

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 871 122**

51 Int. Cl.:

B32B 7/02 (2009.01)

B32B 27/08 (2006.01)

B32B 27/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.04.2018 PCT/US2018/028827**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.11.2018 WO18200366**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.04.2018 E 18723265 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.03.2021 EP 3615327**

54 Título: **Estructuras multicapa, procesos para fabricar estructuras multicapa y artículos afines**

30 Prioridad:

24.04.2017 WO PCT/CN2017/081590

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

28.10.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WANG, GANG;
XU, JINGYI;
PAN, JIANPING y
YUN, XIAOBING**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 871 122 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

Estructuras multicapa, procesos para fabricar estructuras multicapa y artículos afines

Campo

5 La presente invención se refiere a estructuras multicapa, a artículos que comprenden tales estructuras multicapa y a procesos para fabricar estructuras multicapa.

Introducción

10 Algunos envases, tales como los envases para alimentos, están diseñados para proteger el contenido del entorno externo y facilitar una mayor vida útil. Estos envases se construyen a menudo usando películas barrera con bajas velocidades de transmisión de oxígeno (OTR, por sus siglas en inglés) y bajas velocidades de transmisión de vapor de agua (WVTR, por sus siglas en inglés). Sin embargo, en el equilibrio de las propiedades barrera, también se tiene en cuenta la integridad del envase para, por ejemplo, evitar fugas.

15 Para hacer películas barrera, un enfoque típico es colocar una capa de metal sobre películas de sustrato polimérico mediante un proceso de metalización al vacío. Se puede usar un revestimiento delgado de metal, a menudo aluminio, para proporcionar propiedades barrera a las películas poliméricas que pueden por sí solas carecer de resistencia a la permeación de vapores y/o gases. Para fabricar dicha película de sustrato y obtener un producto metalizado de alta calidad, el sustrato debe tener alta rigidez, estabilidad dimensional bajo tensión y una superficie lisa para una producción estable y una apariencia brillante. Sustratos metalizados típicos incluyen polipropileno (PP), polipropileno orientado biaxialmente (BOPP, por sus siglas en inglés) y poli(tereftalato de etileno) (PET, por sus siglas en inglés). Las películas de polietileno no se usan ampliamente como sustratos para la metalización debido a su inferior estabilidad dimensional bajo tensión, especialmente en los procesos de metalización al vacío de alta velocidad. Además, las superficies metalizadas menos brillantes de las películas de polietileno influyen negativamente en el aspecto visual del envase. Sin embargo, incluso con películas de PET metalizado al vacío (VMPET, por sus siglas en inglés) y películas de PP metalizado al vacío (VMPP, por sus siglas en inglés), todavía existen problemas. Por ejemplo, una VMPET no se puede sellar a temperaturas deseables y, por lo tanto, se debe laminar a una capa sellante adicional lo que requiere etapas de producción adicionales y conlleva un costo más alto. Si bien una VMPP es una mejor opción que una VMPET, su temperatura inicial de termosellado relativamente alta (HSIT, por sus siglas en inglés) limita la velocidad de envasado. El Documento de Patente de Número WO0040407 describe una película multicapa orientada biaxialmente.

20 Sigue existiendo la necesidad de nuevos enfoques para estructuras multicapa que proporcionen propiedades barrera, integridad deseable del envase y condiciones de sellado favorables.

Resumen

25 La presente invención proporciona películas multicapa que pueden proporcionar una buena sinergia de propiedades barrera y propiedades mecánicas. Por ejemplo, en algunas realizaciones, las estructuras multicapa de la presente invención pueden proporcionar una buena barrera al oxígeno y/o al vapor de agua mientras exhiben rigidez, tenacidad y/o propiedades ópticas deseables. Las estructuras multicapa de la presente invención, en algunas realizaciones, también pueden exhibir un rendimiento de sellado a baja temperatura que puede eliminar las ventajas sobre los laminados de polietileno/VMPET existentes y/o sobre las películas de VMPP sellables a alta temperatura.

30 En un aspecto, la presente invención proporciona una estructura multicapa que comprende (a) una película de polietileno orientada biaxialmente que comprende una capa exterior que comprende una primera composición de polietileno que comprende al menos dos polietilenos lineales de baja densidad, en donde la primera composición de polietileno tiene una densidad de 0,910 a 0,940 g/cm³, un MW_{HDF>95} mayor de 135 kg/mol y un I_{HDF>95} mayor de 42 kg/mol, en donde la película tiene un espesor de 10 a 60 micrómetros después de la orientación, y (b) una capa de metal que comprende un metal depositado sobre la capa exterior, en donde el metal comprende Al, Zn, Au, Ag, Cu, Ni, Cr, Ge, Se, Ti, Sn u óxidos de los mismos, y donde la estructura multicapa tiene una densidad óptica de 1,0 a 3,6, en donde la estructura multicapa tiene un módulo secante al 2 % de al menos 300 MPa en la dirección de la máquina cuando se mide según la norma ASTM D882, y en donde la estructura multicapa tiene una velocidad de transmisión de gas oxígeno de 350 cc/[m²-día] o menos cuando se mide según la norma ASTM D3985-05.

35 En otro aspecto, la presente invención se refiere a un artículo, tal como un envase para alimentos, que comprende cualquiera de las estructuras multicapa descritas en la presente invención.

40 En otro aspecto, la presente invención se refiere a un proceso para fabricar una estructura multicapa en donde el proceso comprende (a) formar una película de polietileno con una capa exterior que comprende una primera composición de polietileno que comprende al menos dos polietilenos lineales de baja densidad, en donde la primera composición de polietileno tiene una densidad de 0,910 a 0,940 g/cm³, un MW_{HDF>95} mayor de 135 kg/mol y un I_{HDF>95} mayor de 42 kg/mol; (b) orientar biaxialmente la película de polietileno de la etapa (a) orientando la película en la dirección de la máquina a una relación de estirado de 2:1 a 6:1 y en la dirección transversal a una relación de estirado de 2:1 a 9:1, en donde la película de polietileno orientada tiene un espesor de 10 a 60 micrómetros después de la orientación; y (c) depositar al vacío una capa de metal sobre la capa exterior de la película de polietileno, en donde el

metal comprende Al, Zn, Au, Ag, Cu, Ni, Cr, Ge, Se, Ti, Sn u óxidos de los mismos, y en donde la estructura multicapa tiene una densidad óptica de 1,0 a 3,6.

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

Descripción detallada

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

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

15 "Polímero" significa un compuesto polimérico preparado mediante la polimerización de monómeros, ya sean del mismo tipo o de un tipo diferente. Por tanto, el término genérico polímero abarca el término homopolímero (empleado para referirse a polímeros preparados a partir de un solo tipo de monómero, con el entendimiento de que se pueden incorporar trazas de impurezas en la estructura del polímero) y el término interpolímero como se define a continuación. Se pueden incorporar trazas de impurezas (por ejemplo, residuos de catalizador) en y/o dentro del polímero. Un polímero puede ser un polímero sencillo, una combinación de polímeros o una mezcla de polímeros.

20 El término "interpolímero", como se usa en la presente invención, se refiere a polímeros preparados mediante la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. Por tanto, el término genérico interpolímero incluye copolímeros (empleado para referirse a polímeros preparados a partir de dos tipos diferentes de monómeros) y polímeros preparados a partir de más de dos tipos diferentes de monómeros.

Los términos "polímero a base de olefinas" o "poliolefina", como se usan en la presente invención, se refieren a un polímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria de monómero de olefina, por ejemplo, etileno o propileno (basado en el peso del polímero), y opcionalmente puede comprender uno o más comonómeros.

25 "Polipropileno" significa un polímero que tiene más del 50 % en peso de unidades derivadas de monómero de propileno. El término "polipropileno" incluye homopolímeros de propileno tales como polipropileno isotáctico, copolímeros aleatorios de propileno y una o más α -olefinas de C_{2,4-8} en los que el propileno comprende al menos un 50 por ciento en moles, y copolímeros de impacto de polipropileno.

30 El término "interpolímero de etileno/ α -olefina", como se usa en la presente invención, se refiere a un interpolímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria de monómero de etileno (basado en el peso del interpolímero) y una α -olefina.

El término "copolímero de etileno/ α -olefina", como se usa en la presente invención, se refiere a un copolímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria de monómero de etileno (basado en el peso del copolímero) y una α -olefina, como los dos únicos tipos de monómeros.

35 El término "en contacto adherente" y términos similares significan que una superficie facial de una capa y una superficie facial de otra capa se tocan y se unen en contacto entre sí, de modo que una capa no se puede quitar de la otra capa sin dañar las superficies intermedias (es decir, las superficies faciales en contacto) de ambas capas.

40 Los términos "que comprende", "que incluye", "que tiene" y sus derivados, no pretenden excluir la presencia de componente, etapa o procedimiento adicional alguno, tanto si se describe específicamente como si no. Para evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas mediante el uso del término "que comprende" pueden incluir cualquier aditivo, adyuvante o compuesto adicional, ya sea polimérico o de otro tipo, a menos que se indique lo contrario. Por el contrario, el término "que consiste esencialmente en" excluye del alcance de cualquier recitación subsiguiente cualquier otro componente, etapa o procedimiento, excepto aquellos que no sean esenciales para la operabilidad. El término "que consiste en" excluye cualquier componente, etapa o procedimiento que no esté específicamente delineado o listado.

45 "Polietileno" o "polímero a base de etileno" significará polímeros que comprenden más del 50 % en peso de unidades que se han derivado del monómero de etileno. Esto incluye homopolímeros o copolímeros de polietileno (es decir, unidades derivadas de dos o más comonómeros). Formas comunes de polietileno conocidas en la técnica incluyen polietileno de baja densidad (LDPE, por sus siglas en inglés); polietileno lineal de baja densidad (LLDPE, por sus siglas en inglés); polietileno de ultra baja densidad (ULDPE, por sus siglas en inglés); polietileno de muy baja densidad (VLDPE, por sus siglas en inglés); polietileno lineal de baja densidad catalizado en un solo sitio, que incluye resinas lineales y sustancialmente lineales de baja densidad (m-LLDPE); polietileno de media densidad (MDPE, por sus siglas en inglés); y polietileno de alta densidad (HDPE, por sus siglas en inglés). Estos materiales de polietileno son generalmente conocidos en la técnica; sin embargo, las siguientes descripciones pueden ser útiles para comprender las diferencias entre algunas de estas diferentes resinas de polietileno.

El término "LDPE" también se puede denominar "polímero de etileno de alta presión" o "polietileno altamente ramificado" y se define en el sentido de que el polímero está parcial o totalmente homopolimerizado o copolimerizado en autoclave o reactores tubulares a presiones mayores de 100 MPa (14.500 psi) con el uso de iniciadores de radicales libres, tales como peróxidos (ver por ejemplo el Documento de la Patente de los EE.UU. de Número US 4.599.392, que se incorpora a la presente invención como referencia). Las resinas de LDPE normalmente tienen una densidad en el intervalo de 0,916 a 0,935 g/cm³.

El término "LLDPE" incluye tanto la resina producida usando los sistemas catalíticos tradicionales de Ziegler-Natta como los catalizadores de sitio único, que incluyen, pero no se limitan a, catalizadores de bis-metaloceno (a veces denominados "m-LLDPE") y catalizadores de geometría restringida, e incluye a los homopolímeros o copolímeros de polietileno lineales, sustancialmente lineales o heterogéneos. Los LLDPE contienen menos ramificaciones de cadena larga que los LDPE e incluyen los polímeros de etileno sustancialmente lineales que se definen con más detalle en el Documento de Patente de los EE.UU. de Número US 5.272.236, en el Documento de Patente de los EE.UU. de Número US 5.278.272, en el Documento de Patente de los EE.UU. de Número US 5.582.923 y en el Documento de Patente de los EE.UU. de Número US 5.733.155; las composiciones poliméricas de etileno lineales homogéneamente ramificadas tales como las del Documento de Patente de los EE.UU. de Número US 3.645.992; los polímeros de etileno heterogéneamente ramificados tales como los preparados según el proceso descrito en el Documento de Patente de los EE.UU. de Número US 4.076.698; y/o las mezclas de los mismos (como las descritas en los Documentos de Patente de los EE.UU. de Números US 3.914.342 o US 5.854.045). Los LLDPE se pueden preparar mediante polimerización en fase gaseosa, en fase de disolución o en suspensión o en cualquier combinación de las mismas, usando cualquier tipo de reactor o configuración de reactor conocida en la técnica.

El término "MDPE" se refiere a polietilenos con densidades de 0,926 a 0,935 g/cm³. El "MDPE" se produce típicamente usando catalizadores de cromo o de Ziegler-Natta o con catalizadores de sitio único que incluyen, pero no se limitan a, catalizadores de bis-metaloceno y catalizadores de geometría restringida, y normalmente tienen una distribución de peso molecular ("MWD", por sus siglas en inglés) mayor de 2,5.

El término "HDPE" se refiere a polietilenos con densidades mayores de aproximadamente 0,935 g/cm³, que se preparan generalmente con catalizadores de Ziegler-Natta, catalizadores de cromo o catalizadores de sitio único que incluyen, pero no se limitan a, catalizadores de bis-metaloceno y catalizadores de geometría restringida.

El término "ULDPE" se refiere a polietilenos con densidades de 0,880 a 0,912 g/cm³, que se preparan generalmente con catalizadores de Ziegler-Natta, catalizadores de cromo o catalizadores de sitio único que incluyen, pero no se limitan a, catalizadores de bis-metaloceno y catalizadores de geometría restringida.

Todas las referencias a "MW_{HDF> 95}" y "I_{HDF> 95}" en la presente invención se refieren a estas propiedades medidas según el Fraccionamiento por Elución y Cristalización (CEF, por sus siglas en inglés) como se describe en la sección siguiente de Métodos de prueba.

En un aspecto, la presente invención proporciona una estructura multicapa que comprende (a) una película de polietileno orientada biaxialmente que comprende una capa exterior que comprende una primera composición de polietileno que comprende al menos dos polietilenos lineales de baja densidad, en donde la primera composición de polietileno tiene una densidad de 0,910 a 0,940 g/cm³, un MW_{HDF> 95} mayor de 135 kg/mol y un I_{HDF> 95} mayor de 42 kg/mol, en donde la película tiene un espesor de 10 a 60 micrómetros después de la orientación; y (b) una capa de metal que comprende un metal depositado sobre la capa exterior, en donde el metal comprende Al, Zn, Au, Ag, Cu, Ni, Cr, Ge, Se, Ti, Sn u óxidos de los mismos, y en donde la estructura multicapa tiene una densidad óptica de 1,0 a 3,6, en donde la estructura multicapa tiene un módulo secante al 2 % de al menos 300 MPa en la dirección de la máquina cuando se mide según la norma ASTM D882, y en donde la estructura multicapa tiene una velocidad de transmisión de gas oxígeno de 350 cc/[metro²-día] o menos cuando se mide según la norma ASTM D3985-05. En algunas realizaciones, la película de polietileno orientada biaxialmente tiene un espesor de 20 a 50 micrómetros. En algunas realizaciones, la estructura multicapa tiene una densidad óptica de 1,0 a 3,6.

En algunas realizaciones, la película de polietileno orientada biaxialmente se orienta en la dirección de la máquina a una relación de estirado de 2:1 a 6:1 y en la dirección transversal a una relación de estirado de 2:1 a 9:1. La película de polietileno orientada biaxialmente, en algunas realizaciones, está orientada en la dirección de la máquina a una relación de estirado de 3:1 a 5:1 y en la dirección transversal a una relación de estirado de 3:1 a 8:1. En algunas realizaciones, la película de polietileno tiene una relación de estirado global (relación de estirado en la dirección de la máquina X relación de estirado en la dirección transversal) de 8 a 54. La película de polietileno, en algunas realizaciones, tiene una relación de estirado global (relación de estirado en la dirección de la máquina X relación de estirado en la dirección transversal) de 9 a 40. En algunas realizaciones, la relación entre la relación de estirado en la dirección de la máquina y la relación de estirado en la dirección transversal es de 1:1 a 1:2,5. En algunas realizaciones, la relación entre la relación de estirado en la dirección de la máquina y la relación de estirado en la dirección transversal es de 1:1,5 a 1:2,0.

En algunas realizaciones, la capa exterior de la película de polietileno orientada biaxialmente comprende al menos un 50 por ciento en peso de la primera composición de polietileno basado en el peso de la capa exterior, y además comprende al menos uno de un polietileno de alta densidad, un polietileno de baja densidad, un polietileno de ultrabaja densidad, un

plastómero de polietileno, un elastómero de polietileno, un copolímero de etileno y acetato de vinilo, un copolímero de etileno y acrilato de etilo y cualquier polímero que comprenda al menos un 50 % de monómero de etileno.

5 En algunas realizaciones, la película de polietileno orientada biaxialmente es una película monocapa de manera que la capa exterior es la única capa. La película de polietileno orientada biaxialmente, en algunas realizaciones, es una película multicapa. En algunas de tales realizaciones, la película de polietileno orientada biaxialmente comprende además una capa sellante.

En algunas realizaciones, el metal se deposita sobre la capa exterior mediante metalización al vacío.

En algunas realizaciones, la estructura multicapa tiene un impacto de dardo de al menos 10 gramos/micra cuando se mide según la norma ASTM D1709 (Método A).

10 Una estructura multicapa de la presente invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente invención.

15 Las realizaciones de la presente invención también se refieren a artículos tales como envases. En algunas realizaciones, un artículo de la presente invención puede incluir cualquiera de las estructuras multicapa descritas en la presente invención. Un artículo de la presente invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente invención.

20 Las realizaciones de la presente invención también se refieren a procesos para fabricar estructuras multicapa. En un aspecto, un proceso para fabricar una estructura multicapa comprende (a) formar una película de polietileno con una capa exterior que comprende una primera composición de polietileno que comprende al menos dos polietilenos lineales de baja densidad, en donde la primera composición de polietileno tiene una densidad de 0,910 a 0,940 g/cm³, un MW_{HDF>95} mayor de 135 kg/mol y un I_{HDF>95} mayor de 42 kg/mol; (b) orientar biaxialmente la película de polietileno de la etapa (a) orientando la película en la dirección de la máquina a una relación de estirado de 2:1 a 6:1 y en la dirección transversal a una relación de estirado de 2:1 a 9:1, en donde la película de polietileno orientada tiene un espesor de 10 a 60 micrómetros después de la orientación; y (c) depositar al vacío una capa de metal sobre la capa exterior de la película de polietileno, en donde el metal comprende Al, Zn, Au, Ag, Cu, Ni, Cr, Ge, Se, Ti, Sn u óxidos de los mismos, y en donde la estructura multicapa tiene una densidad óptica de 1,0 a 3,6. En algunas realizaciones, la relación de estirado en la dirección de la máquina es de 3:1 a 5:1 y la relación de estirado en la dirección transversal es de 3:1 a 8:1. En algunas realizaciones, la relación entre la relación de estirado en la dirección de la máquina y la relación de estirado en la dirección transversal es de 1:1 a 1:2,5.

25 Un proceso de la presente invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente invención.

30 Película de polietileno orientada biaxialmente

35 Las estructuras multicapa de la presente invención comprenden una película de polietileno orientada biaxialmente. La combinación de la película de polietileno orientada biaxialmente con la capa de metal (discutida a continuación), en algunas realizaciones, proporciona ventajosamente una combinación sinérgica de buenas propiedades barrera y buenas propiedades mecánicas.

40 La película de polietileno orientada biaxialmente comprende una capa exterior que comprende una primera composición de polietileno que comprende al menos dos polietilenos lineales de baja densidad (LLDPE). Cabe señalar que cuando la película es una película monocapa, la capa exterior sería la única capa. Los LLDPE usados en la primera composición de polietileno pueden incluir polietileno lineal de baja densidad catalizado por Ziegler-Natta, polietileno lineal de baja densidad catalizado en un solo sitio (incluido metaloceno) y polietileno de media densidad (MDPE) siempre que el MDPE tenga una densidad no mayor de 0,940 g/cm³, así como combinaciones de dos o más de los anteriores. La primera composición de polietileno usada en la capa exterior se puede caracterizar por tener un MW_{HDF>95} mayor de 135 kg/mol y un I_{HDF>95} mayor de 42 kg/mol.

45 La primera composición de polietileno comprende del 20 al 50 % en peso de un primer polietileno lineal de baja densidad. Todos los valores individuales y subintervalos del 20 al 50 por ciento en peso (% en peso) se incluyen en la presente invención y se describen en la presente invención; por ejemplo, la cantidad del primer polietileno lineal de baja densidad puede ser desde un límite inferior del 20, 30 o 40 % en peso a un límite superior del 25, 35, 45 o 50 % en peso. Por ejemplo, la cantidad del primer polietileno lineal de baja densidad puede ser del 20 al 50 % en peso, o como alternativa, del 20 al 35 % en peso, o como alternativa, del 35 al 50 % en peso, o como alternativa del 25 al 45 % en peso.

50 El primer polietileno lineal de baja densidad tiene una densidad mayor de o igual a 0,925 g/cm³. Todos los valores individuales y subintervalos mayores de o iguales a 0,925 g/cm³ se incluyen en la presente invención y se describen en la presente invención; por ejemplo, la densidad del primer polietileno lineal de baja densidad puede ser desde un límite inferior de 0,925, 0,928, 0,931 o 0,934 g/cm³. En algunos aspectos, el primer polietileno lineal de baja densidad tiene una densidad menor de o igual a 0,980 g/cm³. Todos los valores individuales y subintervalos de menos de 0,980 g/cm³ se incluyen en la presente invención y se describen en la presente invención; por ejemplo, el primer polietileno lineal de baja densidad puede tener una densidad desde un límite superior de 0,975, 0,970, 0,960, 0,950 o 0,940 g/cm³. En algunas

realizaciones, el primer polietileno lineal de baja densidad tiene una densidad de 0,925 a 0,940 g/cm³.

El primer polietileno lineal de baja densidad tiene un índice de fusión (I_2) menor de o igual a 2 g/10 minutos. Todos los valores individuales y subintervalos desde 2 g/10 minutos se incluyen en la presente invención y se describen en la presente invención. Por ejemplo, el primer polietileno lineal de baja densidad puede tener un I_2 desde un límite superior de 2, 1,9, 1,8, 1,7, 1,6 o 1,5 g/10 minutos. En un aspecto particular, el primer polietileno lineal de baja densidad tiene un I_2 con un límite inferior de 0,01 g/10 minutos. Todos los valores individuales y subintervalos desde 0,01 g/10 minutos se incluyen en la presente invención y se describen en la presente invención. Por ejemplo, el primer polietileno lineal de baja densidad puede tener un I_2 mayor de o igual a 0,01, 0,05, 0,1, 0,15 g/10 minutos.

La primera composición de polietileno comprende del 80 al 50 % en peso de un segundo polietileno lineal de baja densidad. Todos los valores individuales y subintervalos del 80 al 50 % en peso se incluyen en la presente invención y se describen en la presente invención; por ejemplo, la cantidad del segundo polietileno lineal de baja densidad puede ser desde un límite inferior del 50, 60 o 70 % en peso hasta un límite superior del 55, 65, 75 u 80 % en peso. Por ejemplo, la cantidad del segundo polietileno lineal de baja densidad puede ser del 80 al 50 % en peso, o como alternativa, del 80 al 60 % en peso, o como alternativa, del 70 al 50 % en peso, o como alternativa, del 75 al 60 % en peso.

El segundo polietileno lineal de baja densidad tiene una densidad menor de o igual a 0,925 g/cc. Todos los valores individuales y subintervalos menores de o iguales a 0,925 g/cc se incluyen en la presente invención y se describen en la presente invención; por ejemplo, la densidad del segundo polietileno lineal de baja densidad puede tener un límite superior de 0,925, 0,921, 0,918, 0,915, 0,911 o 0,905 g/cc. En un aspecto particular, la densidad del segundo polietileno lineal de baja densidad puede tener un límite inferior de 0,865 g/cc. Todos los valores individuales y subintervalos iguales a o mayores de 0,865 g/cc se incluyen en la presente invención y se describen en la presente invención; por ejemplo, la densidad del segundo polietileno lineal de baja densidad puede tener un límite inferior de 0,865, 0,868, 0,872 o 0,875 g/cc.

El segundo polietileno lineal de baja densidad tiene un índice de fusión (I_2) mayor de o igual a 2 g/10 minutos. Todos los valores individuales y subintervalos de 2 g/10 minutos se incluyen en la presente invención y se describen en la presente invención; por ejemplo, el I_2 del segundo polietileno lineal de baja densidad puede tener un límite inferior de 2, 2,5, 5, 7,5 o 10 g/10 minutos. En un aspecto particular, el segundo polietileno lineal de baja densidad tiene un I_2 menor de o igual a 1.000 g/10 minutos.

En algunas realizaciones, la primera composición de polietileno (que comprende el primer polietileno lineal de baja densidad y el segundo polietileno lineal de baja densidad) usada en la capa exterior de la película de polietileno orientada biaxialmente tiene una densidad de 0,910 a 0,940 g/cm³ en algunas realizaciones. Todos los valores individuales y subintervalos de 0,910 a 0,940 g/cm³ se incluyen en la presente invención y se describen en la presente invención; por ejemplo, la densidad de la primera composición de polietileno puede ser desde un límite inferior de 0,910, 0,915, 0,920, 0,922, 0,925, 0,928 o 0,930 g/cm³ a un límite superior de 0,940, 0,935, 0,930, 0,925, 0,920 o 0,915 g/cm³. En algunos aspectos de la invención, la primera composición de polietileno tiene una densidad de 0,910 a 0,930 g/cm³. En algunos aspectos de la invención, la primera composición de polietileno tiene una densidad de 0,915 a 0,930 g/cm³.

En algunas realizaciones, la primera composición de polietileno en la capa exterior de la película de polietileno orientada biaxialmente tiene un índice de fusión (I_2) de 30 g/10 minutos o menos. Todos los valores individuales y subintervalos hasta 30 g/10 minutos se incluyen en la presente invención y se describen en la presente invención. Por ejemplo, la primera composición de polietileno puede tener un índice de fusión desde un límite inferior de 0,1, 0,2, 0,25, 0,5, 0,75, 1, 2, 4, 5, 10, 15, 17, 20, 22 o 25 g/10 minutos a un límite superior de 2, 4, 5, 10, 15, 18, 20, 23, 25, 27 o 30 g/10 minutos. La primera composición de polietileno, en algunas realizaciones, tiene un índice de fusión (I_2) de 2 a 15 g/10 minutos.

En algunas realizaciones, la capa exterior de la película de polietileno orientada biaxialmente comprende una cantidad significativa de la primera composición de polietileno. En algunas realizaciones, la capa exterior comprende al menos un 50 por ciento en peso de la primera composición de polietileno, basado en el peso de la capa exterior. En algunas realizaciones, la capa exterior de la película de polietileno orientada biaxialmente comprende al menos un 70 por ciento en peso de la primera composición de polietileno, basado en el peso de la capa exterior. En algunas realizaciones, la capa exterior comprende al menos un 90 por ciento en peso de la primera composición de polietileno, basado en el peso de la capa exterior. En algunas realizaciones, la capa exterior comprende al menos un 95 por ciento en peso de la primera composición de polietileno, basado en el peso de la capa exterior. En algunas realizaciones, la capa exterior comprende hasta el 100 por ciento en peso de la primera composición de polietileno, basado en el peso de la capa exterior.

En realizaciones donde los polietilenos lineales de baja densidad en la primera composición de polietileno no son los únicos polímeros en la capa exterior de la película de polietileno orientada biaxialmente, la capa exterior comprende al menos un 50 por ciento en peso de la primera composición de polietileno, basado en el peso de la capa exterior, y la otra capa exterior puede comprender además otros polímeros que tengan, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria de etileno (basado en el peso del polímero) y, opcionalmente, pueden comprender uno o más comonomeros. Dichos polímeros incluyen polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de ultrabaja densidad (ULDPE), plastómero de polietileno, elastómero de polietileno, copolímero de etileno

y acetato de vinilo, copolímero de etileno y acrilato de etilo, cualquier otro polímero que comprenda al menos un 50 % de monómero de etileno y combinaciones de los mismos. Los expertos en la técnica pueden seleccionar un polímero a base de etileno disponible comercialmente adecuado para su uso en la capa exterior basándose en las enseñanzas de la presente invención.

5 La capa exterior de la película de polietileno orientada biaxialmente puede contener uno o más aditivos como se conoce generalmente en la técnica. Dichos aditivos incluyen antioxidantes, tales como IRGANOX 1010 e IRGAFOS 168 (disponibles comercialmente de BASF), absorbentes de luz ultravioleta, agentes antiestáticos, pigmentos, colorantes, agentes nucleantes, cargas, agentes deslizantes, retardadores de fuego, plastificantes, coadyuvantes de procesamiento, lubricantes, estabilizadores, inhibidores de humo, agentes de control de la viscosidad, agentes de modificación de la superficie y agentes antibloqueo. La composición de la capa exterior puede comprender ventajosamente, por ejemplo, menos del 10 por ciento en peso combinado de uno o más aditivos, basado en el peso de la capa exterior en algunas realizaciones, y menos del 5 por ciento en peso en otras realizaciones.

En algunas realizaciones, la película de polietileno orientada biaxialmente es una película monocapa de manera que la capa exterior es la única capa.

15 En algunas realizaciones, la película de polietileno orientada biaxialmente es una película multicapa. Por ejemplo, una película multicapa puede comprender además otras capas típicamente incluidas en películas multicapa dependiendo de la aplicación, que incluyen, por ejemplo, capas sellantes, capas barrera, capas de unión, otras capas de polietileno.

Como un ejemplo, en algunas realizaciones, una película multicapa puede comprender otra capa (Capa B, siendo la Capa A la capa exterior discutida anteriormente) con una superficie facial superior y una superficie facial inferior, en donde la superficie facial superior de la Capa B está en contacto adherente con una superficie facial inferior de la Capa A.

En algunas de tales realizaciones, la Capa B puede ser una capa sellante formada a partir de uno o más polímeros a base de etileno, como saben los expertos en la técnica, que sean adecuados para su uso en una capa sellante.

25 Sin embargo, como se indicó anteriormente, la Capa B puede comprender cualquier número de otros polímeros o mezclas de polímeros. Por ejemplo, si las películas multicapa incluyen una capa barrera, la Capa B podría ser una capa de unión en contacto adherente entre la capa exterior y la capa barrera, y otra capa de unión podría estar entre la capa barrera y una capa sellante.

Dependiendo de la composición de la capa adicional y de la película multicapa, en algunas realizaciones, la capa adicional se puede coextrudir con otras capas de la película.

30 Se debe entender que cualquiera de las capas anteriores puede comprender además uno o más aditivos conocidos por los expertos en la técnica como, por ejemplo, antioxidantes, estabilizadores de luz ultravioleta, estabilizadores térmicos, agentes deslizantes, antibloqueo, pigmentos o colorantes coadyuvantes de procesamiento, catalizadores de reticulación, retardadores de llama, cargas y agentes espumantes.

35 Dichas películas de polietileno (ya sean monocapa o multicapa), antes de la orientación biaxial, pueden tener una variedad de espesores dependiendo, por ejemplo, del número de capas, del uso previsto de la película y de otros factores. Dichas películas de polietileno, en algunas realizaciones, tienen un espesor antes de la orientación biaxial de 320 a 3.200 micrómetros (típicamente, de 640 a 1.920 micrómetros).

40 Antes de la orientación biaxial, las películas de polietileno se pueden formar usando técnicas conocidas por los expertos en la técnica basadas en las enseñanzas de la presente invención. Por ejemplo, las películas se pueden preparar como películas sopladas (por ejemplo, películas sopladas enfriadas con agua) o películas coladas. Por ejemplo, en el caso de películas de polietileno multicapa, para aquellas capas que se pueden coextrudir, dichas capas se pueden coextrudir como películas sopladas o películas coladas usando técnicas conocidas por los expertos en la técnica basadas en las enseñanzas de la presente invención.

45 En algunas realizaciones, la película de polietileno se orienta biaxialmente usando un proceso de orientación biaxial secuencial usando rodillos tensores. Tales técnicas son generalmente conocidas por los expertos en la técnica. En otras realizaciones, la película de polietileno se puede orientar biaxialmente usando otras técnicas conocidas por los expertos en la técnica basadas en las enseñanzas de la presente invención, tales como procesos de orientación de doble burbuja. En general, con un proceso de orientación biaxial secuencial mediante rodillos tensores, los rodillos tensores se incorporan como parte de una línea de coextrusión multicapa. Después de la extrusión a partir de una boquilla plana, la película se enfría en un rodillo de enfriamiento y se sumerge en un baño de agua lleno de agua a temperatura ambiente. Luego, la película colada se pasa a través de una serie de rodillos con diferentes velocidades de giro para lograr el estirado en la dirección de la máquina. Hay varios pares de rodillos en el segmento de estirado MD (por sus siglas en inglés) de la línea de fabricación y todos se calientan con aceite. Los rodillos emparejados funcionan secuencialmente como rodillos de precalentado, rodillos de estirado y rodillos de relajación y templado. La temperatura de cada par de rodillos se controla por separado. Después de estirar en la dirección de la máquina, la banda de la película se pasa a un horno de aire caliente con rodillos tensores y con zonas de calentamiento para llevar a cabo el estirado en la dirección transversal. Las primeras zonas son para el precalentamiento, seguidas por zonas para el estirado y luego las últimas zonas son para el templado.

Sin desear estar ligado a teoría alguna en particular, se cree que la orientación biaxial de la película de polietileno especificada en la presente invención proporciona un módulo aumentado y una alta resistencia a la rotura que facilita la deposición de la capa de metal (a altas velocidades, en algunas realizaciones) y proporciona una apariencia brillante mejor.

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

En algunas realizaciones, la relación entre la relación de estirado en la dirección de la máquina y la relación de estirado en la dirección transversal es de 1:1 a 1:2,5. En algunas realizaciones, la relación entre la relación de estirado en la dirección de la máquina y la relación de estirado en la dirección transversal es de 1:1,5 a 1:2,0.

- 15 En algunas realizaciones, la película de polietileno orientada biaxialmente tiene una relación de estirado global (relación de estirado en la dirección de la máquina X relación de estirado en la dirección transversal) de 8 a 54. En algunas realizaciones, la película de polietileno orientada biaxialmente tiene una relación de estirado global (relación de estirado en la dirección de la máquina X relación de estirado en la dirección transversal) de 9 a 40.

- 20 En algunas realizaciones, después de la orientación, la película orientada biaxialmente tiene un espesor de 10 a 60 micrómetros. En algunas realizaciones, la película orientada biaxialmente tiene un espesor de 20 a 50 micrómetros.

En algunas realizaciones, dependiendo, por ejemplo, de la aplicación de uso final, la película de polietileno orientada biaxialmente se puede tratar con corona, tratar con plasma o se imprime usando técnicas conocidas por los expertos en la técnica.

- 25 Después de la orientación biaxial, las películas de polietileno orientadas biaxialmente se proporcionan a continuación con una capa de metal en la capa exterior que comprende el polietileno lineal de baja densidad descrito anteriormente.

Capa de metal

- 30 La capa de metal se aplica a la capa exterior de la película de polietileno orientada biaxialmente usando metalización al vacío. La metalización al vacío es una técnica bien conocida para depositar metales en donde una fuente de metal se evapora en un entorno de vacío y el vapor de metal se condensa sobre la superficie de la película para formar una capa delgada a medida que la película pasa a través de la cámara de vacío.

Los metales que se pueden depositar sobre la capa exterior de la película de polietileno orientada biaxialmente incluyen Al, Zn, Au, Ag, Cu, Ni, Cr, Ge, Se, Ti, Sn u óxidos de los mismos. En algunas realizaciones, la capa de metal está formada por aluminio u óxido de aluminio (Al_2O_3).

- 35 Con la capa de metal sobre la película de polietileno orientada biaxialmente, la estructura multicapa se puede caracterizar por su densidad óptica cuando se mide como se describe en la sección siguiente de Métodos de prueba. En algunas realizaciones, la estructura multicapa tiene una densidad óptica de 1,0 a 3,0. En algunas realizaciones, la estructura multicapa tiene una densidad óptica de 2,0 a 2,8.

La capa de metal proporciona ventajosamente una buena barrera al oxígeno y al vapor de agua.

Estructuras multicapa

- 40 Las estructuras multicapa de la presente invención, en algunas realizaciones, comprenden una película de polietileno orientada biaxialmente y una capa de metal depositada sobre la misma (como se describió anteriormente). La combinación de película de polietileno orientada biaxialmente con la capa de metal depositada sobre la superficie exterior especificada puede proporcionar una combinación sinérgica de propiedades tanto mecánicas como barrera.

- 45 Por ejemplo, en algunas realizaciones, la estructura multicapa que comprende una película de polietileno orientada biaxialmente y una capa de metal depositada sobre ella (como se describe anteriormente) tiene un módulo secante al 2 % de al menos 300 MPa en la dirección de la máquina cuando se mide según la norma ASTM D882, y en donde la estructura multicapa tiene una velocidad de transmisión de gas oxígeno de 350 cc/[m²-día] o menos cuando se mide según la norma ASTM D3985-05. En algunas realizaciones adicionales, la estructura multicapa tiene un impacto de dardo de al menos gramos/micra cuando se mide según la norma ASTM D1709 (Método A).

- 50 Las estructuras multicapa, en algunas realizaciones, también pueden tener una rigidez aceptable, buenas propiedades ópticas y un rendimiento de sellado a baja temperatura.

Artículos

Las estructuras multicapa de la presente invención se pueden usar para formar artículos tales como envases. Dichos artículos se pueden formar a partir de cualquiera de las estructuras multicapa descritas en la presente invención.

5 Ejemplos de envases que se pueden formar a partir de estructuras multicapa de la presente invención pueden incluir envases flexibles, bolsas, bolsas verticales y envases o bolsas prefabricados. En algunas realizaciones, las películas multicapa de la presente invención se pueden usar para envases para alimentos. Ejemplos de alimentos que se pueden incluir en dichos envases incluyen carnes, quesos, cereales, frutos secos, jugos, salsas y otros. Dichos envases se pueden formar usando técnicas conocidas por los expertos en la técnica basadas en las enseñanzas de la presente invención y basadas en el uso particular del envase (por ejemplo, tipo de alimento, cantidad de alimento).

10 Métodos de prueba

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

Densidad

15 Las muestras para la medición de la densidad se preparan según la norma ASTM D 1928. Las muestras de polímero se prensan a 190°C y 207 MPa (30.000 psi) durante tres minutos, y luego a 21°C y 207 MPa durante un minuto. Las mediciones se realizan dentro de una hora después del prensado de la muestra usando la norma ASTM D792, Método B.

Índice de fusión

20 Los Índices de fusión I_2 (o I_2) y I_{10} (o I_{10}) se miden según la norma ASTM D-1238 a 190°C y a 2,16 kg y 10 kg de carga, respectivamente. Sus valores se expresan en g/10 min. El "índice de fluidez" se usa para resinas a base de polipropileno y se determina según la norma ASTM D-1238 (230°C a 2,16 kg).

Índice de fluidez

Los índices de fluidez se miden según la norma ASTM D-1238 o ISO 1133 (230°C; 2,16 kg).

Fraccionamiento por Elución y Cristalización (CEF)

25 El fraccionamiento por elución y cristalización (CEF) se describe por Monrabal et al., *Macromol. Symp.* 257, 71-79 (2.007). El instrumento está equipado con un detector IR-4 (tal como el que se vende comercialmente de PolymerChar, España) y con un detector de dispersión de luz de dos ángulos Modelo 2040 (como los que se venden comercialmente de Precision Detectors). El detector IR-4 opera en modo composicional con dos filtros: C006 y B057. Se instala una columna de protección de 10 micrómetros de 50 x 4,6 mm (tal como la que se vende comercialmente de PolymerLabs) antes del detector IR-4 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 los disponibles comercialmente de Sigma-Aldrich). También se obtiene gel de sílice 40 (tamaño de partícula $0,2 \pm 0,5$ mm) (tal como el disponible comercialmente de EMD Chemicals). El gel de sílice se seca en un horno de vacío a 160°C durante aproximadamente dos horas antes de su uso. Se añaden ochocientos miligramos de BHT y cinco gramos de gel de sílice a dos litros de ODCB. El ODCB que contiene BHT y el gel de sílice ahora se denomina "ODCB". Se burbujea el ODCB con nitrógeno seco (N_2) durante una hora antes de su uso. El nitrógeno seco se obtiene haciendo pasar nitrógeno a $<0,62$ MPa (<90 psig) sobre $CaCO_3$ y tamices moleculares de 5Å. La preparación de la muestra se realiza con un automuestreador a 4 mg/ml con agitación a 160°C durante 2 horas. El volumen de inyección es de 300 μ l. El perfil de temperatura del CEF es: cristalización a 3°C/min desde 110°C a 30°C, equilibrio térmico a 30°C durante 5 minutos (incluido el tiempo de elución de la fracción soluble que se establece en 2 minutos) y elución a 3°C/min de 30°C a 140°C. El caudal durante la cristalización es de 0,052 ml/min. El caudal durante la elución es de 0,50 ml/min. Los datos se recopilan a un punto de datos/segundo.

45 La columna del CEF está empacada con perlas de vidrio a $125 \mu\text{m} \pm 6\%$ (tales como las disponibles comercialmente de MO-SCI Specialty Products) con tubos de acero inoxidable de 1/8 de pulgada según el Documento de Patente de los EE.UU. de Número US 2011/0015346 A1. El volumen de líquido interno de la columna del CEF está entre 2,1 y 2,3 ml. La calibración de la temperatura se realiza usando una mezcla de polietileno lineal 1475a de material de referencia estándar del NIST (1,0 mg/ml) y Eicosano (2 mg/ml) en ODCB. La calibración consiste en cuatro etapas: (1) Calcular el volumen de retardo definido como la desviación de temperatura entre la temperatura de elución máxima medida para el Eicosano menos 30,00°C; (2) Restar la desviación de temperatura de la temperatura de elución de los datos de temperatura sin procesar del CEF. Se observa que esta desviación de temperatura es una función de las condiciones experimentales, tales como la temperatura de elución, el caudal de elución, (3) Crear una línea de calibración lineal que transforme la temperatura de elución en un intervalo de 30,00°C y 140,00°C de modo que el polietileno lineal 1475a del NIST tenga una temperatura máxima a 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 velocidad de calentamiento de elución de 3°C/min. Las temperaturas máximas de elución informadas se obtienen de manera que la curva de calibración del contenido de comonomero observada concuerde con las informadas previamente en el Documento de Patente de los EE.UU. de Número US 8.372.931.

Se calcula una línea base lineal seleccionando dos puntos de datos: uno antes de que eluya el polímero, generalmente a una temperatura de 26°C, y otro después de que eluya el polímero, generalmente a 118°C. Para cada punto de datos, la señal del detector se resta de la línea base antes de la integración.

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

5 El peso molecular del polímero se puede determinar directamente a partir del detector LS (por sus siglas en inglés) (dispersión de luz en un ángulo de 90 grados, Presision Detectors) y del detector de concentración (IR-4, Polymer Char) según la aproximación de Rayleigh-Gans-Debys (A. M. Striegel y W. W. Yau, Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography, 2ª Edición, página 242 y página 263, 2.009) asumiendo un factor de forma de 1 y todos los coeficientes del virial iguales a cero. Las líneas base se restan de los cromatogramas LS (90 grados) e IR-4 (canal de medición). Para toda la resina, las ventanas de integración se establecen para integrar todos los cromatogramas en la temperatura de elución (la calibración de temperatura se especifica más arriba) que varía de 25,5 a 118°C. La fracción de alta densidad se define como la fracción que tiene una temperatura de elución mayor de 95,0°C en el CEF. La medición de $MW_{HDF>95}$ y $I_{HDF>95}$ incluye las siguientes etapas:

15 (1) Medición de la desviación del interdetector. La desviación se define como la desviación del volumen geométrico entre el detector LS con respecto al detector IR-4. Se calcula como la diferencia en el volumen de elución (mL) del máximo del polímero entre los cromatogramas IR-4 y LS. Se convierte a la desviación de temperatura usando la velocidad térmica de elución y el caudal de elución. Se usa un polietileno de alta densidad (sin comonomero, índice de fusión I_2 de 1,0, polidispersidad o distribución de peso molecular M_w/M_n 2,6 mediante cromatografía de permeación en gel convencional). Se usan las mismas condiciones experimentales que el método del CEF anterior, excepto por los siguientes parámetros:

20 cristalización a 10°C/min de 140°C a 137°C, equilibrio térmico a 137°C durante 1 minuto como tiempo de elución de la fracción soluble, y elución a 1°C/min de 137°C a 142 °C. El caudal durante la cristalización es de 0,10 ml/min. El caudal durante la elución es de 0,80 ml/min. La concentración de la muestra es de 1,0 mg/ml.

(2) Cada punto de datos en el cromatograma LS se desplaza para corregir la desviación del interdetector antes de la integración.

25 (3) El peso molecular a cada temperatura de retención se calcula como la señal LS restada de la línea base / la señal IR4 restada de la línea base / la constante de MW (K).

(4) Los cromatogramas LS e IR-4 restados de la línea base se integran en el intervalo de temperatura de elución de 95,0 a 118,0°C.

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

30
$$MW_{HDF>95} = \frac{\int_{95}^{118} Mw \cdot C \cdot dT}{\int_{95}^{118} C \cdot dT}$$

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

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

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

35
$$I_{HDF>95} = \int_{95}^{118} Mw \cdot C \cdot dT$$

dónde Mw es el peso molecular de la fracción de polímero a la temperatura de elución T en el CEF.

La constante del MW (K) del CEF se calcula usando polietileno 1484a del NIST analizado con las mismas condiciones que para medir la desviación del interdetector. La constante del MW (K) se calcula como "(el área total integrada del LS) del PE 1484a del NIST / (el área total integrada) del canal de medición del IR-4 del PE 1484a del NIST / 122.000".

40 El nivel de ruido blanco del detector LS (90 grados) se calcula a partir del cromatograma LS antes de la elución del polímero. El cromatograma LS se corrige primero para la corrección de la línea base para obtener la señal restada de línea base. El ruido blanco del LS se calcula como la desviación estándar de la señal LS restada de la línea base usando al menos 100 puntos de datos antes de la elución del polímero. El ruido blanco típico para LS es de 0,20 a 0,35 mV, mientras que todo el polímero tiene una altura del máximo restada de la línea de base típicamente alrededor

45 de 170 mV para el polietileno de alta densidad sin comonomero, I_2 de 1,0, polidispersidad M_w/M_n 2,6 usado en las mediciones de la desviación del interdetector. Se debe tener cuidado de proporcionar una relación de señal a ruido (la altura máxima de todo el polímero al ruido blanco) de al menos 500 para el polietileno de alta densidad.

Resistencia del termosellado

Se usa un probador de pegajosidad en caliente (Modelo 4000 de J&B Corp.) en el modo "solo sellado" sin tracción.

Para formar el termosellado, los parámetros de sellado son los siguientes: ancho de la tira de muestra = 2,54 cm (1 pulgada); tiempo de sellado = 0,5 s; presión de sellado = 0,275 MPa. Las tiras de muestra sellada se curan durante 24 horas, en un ambiente controlado ($23 \pm 2^\circ\text{C}$, $55 \pm 5\%$ de humedad relativa). A continuación, se prueba la resistencia del sellado en una máquina de tracción (Tipo 5965 de INSTRON Corp.) con una velocidad de tracción de 500 mm/min. La carga máxima se registra como resistencia del sellado.

5

Tensión y deformación de rotura, módulo de Young y módulo secante al 2 %

La tensión y deformación de rotura, el módulo de Young y el módulo secante al 2 % se miden según la norma ASTM D-882.

Resistencia a la punción

10

La resistencia a la punción de la película se midió en un medidor de tracción (Modelo 5965 de Instron) usando el método de compresión. Se sujeta una muestra de película en un soporte para proporcionar un área de muestra con un diámetro de 102 mm. Luego, una sonda de punción con un perfil redondo de 12 mm de diámetro se mueve verticalmente hacia abajo a una velocidad de 250 mm/minuto. La prueba se detiene cuando la sonda de punción pasa completamente a través de la muestra de película. La fuerza máxima se registra en función de una medición del programa informático de pruebas mecánicas (Bluehill3).

15

Resistencia al impacto de dardo

La resistencia al impacto de dardo se mide según la norma ASTM D-1709 (Método A).

Velocidad de transmisión de oxígeno

20

La velocidad de transmisión de oxígeno se mide según la norma ASTM D-3985 usando un dispositivo de medición OX-TRAN Modelo 2/21 de MOCON a una temperatura de 23°C y a una humedad relativa del 0 % usando oxígeno purificado en una muestra de película de 5 cm^2 .

Velocidad de transmisión de vapor de agua

La velocidad de transmisión de vapor de agua se mide según la norma ASTM F-1249 usando un dispositivo de medición PERMA-TRAN-W 3/33 de MOCON a una temperatura de $37,8^\circ\text{C}$ y a una humedad relativa del 100 % usando vapor de agua en una muestra de película de 5 cm^2 .

25

Brillo de la superficie metalizada

El brillo de la capa de metal se mide usando un espectrofotómetro (Modelo CM-2600d de Konica Minolta). Los resultados se registran leyendo directamente los datos que se muestran en el dispositivo en modo "L".

Densidad óptica

30

La densidad óptica de una película metalizada (por ejemplo, una estructura multicapa que comprende una película de polietileno con una capa de metal depositada sobre ella) se mide usando un densímetro óptico (Modelo No. LS177 de Shenzhen Linshang Technology).

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

Ejemplos

Se preparan una serie de estructuras multicapa para su evaluación como se muestra en la Tabla 1:

35 Tabla 1

	Sustrato	Espesor del sustrato (micrómetros)	Densidad óptica
Estructura de la Invención 1	BOPE	50	2,2
Estructura Comparativa A	PE soplado	50	2,2
Estructura Comparativa B	PP colado	25	2,5

40

La Estructura Comparativa A es una película de polietileno metalizada al vacío formada como una película soplada que no se somete a una etapa de orientación semifundida. La película de polietileno metalizado tiene una densidad óptica de 2,2. Las densidades ópticas se miden en estos Ejemplos usando el método descrito en la sección anterior de Métodos de prueba.

La Estructura Comparativa B es una película de polipropileno metalizada al vacío (producto VMC104NO disponible comercialmente de Novel Huangshan Packaging Co., Ltd.) con una densidad óptica de 2,5.

Con respecto a la Estructura de la Invención 1, la película BOPE usada en la Estructura de la Invención 1 es un modelo de Película PE Ligera (DL) con un espesor de 50 micrómetros (después de la orientación), disponible comercialmente de Guangdong Decro Film New Materials CO. Ltd. La película es una película orientada biaxialmente, una película de 2 capas con una capa exterior y una capa sellante.

- 5 La capa exterior es una composición de polietileno de The Dow Chemical Company que comprende al menos dos polietilenos lineales de baja densidad de The Dow Chemical Company. La composición de polietileno tiene una densidad de 0,925 g/cm³ y un índice de fusión (I₂) de 1,7 g/10 minutos, y se caracteriza por tener un MW_{HDF>95} de 137,9 kg/mol y un I_{HDF>95} de 67,4 kg/mol cuando se mide como se describe en la sección anterior de Métodos de prueba.

La capa sellante se forma a partir de una resina LLDPE con una densidad menor de 0,925 g/cm³ con un espesor de 5 µm.

- 10 Se deposita una capa de aluminio sobre la capa exterior de la película BOPE mediante metalización al vacío usando un metalizador industrial (Leybold PRO-M2500). La densidad óptica de la Estructura de la Invención 1 es 2,2.

Se miden la velocidad de transmisión de oxígeno (OTR) y la velocidad de transmisión de vapor de agua (WVTR) de las estructuras para evaluar su eficacia como películas barrera. También se miden los brillos de la superficie metalizada. Los resultados se muestran en la Tabla 2:

- 15 Tabla 2

	Sustrato	OTR (cc/m ² -día)	WVTR (g/m ² -día)	Brillo
Estructura de la Invención 1	BOPE	221	7,31	96,2
Estructura Comparativa A	PE soplado	298	6,45	95,1
Estructura Comparativa B	PP colado	153	1,28	96,9

- 20 En comparación con la Estructura Comparativa A, las propiedades barrera de la Estructura de la Invención 1 son mejores y comparables en términos de OTR y WVTR, respectivamente, aunque ninguna de las dos funcionó tan bien como la Estructura Comparativa B. Mientras tanto, la superficie metalizada de la Estructura de la Invención 1 es mucho más brillante que la Estructura Comparativa A, lo que puede ofrecer una apariencia más atractiva a los envases.

También se miden varias propiedades mecánicas de la Estructura de la Invención 1 y de las Estructuras Comparativas A y B. Los resultados se muestran en la Tabla 3, donde MD se refiere a las propiedades en la dirección de la máquina y TD a las propiedades en la dirección transversal o cruzada.

Tabla 3

	Estructura de la Invención 1	Estructura Comparativa A	Estructura Comparativa B
Tensión de rotura -MD (MPa)	70,6	34,9	66,0
Tensión de rotura -TD (MPa)	130,6	23,9	36,4
Deformación de rotura -MD (%)	371,5	604,8	655,5
Deformación de rotura -TD (%)	59,9	994,4	920,8
Módulo secante al 2% -MD (MPa)	409,3	272,6	844,8
Módulo secante al 2% -TD (MPa)	820,4	314,5	850,9
Módulo de Young -MD (MPa)	530,0	339,7	898,2
Módulo de Young -TD (MPa)	972,4	302,2	889,3
Resistencia a la punción (Fuerza a máximo, N)	163,8	32,9	29,4
Impacto de dardo (método A) (g)	729,2	<135,24	<135,24

- 25 Como se muestra en la Tabla 3, la Estructura de la Invención 1 muestra una excelente resistencia de la película en ambas direcciones, una rigidez decente en la dirección transversal y una tenacidad sobresaliente, como se muestra por la resistencia a la punción y la resistencia al dardo. Estos resultados muestran que la Estructura de la Invención 1 no solo funciona bien como una barrera, sino que también puede mejorar significativamente el desempeño durante el mal uso de los envases formados a partir de ella y de estructuras similares.
- 30

También se miden las resistencias del termosellado de la Estructura de la Invención 1 y de la Estructura Comparativa

B. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4

	Resistencia del termosellado de la Estructura de la Invención 1 (N/25 mm)	Resistencia del termosellado de la Estructura Comparativa B (N/25 mm)
90°C	6,3	No medida
100°C	23,6	No medida
110°C	27,8	5,3
120°C	25,7	22,1
130°C	35,8	22,4
140°C	33,4	24,1
150°C	34,5	26,3

- 5 La temperatura de inicio del termosellado es una propiedad importante y en algunas aplicaciones se puede considerar que es la temperatura más baja a la que una estructura presenta una resistencia del sellado de 25 N/25 mm. Para los datos anteriores, la Estructura de la Invención 1 exhibe una temperatura de inicio del termosellado que es ~20°C más baja que la temperatura de inicio del termosellado de la Película Comparativa B. Por lo tanto, como posible reemplazo de las películas de polipropileno metalizado, la Estructura de la Invención 1 puede ser útil en el aumento de la velocidad del envasado y en la reducción de la velocidad de las fugas.
- 10 En resumen, la Estructura de la Invención 1 posee buenas propiedades barrera, un excelente rendimiento mecánico y una resistencia del sellado a baja temperatura. Esta sinergia de funciones relevantes demuestra un excelente valor potencial para múltiples aplicaciones, incluidas, por ejemplo, los envases flexibles.

REIVINDICACIONES

1. Una estructura multicapa que comprende:
 - (a) una película de polietileno orientada biaxialmente que comprende una capa exterior que comprende una primera composición de polietileno que comprende al menos dos polietilenos lineales de baja densidad, en donde la primera composición de polietileno tiene una densidad de 0,910 a 0,940 g/cm³, donde la densidad se determina como se establece en la descripción, un $MW_{HDF > 95}$ mayor de 135 kg/mol y un $I_{HDF > 95}$ mayor de 42 kg/mol (medido con Fraccionamiento por Elución y Cristalización, CEF) en donde la película tiene un espesor de 10 a 60 μm (micrómetros) después de la orientación; y
 - (b) una capa de metal que comprende un metal depositado sobre la capa exterior, en donde el metal comprende Al, Zn, Au, Ag, Cu, Ni, Cr, Ge, Se, Ti, Sn u óxidos de los mismos, y en donde la estructura multicapa tiene una densidad óptica de 1,0 a 3,6, en donde la densidad óptica se mide usando un densímetro óptico,

en donde la estructura multicapa tiene un módulo secante al 2 % de al menos 300 MPa en la dirección de la máquina cuando se mide según la norma ASTM D882, y en donde la estructura multicapa tiene una velocidad de transmisión de gas oxígeno de 350 cc/[m²-día] o menos cuando se mide según la norma ASTM D3985-05.
2. La estructura multicapa de la reivindicación 1, en donde la película de polietileno orientada biaxialmente se orienta en la dirección de la máquina a una relación de estirado de 2:1 a 6:1 y en la dirección transversal a una relación de estirado de 2:1 a 9:1.
3. La estructura multicapa de la reivindicación 1 o de la reivindicación 2, en donde la película de polietileno orientada biaxialmente tiene una relación de estirado global (relación de estirado en la dirección de la máquina X relación de estirado en la dirección transversal) de 8 a 54.
4. La estructura multicapa de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la relación entre la relación de estirado en la dirección de la máquina y la relación de estirado en la dirección transversal es de 1:1 a 1:2,5.
5. La estructura multicapa de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la capa exterior de la película de polietileno orientada biaxialmente comprende al menos un 50 por ciento en peso de la primera composición de polietileno basado en el peso de la capa exterior, y en donde la capa exterior comprende además al menos uno de un polietileno de alta densidad, un polietileno de baja densidad, un polietileno de ultrabaja densidad, un plastómero de polietileno, un elastómero de polietileno, un copolímero de etileno y acetato de vinilo, un copolímero de etileno y acrilato de etilo y cualquier polímero que comprenda al menos un 50 % de monómero de etileno.
6. La estructura multicapa de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la película de polietileno orientada biaxialmente es una película multicapa.
7. La estructura multicapa de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la película de polietileno orientada biaxialmente comprende además una capa sellante.
8. La estructura multicapa de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la película de polietileno orientada biaxialmente es una película monocapa.
9. La estructura multicapa de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la estructura multicapa tiene un impacto de dardo de al menos 10 gramos/micra cuando se mide según la norma ASTM D1709 (Método A).
10. Un artículo que comprende la estructura multicapa de cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
11. Un proceso para fabricar una estructura multicapa que comprende:
 - (a) formar una película de polietileno con una capa exterior que comprende una primera composición de polietileno que comprende al menos dos polietilenos lineales de baja densidad, en donde la primera composición de polietileno tiene una densidad de 0,910 a 0,940 g/cm³, donde la densidad se determina como se establece en la descripción, un $MW_{HDF > 95}$ mayor de 135 kg/mol y un $I_{HDF > 95}$ mayor de 42 kg/mol;
 - (b) orientar biaxialmente la película de polietileno de la etapa (a) orientando la película en la dirección de la máquina a una relación de estirado de 2:1 a 6:1 y en la dirección transversal a una relación de estirado de 2:1 a 9:1, en donde la película de polietileno orientada tiene un espesor de 10 a 60 micrómetros después de la orientación; y
 - (c) depositar al vacío una capa de metal sobre la capa exterior de la película de polietileno, en donde el metal comprende Al, Zn, Au, Ag, Cu, Ni, Cr, Ge, Se, Ti, Sn u óxidos de los mismos, y en donde la estructura multicapa tiene una densidad óptica de 1,0 a 3,6, en donde la densidad óptica se mide usando un densímetro óptico.
12. El proceso de la reivindicación 11, en donde la relación de estirado en la dirección de la máquina es de 3:1 a 5:1 y la relación de estirado en la dirección transversal es de 3:1 a 8:1.

13. El proceso de la reivindicación 11 o de la reivindicación 12, en donde la relación entre la relación de estirado en la dirección de la máquina y la relación de estirado en la dirección transversal es de 1:1 a 1:2,5.