de fluidez (MFR) se mide según la norma ASTM D-1238, Procedimiento B (condición 230°C/2,16 kg).

Cromatografía de permeación en gel (GPC)

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

40 La calibración del conjunto de columnas de GPC se realizó con 21 patrones de poliestireno de distribución estrecha de pesos moleculares con pesos moleculares que variaban de 580 a 8.400.000 g/mol y se organizaron en 6 mezclas "cóctel" con al menos una decena de separación entre los pesos moleculares individuales. Los patrones se adquirieron de Agilent Technologies. Los patrones de poliestireno se prepararon a razón de 0,025 gramos en 50 mililitros de disolvente para pesos moleculares iguales o superiores a 1.000.000 g/mol, y de 0,05 gramos en 50 mililitros de disolvente para pesos moleculares inferiores a 1.000.000 g/mol. Los patrones de poliestireno se disolvieron a 80 45 grados Celsius con agitación suave durante 30 minutos. Los pesos moleculares máximos del patrón de poliestireno se convirtieron a pesos moleculares de polietileno usando la Ecuación 1 (como se describe en Williams y Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)):

$$M_{\text{polietileno}} = A \times (M_{\text{poliestireno}})^B \quad (\text{EC1})$$

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

50 Se usó un polinomio de quinto orden para ajustar los puntos de calibración respectivos equivalentes al polietileno. Se hizo un pequeño ajuste a A (de aproximadamente 0,415 a 0,44) para corregir la resolución de la columna y los efectos de ensanchamiento de la banda, de modo que el patrón NIST NBS 1475 se obtiene a 52.000 g/mol Mw.

El recuento total en placa de la columna GPC se realizó con eicosano (preparado a 0,04 g en 50 mililitros de TCB (1,2,4-triclorobenceno) y se disolvió durante 20 minutos con agitación suave). El recuento en placa (Ecuación 2) y la simetría (Ecuación 3) se midieron en una inyección de 200 microlitros según las siguientes ecuaciones:

$$\text{Recuento en Placa} = 5,54 * \left(\frac{VR_{\text{PicoMáx}}}{\text{Anchura Pico a } 1/2 \text{ altura}} \right)^2 \quad (\text{EC2})$$

5 donde VR es el volumen de retención en mililitros, la anchura del pico está en mililitros, el pico máximo es la altura máxima del pico y 1/2 altura es la mitad de la altura del pico máximo.

$$\text{Simetría} = \frac{(VR_{\text{un décimo altura Pico Trasero}} - VR_{\text{PicoMáx}})}{(VR_{\text{PicoMáx}} - VR_{\text{un décimo altura Pico Delantero}})} \quad (\text{EC3})$$

10 donde VR es el volumen de retención en mililitros y la anchura del pico está en mililitros, el pico máximo es la posición máxima del pico, un décimo de la altura es 1/10 de la altura del pico máximo, el pico trasero se refiere a la cola del pico en volúmenes de retención posteriores al pico máximo, y el pico delantero se refiere al pico delantero en volúmenes de retención anteriores al pico máximo. El recuento en placa para el sistema cromatográfico debe ser superior a 24.000 y la simetría debe estar entre 0,98 y 1,22.

15 Las muestras se prepararon de forma semiautomática con el software "Instrument Control" de PolymerChar, en donde el peso de las muestras se fijó en 2 mg/ml, y el disolvente (que contenía 200 ppm de BHT (hidroxitolueno butilado)) se añadió a un pre-vial con tapón de septa rociado con nitrógeno, a través del inyector automático de alta temperatura PolymerChar. Las muestras se disolvieron durante 2 horas a 160° Celsius bajo agitación a "baja velocidad".

20 Los cálculos de Mn, Mw y Mz se basaron en los resultados de GPC utilizando el detector IR5 interno (canal de medición) del cromatógrafo PolymerChar GPC-IR según las Ecuaciones 4-6, utilizando el software PolymerChar GPCOne™, el cromatograma IR sustraído de la medición de referencia en cada punto de recopilación de datos equidistante (i) y el peso molecular equivalente de polietileno obtenido de la curva de calibración de patrones estrechos para el punto (i) de la Ecuación 1.

$$M_n = \frac{\sum_i IR_i}{\sum_i \left(\frac{IR_i}{M_{\text{polietileno}_i}} \right)} \quad (\text{EC4})$$

$$M_w = \frac{\sum_i (IR_i * M_{\text{polietileno}_i})}{\sum_i IR_i} \quad (\text{EC5})$$

$$M_z = \frac{\sum_i (IR_i * M_{\text{polietileno}_i}^2)}{\sum_i (IR_i * M_{\text{polietileno}_i})} \quad (\text{EC6})$$

25 Para monitorear las desviaciones a lo largo del tiempo, se introdujo un marcador de caudal (decano) en cada muestra a través de una microbomba controlada con el sistema PolymerChar GPC-IR. Este marcador de caudal se usó para corregir linealmente el caudal de cada muestra mediante la alineación del pico de decano respectivo dentro de la muestra con el pico de decano dentro de la calibración de patrones estrechos. Cualquier cambio en el tiempo del pico del marcador de decano se supone que está relacionado con un cambio lineal tanto en el caudal como en la pendiente cromatográfica. Para facilitar la mayor precisión de una medición de VR del pico del marcador de flujo, se utiliza una rutina de ajuste de mínimos cuadrados para ajustar el pico del cromatograma de concentración del marcador de flujo a una ecuación cuadrática. Luego se usa la primera derivada de la ecuación cuadrática para resolver la verdadera posición del pico. Después de calibrar el sistema en función del pico del marcador de flujo, el caudal efectivo (como una medida de la pendiente de calibración) se calcula como la Ecuación 7. El procesamiento del pico del marcador de flujo se realizó a través del software PolymerChar GPCOne™.

$$Caudal_{efectivo} = Caudal_{nominal} \times \frac{MarcadorFlujo_{calibración}}{MarcadorFlujo_{observado}} \quad (EC7)$$

Método de activación de neutrones para metales

5 Se prepararon dos conjuntos de muestras duplicadas transfiriendo aproximadamente 3,5 gramos de los gránulos a viales de polietileno de 2 dracmas previamente limpiados. Se prepararon patrones para cada metal ensayado a partir de sus disoluciones patrón rastreables NIST (Certi. pure de SPEX) en viales de polietileno de 2 dracmas. Se diluyeron usando agua pura milli-Q a 6 ml y los viales se sellaron con calor. A continuación, se analizaron las muestras y los patrones para estos elementos, utilizando un reactor nuclear Mark I TRIGA. Las reacciones y condiciones experimentales utilizadas para estos elementos se resumen en la siguiente tabla. Las muestras se transfirieron a viales no irradiados antes de realizar la espectroscopia gamma. Las concentraciones elementales se calcularon utilizando el software CANBERRA y la técnica comparativa convencional. La Tabla 1 proporciona parámetros de medición para la determinación de metales.

Tabla 1: Reacciones y condiciones experimentales usadas para los elementos durante el NAA

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

Tabla 1 Continuación

Elementos	Tiempo de irradiación	Tiempo de espera	Tiempo de recuento	Energía Gamma, keV
Al	2 m	4 m	4,5 min	1778,5
Cl	2 m	4 m	4,5 min	1642,5, 2166,5
Cr	90 m	5 h	1,6 h	320
Hf	90 m	5 h	1,6 h	133,482
Mg	2 m	4 m	4,5 min	843,8, 1014
Mo	90 m	5 h	1,6 h	181,739,7, 141
Nb	2 m	4 m	4,5 min	871
Ta	90 m	5 h	1,6 h	1121,1222
Ti	2 m	4 m	4,5 min	320

W	90 m	5 h	1,6 h	135,481
V	2 m	4 m	4,5 min	1434
Zr	90 m	5 h	1,6 h	743,4

Espectroscopia Mecánica Dinámica (DMS)

5 Las resinas se moldearon por compresión en placas circulares de "3 mm de espesor x 2,54 cm (1 pulgada)" a 176,7°C (350°F), durante cinco minutos, bajo una presión de 10,34 MP (1500 psi), en aire. A continuación, se sacó la muestra de la prensa y se colocó sobre una encimera para que se enfriara.

10 Se realizó un barrido de frecuencia a temperatura constante utilizando un "Sistema de Expansión Reométrica Avanzada (ARES)" de TA Instruments equipado con placas paralelas de 25 mm (diámetro), bajo una purga de nitrógeno. La muestra se colocó en la placa y se dejó fundir durante cinco minutos a 190°C. A continuación, las placas se cerraron hasta un espacio de "2 mm", se recortó la muestra (se retiró la muestra adicional que se extendía más allá de la circunferencia de la placa de "25 mm de diámetro") y luego se inició el ensayo. El método tenía incorporado un retraso adicional de cinco minutos, para permitir el equilibrado de la temperatura. Los experimentos se realizaron a 190°C en un intervalo de frecuencia de 0,1 a 100 rad/s. La amplitud de la deformación fue constante al 10%. La viscosidad compleja η^* , $\tan(\delta)$ o tangente delta, la viscosidad a 0,1 rad/s (V0,1), la viscosidad a 100 rad/s (V100) y la razón de viscosidad (V0,1/V100) se calculan a partir de estos datos.

15 Método de fraccionamiento por elución de cristalización (CEF)

20 La tecnología de fraccionamiento por elución de cristalización (CEF) se lleva a cabo según Monrabal et al, Macromol. Symp. 257, 71-79 (2007). El instrumento CEF está equipado con un detector IR-4 o IR-5 (como el vendido comercialmente por PolymerChar, España) y un detector de dispersión de luz de dos ángulos modelo 2040 (como los vendidos comercialmente por Precision Detectors). Se instala una precolumna de 10 micrómetros de 50 mm x 4,6 mm (como la que vende comercialmente PolymerLabs) antes del detector IR-4 o IR-5 en el horno del detector. Se obtienen orto-diclorobenceno (ODCB, grado anhidro al 99%) y 2,5-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT) (tal como el disponible comercialmente de Sigma-Aldrich). También se obtiene gel de sílice 40 (tamaño de partícula de 0,2~0,5 mm) (como el disponible comercialmente de EMD Chemicals). El gel de sílice se seca en un horno de vacío a 160°C durante al menos dos horas antes de su uso. El ODCB se rocía con nitrógeno seco (N₂) durante una hora antes de su uso. El nitrógeno seco se obtiene haciendo pasar nitrógeno a < 0,64 MPa (90 psig) sobre CaCO₃ y tamices moleculares de 5Å. El ODCB se seca aún más añadiendo cinco gramos de sílice seca a dos litros de ODCB o bombeando a través de una columna o columnas llenas de sílice seca entre 0,1 ml/min y 1,0 ml/min. Se añaden ochocientos miligramos de BHT a dos litros de ODCB si no hay gas inerte como N₂ se utiliza para purgar el vial de muestra. En lo sucesivo, el ODCB seco con o sin BHT se denomina "ODCB-m". Se prepara una disolución de muestra, utilizando el tomamuestras automático, disolviendo una muestra de polímero en ODCB-m a 4 mg/ml con agitación a 160°C durante 2 horas. Se inyectan 300 µl de la disolución de muestra en la columna. El perfil de temperatura de CEF es: cristalización a 3°C/min de 110°C a 30°C, equilibrio térmico a 30°C durante 5 minutos (incluido el tiempo de elución de la fracción soluble establecido en 2 minutos) y elución a 3°C. C/min de 30°C a 140°C. El caudal durante la cristalización es de 0,052 ml/min. El caudal durante la elución es de 0,50 ml/min. Los datos de la señal IR-4 o IR-5 se recopilan en un punto de datos por segundo.

35 La columna CEF se rellena con perlas de vidrio a 125 µm ± 6% (como las disponibles comercialmente con lavado ácido de MO-SCI Specialty Products) con tubos de acero inoxidable de 0,32 cm (1/8 de pulgada) según el documento U.S. 8.372.931. El volumen de líquido interno de la columna CEF está entre 2,1 ml y 2,3 ml. La calibración de temperatura se realiza utilizando una mezcla de polietileno lineal 1475a de material de referencia patrón NIST (1,0 mg/ml) y eicosano (2 mg/ml) en ODCB-m. La calibración consiste en cuatro etapas: (1) calcular el volumen de retardo definido como la compensación de temperatura entre la temperatura máxima de elución medida de eicosano menos 30,00°C; (2) restar la compensación de temperatura de la temperatura de elución de los datos de temperatura sin procesar de CEF. Se observa que esta diferencia de temperatura es una función de las condiciones experimentales, tales como la temperatura de elución, el caudal de elución, etc.; (3) crear una línea de calibración lineal que transforme la temperatura de elución en un intervalo de 30,00°C y 140,00°C de modo que el polietileno lineal 1475a del NIST tenga una temperatura máxima de 101,00°C y el eicosano tenga una temperatura máxima de 30,00°C, (4) para la fracción soluble medida isotérmicamente a 30°C, la temperatura de elución se extrapola linealmente usando la tasa de calentamiento de elución de 3°C/min. Las temperaturas máximas de elución informadas se obtienen de modo que la curva de calibración del contenido de comonomero observada concuerde con las informadas previamente en la patente US 8.372.931.

50 Índice de amplitud de la distribución de comonomeros (CDBI)

El CDBI se define como el porcentaje en peso de las moléculas de polímero que tienen un contenido de comonomero dentro del 50 por ciento de la mediana del contenido molar total de comonomero (como se informa en el documento WO 93/03093). El CDBI de poliolefinas se puede calcular convenientemente a partir de los datos de distribución de

ramificación de cadena corta (SCBD) obtenidos de las tecnologías conocidas en la técnica, como, por ejemplo, el fraccionamiento por elución con aumento de temperatura ("TREF") como se describe, por ejemplo, por Wild, et al., *Journal of Polymer Science*, Poly. Phys. Ed., Vol. 20, 441 (1982); L. D. Cady, "The Role of Comonomer Type and Distribution in LLDPE Product Performance", *Conferencia técnica regional de la SPE*, Quaker Square Hilton, Akron, OH, 107-119 (1 y 2 de octubre de 1985); o en la Patente de EE.UU. N.º 4.798.081 (Hazlitt, et al.) y la Patente de EE.UU. N.º 5.008.204 (Stehling).

En la presente memoria, el CDBI se calcula según las siguientes etapas, midiendo la SCBD (distribución de ramificación de cadena corta) por CEF (fraccionamiento de elución de cristalización):

(A) Obtener una fracción de peso a cada temperatura (T) ($wT(T)$) de 20,0°C a 119,0°C con un incremento de temperatura de 0,200°C a partir de CEF según la ecuación $\int_{20,0}^{119,9} wT(T)dT = 1,00$.

(B) Calcular la mediana de la temperatura (T_{mediana}) que tiene una fracción de peso acumulada de 0,500 (50%) incluida la fracción soluble. La fracción de peso acumulada para todo el intervalo de temperatura de elución (generalmente entre 20,0 y 120,0°C) se normaliza como 1,00.

(C) Calcular la mediana del contenido de comonomero total correspondiente en % molar (C_{mediana}) a la mediana de la temperatura (T_{mediana}) utilizando la calibración del contenido de comonomero frente a la temperatura de elución.

(D) Construir una curva de calibración del contenido de comonomero utilizando una serie de materiales de referencia (copolímeros de etileno-octeno) con una cantidad conocida de contenido de comonomero, es decir, once materiales de referencia con una distribución de comonomero estrecha (distribución de comonomero monomodal en CEF de 35,0 a 119,0°C) con un M_w promedio en peso (mediante GPC convencional) de 35 000 a 115 000 (medido mediante GPC convencional) con un contenido de comonomero que varía entre 0,0% en moles y 7,0% en moles, que se analizan con CEF en las mismas condiciones experimentales especificadas en las secciones experimentales de CEF. El contenido de comonomero de los materiales de referencia se determina mediante análisis de RMN de ^{13}C según las técnicas descritas, por ejemplo, en la Patente de EE.UU. N.º 5.292.845 (Kawasaki, et al.) y por J. C. Randall en *Rev. Macromol. química Phys.*, C29, 201-317.

(E) Construir la calibración del contenido de comonomero utilizando la temperatura de pico (T_p) de cada material de referencia y su contenido de comonomero; La calibración de la calibración del contenido de comonomero frente a la temperatura de elución se muestra a continuación, en donde: R^2 es la constante de correlación; T (°C) es la temperatura de elución de SCBD medida por CEF.

$$\ln(1 - \text{contenido de comonomero}) = -\frac{207,26}{273,12 + T} + 0,5533$$

$R^2 = 0,997$

(F) Calcular CDBI como el porcentaje de peso total con un contenido de comonomero que varía de $0,5 \cdot C_{\text{mediana}}$ a $1,5 \cdot C_{\text{mediana}}$. Si la densidad del polímero es superior a 0,94, CDBI se define como 100% (véase el documento WO1993003093 A1).

Estiramiento definitivo

El estiramiento definitivo se ensayó en un sistema de ensayo de película Highligh, de Highlight Industries. El rollo de película se coloca en la sección de desbobinado de la máquina y la película se hace pasar a través de un conjunto de rodillos. A continuación, la película se desenrolla con fuerza creciente hasta que alcanza su punto de estiramiento final. Las celdas de carga miden la cantidad de fuerza aplicada y se realiza un cálculo para determinar la cantidad de estiramiento presente en la película, medida en porcentaje.

Perforación en palé (OPP)

Este ensayo utiliza un método de escalera de Bruceton para determinar la fuerza máxima de carga a la que se puede hacer pasar la película sobre una sonda de ensayo durante tres vueltas sin fallas. La sonda de ensayo se inserta en el soporte de ensayo a la distancia de proyección deseada. La película se coloca de manera que la sonda de ensayo esté alineada con el centro de la película. La película se une al banco de ensayos y se pone en marcha la envolvente. Una vez que la envolvente alcanza el 250% de estiramiento previo, se permite que la película pase sobre la sonda durante un máximo de tres vueltas. Cualquier rotura de la película durante cualquiera de las envolturas se considera una falla en la configuración de la fuerza para cargar. Según el rendimiento de la película en el ajuste de carga (es decir, pasó o falló), la fuerza de carga se ajusta al alza o a la baja, y el ensayo se repite en el nuevo ajuste de carga. Esto continúa hasta que se encuentra la fuerza máxima a la que no ocurren fallas. La Tabla 2 proporciona el equipo y la configuración utilizados en este método.

Tabla 2

Equipo	Envolvedora de ensayo de película Lantech SHC
Pre-estiramiento	250%
Velocidad de la plataforma giratoria	9 rpm
Fuerza de carga (F2)	Variable
Tipo de sonda	varilla roma de 10,2 cm x 10,2 cm (4" x 4")
Distancia de proyección de la sonda	30,5 cm (12 pulg)

Desgarro en palé (OPT)

5 Este ensayo utiliza un método de escalera de Bruceton para determinar la fuerza máxima de carga a la que se puede hacer pasar la película sobre una sonda de ensayo fijada con una cuchilla para iniciar una perforación. La sonda de ensayo se inserta en el soporte de ensayo a la distancia de proyección deseada. La película se coloca de manera que la sonda de ensayo esté alineada con el centro de la película. La película se une al banco de ensayos y se pone en marcha la envolvedora. Una vez que la envolvedora alcanza el 250% de estiramiento previo, se permite que la película pase sobre la sonda, probándose para este ensayo una sola capa de película. La tensión de la película (fuerza F2) se incrementa desde un valor bajo inicial de ~3,18 kg (~7 libras) en incrementos de 0,23 kg (0,5 libras) hasta que la película se rasga completamente en la dirección de cruce (CD) o transversal (TD). Se registra un valor de desgarro en el palé como la fuerza F2 más alta que da como resultado que la perforación inicial no se propague por toda la anchura de la película y provoque su falla. La Tabla 3 proporciona el equipo y la configuración utilizados en este método.

Tabla 3

Equipo	Envolvedora de ensayo de película Lantech SHC
Pre-estiramiento	250%
Velocidad de la plataforma giratoria	9 rpm
Fuerza de carga (F2)	Variable
Tipo de sonda	varilla roma de 10,2 cm x 10,2 cm (4" x 4") fijada con una hoja de afeitar
Distancia de proyección de la sonda	12,7 cm (5 pulg)

15

Carga en palé (OPL)

20 Este ensayo utiliza el sistema de ensayo de fuerza de película portátil de Highligh. Esta herramienta utiliza una serie de celdas de carga portátiles que se pueden usar en tándem o individualmente para comprender la capacidad de las películas para controlar la carga midiendo la fuerza de compresión aplicada al palé. Para este ensayo, se fija una sola celda de carga a la envolvedora de estiramiento. La envolvedora se ajusta al 250% de estiramiento previo. La tensión de la película (F2) se incrementa hasta que la película se rompe, luego se ajusta a la baja en 0,45 kg (1 lb). A esta F2, la película se aplica alrededor de la celda de carga de fuerza de película portátil de Highligh para un total de tres vueltas. Después de la tercera vuelta, la película se corta del carro de estiramiento y luego un sistema de recopilación de datos integrado, suministrado por Highligh, mide la fuerza aplicada a la celda de carga. Se captura un valor inicial o carga máxima (T0), luego el ensayo continúa durante un intervalo seleccionado y se recopila un punto de datos de carga final. Para este ensayo se utiliza el tiempo de carga final de 30 minutos (T30). La Tabla 4 proporciona el equipo y la configuración utilizados en este método.

25

Tabla 4

Equipo	Envolvedora de ensayo de película Lantech SHC
Pre-estiramiento	250%
Velocidad de la plataforma giratoria	17 rpm
Fuerza de carga (F2)	Variable

ES 2 927 634 T3

Célula de carga	Sistema de fuerza de película portátil de Highlight
Tiempo de ensayo	30 min

Fuerza de Estiramiento (SF) y Fuerza de Desbobinado (UF)

5 Tanto la fuerza de estiramiento como la fuerza de desbobinado se miden utilizando el soporte de ensayo de película estirable Highlight de Highlight Industries. El ensayo de calidad se selecciona en el menú de métodos de ensayo. La película se estira hasta un nivel predeterminado de estiramiento previo y, para este ensayo, se usa el 200%. Se introduce una longitud de película para ensayar, y para este ensayo, se ensayaron 60,96 m (200 pies) de película. El banco de ensayos Highlight estiró la película al 200% y se permitió que la película alcanzara un estado estable. Una vez que la película alcanza un estiramiento constante del 200%, comienza la recopilación de datos. Los datos de la película se recopilan de una serie de celdas de carga en el banco de ensayos Highlight sobre los 60,96 m (200 pies) de película. La primera celda de carga del sistema mide la fuerza requerida para sacar la película del rollo de película, esta medida se denomina "fuerza de desbobinado". La siguiente celda de carga está situada entre los dos rodillos que aplican el preestiramiento objetivo a la película. Esta celda de carga mide la fuerza necesaria para estirar la película hasta el nivel objetivo. Esta medida se llama "fuerza de estiramiento". Al final del metraje ensayado, se genera un gráfico y se informan los valores promedio de la fuerza de desbobinado, la fuerza de estiramiento y otras medidas, así como las desviaciones típicas para cada medida recopilada durante la longitud de película ensayada. Los valores promedio se reportan como Fuerza de Estiramiento y Fuerza de Desbobinado al 200% de estiramiento.

EJEMPLOS

Las resinas utilizadas en las películas fundidas multicapa se muestran en las Tablas 5A - 5D.

Tabla 5A: Propiedades de la resina

Resina	Descripción	Densidad (g/cc)	MI, I ₂ (g/10 min)	I ₁₀ /I ₂
EXCEED™ 7518	Copolímero de metaloceno etileno-hexeno	0,918	7,5	6,2
DOWLEX™ 2035	LLDPE	0,919	6,0	7,2
ELITE™ 5811G	polímero de polietileno	0,919	8,0	8,4
DOWLEX™ GM 8480F	LLDPE	0,917	3,0	6,9
Resina 1	composición de polietileno	0,916	5,2	6,6
Resina 2	composición de polietileno	0,917	6,6	6,5
Resina 3	composición de polietileno	0,915	5,3	6,6
Resina 4	composición de polietileno	0,915	6,4	6,7
Resina 5	composición de polietileno	0,915	4	7,0
VERSIFY™ 3401	elastómero basado en propileno	0,895	8,0	NM*
ELITE™ 5230G	polímero de polietileno	0,916	4,0	7,0

* NM = no medido

20

Tabla 5B: Propiedades de la resina

Resina	Mn GPC (g/mol)	Mw GPC (g/mol)	Mz GPC (g/mol)	Mw/Mn	CDBI (%)
EXCEED™ 7518	24,270	60,920	112,060	2.51	69.4
DOWLEX™ 2035	18,210	66,284	183,183	3.64	48.5
ELITE™ 5811	18,670	84,080	324,530	4.50	40.9

ES 2 927 634 T3

DOWLEX™ GM8480F	26,414	88,374	247,696	3.35	50.2
Resina 1	24,613	73,690	181,922	2.99	53.0
Resina 2	22,572	68,869	164,718	3.05	52.6
Resina 3	23,025	73,627	185,709	3.20	50.7
Resina 4	22,128	69,782	173,572	3.15	48.2
Resina 5	23,048	80,504	223,245	3.49	51
VERSIFY™ 3401	NM*	NM*	NM*	NM*	NM*
DOWLEX™ 5230	NM*	NM*	NM*	NM*	NM*

* NM = no medido

Tabla 5C: Propiedades de la resina

	Viscosidad (Pa-s) a 190°C				Razón de viscosidad (V100/V0,1)	Tan Delta 0,1 rad/s
	0,1 rad/s	1 rad/s	10 rad/s	100 rad/s		
EXCEED™ 7518	855	854	821	624	1.37	179.73
DOWLEX™ 2035	1,318	1,243	1,005	591	2.23	41.16
ELITE™ 5811	1,484	1,197	766	387	3.83	10.18
DOWLEX™ GM8480F	2,606	2,411	1,875	1,004	2.59	31.16
Resina 1	1,488	1,446	1,227	754	1.97	60.2
Resina 2	1,195	1,171	1,017	653	1.83	81.1
Resina 3	1,556	1,500	1,251	745	2.09	64.73
Resina 4	1,219	1,188	1,014	634	1.92	69.13
Resina 5	2,113	1,949	1,490	826	2.56	25.64
VERSIFY™ 3401	--	--	--	--	--	--
DOWLEX™ 5230	--	--	--	--	--	--

* NM = no medido

Tabla 5D: Propiedades de la resina

	Al, ppm	Mg, ppm	Ti, ppm	V, ppm	Hf, ppb	Zr, ppb	Cl, ppm
Resina 1	52	105	1,1	2,3	ND* a 10	1,100	73
Resina 2	53	107	0,85	2,1	ND* a 10	1,100	68
Resina 3	50	96	0,49	0,65	ND* a 10	530	26
Resina 4	50	100	0,39	0,63	ND* a 10	420	26

* ND = no detectable a 10 ppb.

5 Resinas 1-5

Las resinas 1-5 se preparan como sigue: se prepara un catalizador multimetálico (Catalizador 1). El Catalizador 1 se

usa luego para preparar las resinas 1-5 en una polimerización en disolución.

Preparación del catalizador 1

5 A aproximadamente 109 kg de una suspensión de $MgCl_2$ 0,20 M se le añadieron 7,76 kg de disolución de EADC (15% en peso en heptanos), seguido de agitación durante 8 horas. Una mezcla de $TiCl_4/VOCl_3$ (85 ml y 146 ml, respectivamente) seguido de una disolución de $Zr(TMHD)_4$ (0,320 kg de una disolución 0,30 M en Isopar E). Estas dos adiciones se realizaron secuencialmente con una diferencia de 1 hora. La premezcla de catalizador resultante se envejeció con agitación durante 8 h más antes de su uso.

Producción de las Resinas 1-4

10 Todas las materias primas (monómero y comonómero) y el disolvente del proceso (un disolvente isoparafínico de alta pureza con intervalo de ebullición estrecho, Isopar-E) se purifican con tamices moleculares antes de introducirlos en el entorno de reacción. El hidrógeno se suministra presurizado como una calidad de alta pureza y no se purifica adicionalmente. La corriente de alimentación de monómero del reactor se presuriza a través de un compresor mecánico a una presión de reacción superior. La alimentación de disolvente y comonómero se presuriza mediante una bomba a una presión superior a la de la reacción. Los componentes individuales del catalizador se diluyen
15 manualmente por lotes con disolvente purificado y se presionan a una presión superior a la de la reacción. Todos los flujos de alimentación de reacción se miden con medidores de flujo másico y se controlan de forma independiente con sistemas de control de válvulas automatizados por ordenador.

20 Se utiliza un sistema de un solo reactor. El reactor de polimerización en disolución continua consiste en un reactor de bucle circulante, isotérmico, no adiabático, lleno de líquido, que imita un reactor de tanque de agitación continua (CSTR) con eliminación de calor. Es posible el control independiente de todas las alimentaciones frescas de disolventes, monómeros, comonómeros, hidrógeno y componentes de catalizadores. La corriente de alimentación fresca total al reactor (disolvente, monómero, comonómero e hidrógeno) se controla por temperatura para mantener una única fase de disolución al hacer pasar la corriente de alimentación a través de un intercambiador de calor. La alimentación fresca total al reactor de polimerización se inyecta en el reactor en dos lugares con volúmenes de reactor
25 aproximadamente iguales entre cada lugar de inyección. La alimentación fresca se controla con cada inyector recibiendo la mitad del flujo másico total de alimentación fresca. Los componentes del catalizador se inyectan en el reactor de polimerización a través de agujas de inyección. La alimentación del componente del catalizador primario está controlada por ordenador para mantener la conversión del monómero del reactor en los objetivos especificados. El componente de cocatalizador se alimenta sobre la base de relaciones molares especificadas calculadas al
30 componente de catalizador primario. Inmediatamente después de cada ubicación de inyección de alimentación al reactor, las corrientes de alimentación se mezclan con el contenido del reactor de polimerización circulante con elementos de mezcla estáticos. El contenido del reactor circula continuamente a través de intercambiadores de calor responsables de eliminar gran parte del calor de reacción y con la temperatura del lado del refrigerante responsable de mantener un entorno de reacción isotérmico a la temperatura especificada. La circulación alrededor del circuito del
35 reactor es proporcionada por una bomba.

40 El efluente del reactor entra en una zona donde se desactiva con la adición y reacción con un reactivo adecuado (agua) y también se le añade un componente de neutralización de ácido (estearato de calcio). En esta misma ubicación de salida del reactor, se añaden otros aditivos para la estabilización del polímero (los antioxidantes típicos adecuados para la estabilización durante la extrusión y la fabricación pueden incluir IRGANOX™ 1067, IRGAFOS™ 168 e IRGANOX™ 1010).

45 Después de la desactivación del catalizador y la adición de aditivos, el efluente del reactor se introduce en un sistema de desvolatilización donde el polímero se elimina de la corriente sin polímeros. El polímero fundido aislado se granula y se recoge. La corriente sin polímeros pasa a través de varios equipos que separan la mayor parte del etileno que se elimina del sistema. La mayor parte del disolvente y del comonómero que no ha reaccionado se recicla de nuevo al reactor después de pasar por un sistema de purificación. Se purga del proceso una pequeña cantidad de disolvente y comonómero. Los datos se presentan de manera que se tenga en cuenta la complejidad del sistema de reciclaje de disolventes y el sistema de reacción se pueda tratar de forma más sencilla como un diagrama de flujo único. Las condiciones del proceso para las Resinas 1-2 se muestran en la Tabla 6A, para las Resinas 3-4 en la Tabla 6B y para la Resina 5 en la Tabla 7.

50 Tabla 6A - Condiciones de proceso para las Resinas 1 y 2.

		Resina 1	Resina 2
Configuración del reactor	Tipo	Único	Único
Tipo de comonómero	Tipo	1-hexeno	1-hexeno
Razón de flujo másico de disolvente/etileno de alimentación al reactor	g/g	3,4	3,4

Razón de flujo másico de comonomero/etileno de alimentación al reactor	g/g	0,59	0,58
Razón de flujo másico de hidrógeno/etileno de alimentación al reactor	g/g	1,43E-04	1,63E-04
Temperatura del reactor	°C	192	192
Presión del reactor	barg	50,0	50,0
Conversión de etileno del reactor	%	92,4	92,4
Tipo de catalizador del reactor	Tipo	Catalizador 1	Catalizador 1
Tipo de cocatalizador 1 del reactor	Tipo	Trietilaluminio	Trietilaluminio
Razón molar de cocatalizador 1 a catalizador del reactor (razón Al a Ti)	mol/mol	11,0	11,0
Tiempo de residencia en el reactor	min	5,3	5,3

Tabla 6B - Condiciones de proceso para las Resinas 3 y 4.

		Resina 3	Resina 4
Configuración del reactor	Tipo	Único	Único
tipo de comonomero	Tipo	1-octeno	1-octeno
Razón de flujo másico de disolvente de alimentación al reactor/etileno	g/g	1,5	1,4
Razón de flujo másico de comonomero/etileno de alimentación al reactor	g/g	0,761	0,818
Razón de flujo másico de hidrógeno/etileno de alimentación al reactor	g/g	1,7E-04	1,9E-04
Temperatura del reactor	°C	192	192
Presión del reactor	barg	50	50
Conversión de etileno del reactor	%	92,4	92,2
Tipo de catalizador del reactor	Tipo	Catalizador 1	Catalizador 1
Reactor Co-Catalizador 1 Tipo	Tipo	Trietilaluminio	Trietilaluminio
Razón molar de cocatalizador 1 a catalizador del reactor (razón Al a Ti)	mol/mol	12,0	12,0
Tiempo de residencia en el reactor	min	8,7	8,9

Resina 5

- 5 Se prepara un copolímero heterogéneamente ramificado de etileno/ α -olefina utilizando un sistema catalítico multiconstituyente, como se ha descrito anteriormente, adecuado para (co)polimerizar etileno y uno o más comonomeros de α -olefina, p. ej., 1-octeno o 1-hexeno, en un reactor de tanque adiabático de agitación continua, CSTR, en condiciones de polimerización en fase de disolución. Más específicamente, para este ejemplo, el reactor consiste en dos reactores adiabáticos unidos entre sí en serie, que funcionan en condiciones de polimerización en fase de disolución. Todas las corrientes de alimentación se introducen en el primer reactor, que es un CSTR adiabático agitado mecánicamente. El efluente del primer reactor se alimenta al segundo reactor, que es idéntico al primero excepto que no se agita mecánicamente y el segundo reactor no acepta otras alimentaciones que no sean el efluente del primer reactor.

- 15 Las corrientes de alimentación al reactor del disolvente, p. ej., Isopar E, monómero de etileno y comonomero de 1-octeno o 1-hexeno se purifican utilizando tamices moleculares antes de la introducción en el entorno de reacción. El disolvente, el monómero de etileno y el comonomero de 1-octeno o 1-hexeno se combinan en una única corriente de alimentación antes de la introducción en el entorno de reacción y se controlan por temperatura. El hidrógeno también

se añade a la corriente de alimentación única combinada antes de la introducción en el entorno de reacción.

5 El sistema de catalizador se alimenta al entorno de reacción por separado de la corriente de alimentación única. La premezcla de catalizador (Catalizador 1) se combina en línea con el reactor con una corriente diluida de trietilaluminio, TEA. El flujo de TEA se controla para lograr una razón molar específica de Al a Ti con la premezcla de catalizador. La premezcla de catalizador tiene un flujo controlado para controlar la extensión de la reacción en el entorno de reacción. Los objetivos específicos están contenidos en la Tabla de datos 7.

10 La temperatura del primer reactor y la conversión global de etileno se controlan ajustando el flujo de premezcla de catalizador y el flujo total de disolvente introducido en el entorno de reacción. El índice de fusión del polímero global se controla ajustando la alimentación de hidrógeno al entorno de reacción. La densidad del polímero global se controla ajustando la alimentación de comonomero al entorno de reacción. Los valores para los parámetros de control están contenidos en la Tabla de datos 5.

15 Después de dejar el entorno de reacción, la reacción se detiene mediante la adición y reacción del catalizador activo con un fluido especialmente diseñado para ese propósito, normalmente agua. El polímero se separa del disolvente y cualquier monómero, comonomero(s) e hidrógeno que no hayan reaccionado; la masa fundida de polímero aislada entonces se granula y envasa. La corriente separada que contiene disolvente, monómero, comonomero(s) e hidrógeno se recicla después de la eliminación de una corriente de purga.

Tabla 7: - Condiciones de Proceso para la Resina 5.

<u>Descripción</u>	<u>Unidades</u>	<u>Valor</u>
Producto	Nombre	Resina 5
Alimentación del reactor (flujo másico de disolvente/flujo másico de etileno)	g/g	5,35
Alimentación del reactor (flujo másico de comonomero/flujo másico de etileno)	g/g	0,61
Alimentación del reactor (flujo másico de hidrógeno fresco/flujo másico de etileno)	g/g	4,86E-05
Temperatura de alimentación al reactor	°C	15,0
Temperatura del reactor 1	°C	185,0
Temperatura del reactor 2	°C	207,3
Conversión total de etileno	% en peso	92,5
Razón molar Al:Ti	mol/mol	13,0
Comonomero	Tipo	1-Hexeno

Películas fundidas multicapa

20 Las películas fundidas multicapa se prepararon como se describe a continuación en la Tabla 8 de la siguiente manera: Todas las películas producidas en este estudio se fabricaron en una línea de película fundida por coextrusión Egan Davis Standard de 5 capas. La línea de fundición consiste en tres extrusoras Egan Davis Standard MAC de 6,35 cm (2-1/2") y dos de 5,08 cm (2") con L/D de 30:1, que se enfrían con aire. Todas las extrusoras tienen husillos tipo DSB (Davis Standard Barrier) de trabajo moderado. Un microprocesador supervisa y controla las operaciones. El proceso de extrusión es monitoreado por transductores de presión ubicados antes y después de la placa rompedora, así como por cuatro zonas de calentamiento en cada cilindro, una en el adaptador y el bloque y dos zonas en el troquel. El microprocesador también realiza un seguimiento de las RPM (revoluciones por minuto) de la extrusora, %FLA (amperios a plena carga), HP (caballos de fuerza), ritmo, velocidad de la línea, % de extracción, temperaturas de los rodillos enfriadores primario y secundario, desviación del calibre, proporción de capas, ritmo/RPM y temperatura de fusión para cada extrusora.

35 Las especificaciones del equipo incluyen un bloque de alimentación de doble plano Cloeren de 5 capas y un troquel Cloeren Epoch III autogage 5.1 de 0,91 m (36"). El rodillo enfriador primario tiene un acabado mate y un diámetro exterior de 1,02 m (40") (diámetro exterior) x 1,02 m (40") de longitud con un acabado superficial de 30-40 RMS (raíz cuadrática media) para mejorar las características de desprendimiento. El rodillo enfriador secundario tiene un D.E. de 0,51 m (20") x 1,02 m (40") de longitud con una superficie de 2-4 RMS para mejorar el seguimiento de la banda. Tanto el rodillo enfriador primario como el secundario tienen agua fría circulando a través de ellos para brindar enfriamiento. Hay un sensor de calibre de rayos X de Scantech para medir el espesor y el control automático del calibre si es necesario. El ritmo se mide con cinco tolvas de pesaje Barron con celdas de carga en cada tolva para el control gravimétrico. Las muestras se terminan en la bobinadora Horizon de torreta única de dos posiciones en una

ES 2 927 634 T3

bobinadora de 7,62 cm (3") de D.I. núcleos con cambio de rollo automático de bobinado central y estación cortadora. El ritmo máximo de producción de la línea es de 0,27 ton/h (600 libras por hora) y la velocidad máxima de la línea es de 21,95 km/h (1200 pies por minuto). La Tabla 8 muestra las formulaciones de película fundida multicapa producidas.

Tabla 8: Formulaciones de película fundida multicapa

	Capa adhesiva 10% estructura global de la película	Capa central 80% estructura global de la película	Capa desprendible 10% estructura global de la película
Película 1 comparativa	95% en peso EXCEED™ 7518+ 5% en peso VERSIFY™ 3401	100% en peso DOWLEX™ 5230	100% en peso EXCEED™ 7518
Película 2 comparativa	95% en peso DOWLEX™ 2035 + 5% en peso VERSIFY™ 3401	100% en peso DOWLEX™ 5230	100% en peso DOWLEX™ 2035
Película 3 comparativa	95% en peso ELITE™ 5811 + 5% en peso VERSIFY™ 3401	100% en peso DOWLEX™ 5230	100% en peso ELITE™ 5811
Película 4 comparativa	95% en peso DOWLEX™ GM 8480F + 5% en peso VERSIFY™ 3401	100% en peso DOWLEX™ 5230	100% en peso DOWLEX™ GM8480F
Película 5 comparativa	95% en peso Resina 5 + 5% en peso VERSIFY™ 3401	100% en peso DOWLEX™ 5230	100% en peso Resina 5
Película 6 inventiva	95% en peso Resina 1 + 5% en peso VERSIFY™ 3401	100% en peso DOWLEX™ 5230	100% en peso Resina 1
Película 7 inventiva	95% en peso Resina 2 + 5% en peso VERSIFY™ 3401	100% en peso DOWLEX™ 5230	100% en peso Resina 2
Película 8 inventiva	95% en peso Resina 3 + 5% en peso VERSIFY™ 3401	100% en peso DOWLEX™ 5230	100% en peso Resina 3
Película 9 inventiva	95% en peso Resina 4 + 5% en peso VERSIFY™ 3401	100% en peso DOWLEX™ 5230	100% en peso Resina 4

5

Tabla 9: Datos de la película

	Estiramiento final (%)	Fuerza de estiramiento al 200% N (lbs)	Fuerza de desbobinado al 200% N (lbs)	Perforación en palé N (lbs)	Desgarro en palé N (lbs)	Carga en palé a T0 N (lbs)	Carga en palé a T30 min, N (lbs)
Película 1 comparativa	344	165,0 (37,1)	39,1 (8,8)	40,0 (9,0)	34,3 (7,7)	144,1 (32,4)	125,0 (28,1)
Película 2 comparativa	370	161,5 (36,3)	45,4 (10,2)	35,6 (8,0)	33,4 (7,5)	155,7 (35,0)	121,0 (27,2)
Película 3 comparativa	387	182,4 (41,0)	29,4 (6,6)	35,6 (8,0)	26,7 (6,0)	133,0 (29,9)	98,8 (22,2)

Película 4 comparativa	295	169,0 (38,0)	44,5 (10,0)	35,6 (8,0)	38,7 (8,7)	158,8 (35,7)	126,8 (28,5)
Película 5 comparativa	336	164,6 (37,0)	48,9 (11,0)	40,0 (9,0)	37,8 (8,5)	157,0 (35,3)	125,9 (28,3)
Película 6 inventiva	347	157,9 (35,5)	47,6 (10,7)	44,5 (10,0)	37,8 (8,5)	157,9 (35,5)	122,8 (27,6)
Película 7 inventiva	369	157,5 (35,4)	44,9 (10,1)	43,6 (9,8)	33,4 (7,5)	161,5 (36,3)	121,9 (27,4)
Película 8 inventiva	355	155,7 (35,0)	48,5 (10,9)	43,1 (9,7)	32,0 (7,2)	150,8 (33,9)	116,5 (26,2)
Película 9 inventiva	360	153,9 (34,6)	50,3 (11,3)	45,4 (10,2)	33,4 (7,5)	156,1 (35,1)	117,0 (26,3)

5 Como se muestra en la Tabla 9, las películas inventivas exhiben una mejor combinación general de propiedades deseables de la película, observándose una mejora, por ejemplo, en la perforación en palé, mientras que otras propiedades de la película, por ejemplo, el estiramiento final, no se ven afectadas negativamente. Además, las películas inventivas usan resinas en las capas adhesivas y desprendibles que muestran mejores propiedades de flujo, como se muestra en la Tabla 5C, tal como, por ejemplo, para troqueles más grandes.

10 Las dimensiones y valores descritos en la presente memoria no deben entenderse estrictamente limitados a los valores numéricos exactos enumerados. En cambio, a menos que se especifique lo contrario, se pretende que cada dimensión signifique tanto el valor mencionado como un intervalo funcionalmente equivalente alrededor de ese valor. Por ejemplo, una dimensión descrita como "40 mm" pretende significar "aproximadamente 40 mm".

REIVINDICACIONES

1. Una película fundida multicapa que tiene una capa adhesiva y una capa desprendible, en donde:

la capa adhesiva comprende:

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

(a) un índice de fusión, I_2 , de más de 5,0 a 12,0 g/10 min;

(b) una densidad de 0,905 a 0,920 g/cc;

(c) un índice de fluidez, I_{10}/I_2 , de 6,0 a 7,6; y

(d) una distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) de 2,6 a 3,5 y

(ii) un polímero seleccionado de elastómero de etileno/alfa-olefina, elastómero basado en propileno o combinaciones de los mismos; y

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

(a) un índice de fusión, I_2 , de más de 5,0 a 12,0 g/10 min;

(b) una densidad de 0,905 a 0,920 g/cc;

(c) un índice de fluidez, I_{10}/I_2 , de 6,0 a 7,6; y

(d) una distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) de 2,6 a 4,0;

en donde la película fundida multicapa comprende una o más capas centrales situadas entre la capa adhesiva y la capa desprendible;

en donde la primera y la segunda composiciones de polietileno se forman en presencia de una composición de catalizador que comprende un procatalizador multimetálico mediante polimerización en disolución;

en donde el índice de fusión se mide según la norma ASTM D1238-13; y

en donde la densidad se mide según la norma ASTM D792.

2. La película fundida multicapa de la reivindicación 1, en donde la capa desprendible comprende además un polietileno de baja densidad que tiene una densidad de 0,910 a 0,930 g/cc y un índice de fusión de 0,5 a 4,0 g/10 min.

3. La película fundida multicapa de las reivindicaciones 1-2, en donde la primera composición de polietileno y la segunda composición de polietileno tienen un índice de amplitud de la distribución de la composición, CDBI, del 40% al 60%.

4. La película fundida multicapa de las reivindicaciones 1-3, en donde la primera composición de polietileno y la segunda composición de polietileno tienen una viscosidad a 0,1 rad/s y 190°C de 1.000 Pa·s a 2.000 Pa·s.

5. La película fundida multicapa de las reivindicaciones 1-4, en donde la primera composición de polietileno y la segunda composición de polietileno tienen una razón de viscosidad ($V_{0,1}/V_{100}$) de 1,5 a 2,2, donde $V_{0,1}$ es la viscosidad a 0,1 rad/s y 190°C, y V_{100} es la viscosidad a 100 rad/s y 190°C.

6. La película fundida multicapa de las reivindicaciones 1-5, en donde la capa adhesiva comprende de 50% en peso a 99% en peso de la primera composición de polietileno.

7. La película fundida multicapa de las reivindicaciones 1-6, en donde la capa desprendible comprende de 60% en peso a 100% en peso de la segunda composición de polietileno.