

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 952 515**

51 Int. Cl.:

**B32B 27/32** (2006.01)

**B32B 1/08** (2006.01)

**B32B 25/14** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.08.2016 PCT/US2016/046248**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.03.2017 WO17039986**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.08.2016 E 16754597 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.06.2023 EP 3344454**

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

30 Prioridad:

**31.08.2015 US 201562212161 P**

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

**31.10.2023**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LEE, JONG YOUNG y  
KARJALA, TERESA P.**

74 Agente/Representante:

**DEL VALLE VALIENTE, Sonia**

ES 2 952 515 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Películas multicapa y métodos de las mismas

## 5 Campo técnico

Las realizaciones de la presente descripción se refieren generalmente a películas multicapa y, más concretamente, a películas multicapa que tienen una elevada fuerza de adherencia y están sustancialmente libres de poliisobutileno (PIB).

## 10 Antecedentes

Las películas multicapa se utilizan frecuentemente en envases, y pueden envasar diversos artículos, tales como materiales agrícolas a granel, como la hierba y el heno, a pequeños artículos de supermercado, como carnes y hortalizas. Para todos estos artículos suele ser deseable tener una película fuerte y elástica que tenga un nivel suficiente de adherencia para que la película pueda adherirse a sí misma y/o a un artículo envuelto con la película.

Para conseguir el nivel deseado de adherencia, se pueden incorporar aditivos, como PIB, a una capa de adherencia para mejorar la adherencia de la capa de adherencia. Sin embargo, las películas que incluyen dichos aditivos pueden tener uno o más inconvenientes tales como 1) ser excesivamente ruidosas cuando se desenrollan de un rollo de película cuando se utilizan en una máquina de envoltura de alta velocidad, 2) tener que envejecerse durante un período de tiempo para que el aditivo migre a la superficie de la película (es decir, florezca) durante el período de envejecimiento, 3) contaminar el equipo de proceso, y 4) causar una adherencia de dos caras cuando se desea una adherencia de una cara. Además, estos aditivos pueden causar problemas de manipulación cuando están en forma líquida y gotean indebidamente de los equipos de proceso.

Las películas multicapa también pueden incorporar altas concentraciones de elastómeros de etileno/alfa-olefina para lograr un mayor nivel de pegajosidad o adherencia; sin embargo, los elastómeros de etileno/alfa-olefina pueden encarecer mucho las películas multicapa. Además, las películas pueden ser difíciles de procesar mediante técnicas de película soplada cuando se utilizan elastómeros de etileno/alfa-olefina a altas concentraciones (por ejemplo, más del 90 % en peso en una capa de adherencia) debido a su pegajosidad.

El documento US-2011/311792 A1 divulga películas estirables por una sola cara que tienen una capa estirable, una capa central y una capa desprendible, en donde la capa estirable comprende un copolímero de bloque de olefina y un polímero a base de etileno y la capa desprendible comprende un polímero a base de etileno y un polímero a base de propileno. El documento WO 2004/031049 A1 describe películas termoplásticas de una cara.

Por consiguiente, se pueden desear películas multicapa alternativas que tengan propiedades mejoradas, como una alta adherencia y/o un bajo nivel de ruido, a la vez que sean rentables y/o relativamente fáciles de fabricar mediante técnicas de película soplada.

## 40 Resumen

En realizaciones en el presente documento se describen películas multicapa. Las películas multicapa tienen una capa de adherencia y una capa desprendible, según la presente reivindicación 1.

La capa de adherencia comprende (i) un elastómero de etileno/alfa-olefina que tiene una densidad en el intervalo de 0,855 a 0,890 gramos/cm<sup>3</sup> y un índice de fusión ( $I_2$ ) en el intervalo de 0,1 a 30 gramos/10 minutos; y (ii) un polímero de polietileno seleccionado de polietileno de densidad ultrabaja, polietileno de densidad muy baja o combinaciones de los mismos, en donde el polímero de polietileno tiene una densidad en el intervalo de 0,885 a 0,915 gramos/cm<sup>3</sup>, un índice de fusión ( $I_2$ ) en el intervalo de 0,1 a 30 gramos/10 minutos, y una fracción de purga superior al 20 por ciento, determinada mediante el método de ensayo de fraccionamiento por elución de cristalización (CEF). La capa desprendible comprende un polietileno de baja densidad (LDPE) que tiene una densidad desde 0,915 hasta 0,930 g/cc (g/cm<sup>3</sup>), un índice de fusión,  $I_2$ , de 1,0 a 30,0 g/10 min, y una distribución de peso molecular, ( $M_w/M_n$ ), medida mediante la calibración convencional de la cromatografía de permeación en gel de triple detector, de 3,0 a menos de 7,0.

En las realizaciones en el presente documento también se describe un método para producir películas multicapa, según la presente reivindicación 15.

El método comprende la coextrusión de una composición de capa de adherencia con una composición de capa desprendible en una extrusora para formar un tubo que tiene una capa de adherencia y una capa desprendible, y el enfriamiento del tubo para formar una película multicapa. La composición de la capa de adherencia comprende (i) un elastómero de etileno/alfa-olefina que tiene una densidad en el intervalo de 0,855 a 0,890 gramos/cm<sup>3</sup> y un índice de fusión ( $I_2$ ) en el intervalo de 0,1 a 30 gramos/10 minutos; y (ii) un polímero de polietileno seleccionado de polietileno de densidad ultrabaja, polietileno de densidad muy baja o combinaciones de los mismos, en donde el polímero de polietileno tiene una densidad en el intervalo de 0,885 a 0,915 gramos/cm<sup>3</sup>, un índice de fusión ( $I_2$ ) en el intervalo de 0,1 a 30 gramos/10 minutos, y una fracción de purga superior al 20 por ciento, determinada mediante el método de

ensayo de fraccionamiento por elución de cristalización (CEF). La composición de la capa desprendible comprende un polietileno de baja densidad (LDPE) que tiene una densidad desde 0,915 hasta 0,930 g/cc, un índice de fusión,  $I_2$ , de 1,0 a 30,0 g/10 min, y una distribución de peso molecular, ( $M_w/M_n$ ), medida mediante la calibración convencional de la cromatografía de permeación en gel de triple detector, de 3,0 a menos de 7,0.

En la siguiente descripción detallada se expondrán características y ventajas adicionales de las realizaciones, y en parte resultarán evidentes para los expertos en la técnica a partir de esa descripción o se reconocerán al poner en práctica las realizaciones descritas en el presente documento, incluyendo la descripción detallada que sigue y las reivindicaciones. Debe entenderse que tanto la descripción anterior como la siguiente describen diversas realizaciones y están destinadas a proporcionar una visión general o marco para comprender la naturaleza y el carácter de la materia objeto reivindicada.

### Descripción detallada

Ahora se hará referencia en detalle a realizaciones de películas multicapa y materiales utilizados para fabricar dichas películas. Las películas multicapa se pueden usar en aplicaciones adhesivas de estiramiento. Sin embargo, se observa que esto es simplemente una implementación ilustrativa de las realizaciones descritas en el presente documento. Las realizaciones son aplicables a otras tecnologías que son susceptibles a problemas similares a los analizados anteriormente. Por ejemplo, las películas multicapa descritas en el presente documento pueden usarse como películas de protección de superficie, películas agrícolas, tales como envoltura de ensilado, o en otras aplicaciones de envasado flexible, tales como películas retráctiles, sacos de transporte de trabajo pesado, revestimientos, sacos, bolsas con base, bolsas de detergente, sobres, etc., todos los cuales están dentro del alcance de las presentes realizaciones.

En las realizaciones descritas en el presente documento, las películas multicapa comprenden una capa de adherencia y una capa desprendible. Opcionalmente, pueden colocarse una o más capas centrales entre la capa de adherencia y la capa desprendible. La capa de adherencia es una capa externa de la película multicapa que tiene un nivel suficiente de pegajosidad adhesiva de manera que la capa de adherencia de la película multicapa puede formar una unión desprendible 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 multicapa que presenta baja adhesión a la capa de adherencia. La capa desprendible puede permitir que se produzca separación entre la interfaz de capa de adherencia/capa desprendible en un rollo de modo que la película multicapa pueda desenrollarse de un carrete sin fuerza indebida o sin el desgarro de la película.

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

### Capa adhesiva

La capa de adherencia comprende un elastómero de etileno/alfa-olefina y un polímero de polietileno seleccionado de polietileno de densidad ultrabaja, polietileno de densidad muy baja o combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, la capa de adherencia comprende un elastómero de etileno/alfa-olefina y un polietileno de densidad ultrabaja. En otras realizaciones, la capa de adherencia comprende un elastómero de etileno/alfa-olefina y un polietileno de densidad muy baja. En otras realizaciones, la capa de adherencia comprende un elastómero de etileno/alfa-olefina, un polietileno de densidad ultrabaja y un polietileno de densidad muy baja.

En las realizaciones descritas en el presente documento, los elastómeros de etileno/alfa-olefina pueden comprender más del 50 % en peso de las unidades derivadas de etileno. Todos los valores individuales y subintervalos de más del 50 % en peso se incluyen y describen en el presente documento. Por ejemplo, el elastómero de etileno/alfa-olefina puede comprender al menos el 60 %, al menos el 70 %, al menos el 80 %, al menos el 90 %, al menos el 92 %, al menos el 95 %, al menos el 97 %, al menos el 98 %, al menos el 99 %, al menos el 99,5 %, de más del 50 % al 99 %, de más del 50 % al 97 %, de más del 50 % al 94 %, de más del 50 % al 90 %, del 70 % al 99,5 %, del 70 % al 99 %, del 70 % al 97 %, del 70 % al 94 %, del 80 % al 99,5 %, del 80 % al 99 %, del 80 % al 97 %, del 80 % al 94 %, del 80 % al 90 %, del 85 % al 99,5 %, del 85 % al 99 %, del 85 % al 97 %, del 88 % al 99,9 %, del 88 % al 99,7 %, del 88 % al 99,5 %, del 88 % al 99 %, del 88 % al 98 %, del 88 % al 97 %, del 88 % al 95 %, del 88 % al 94 %, del 90 % al 99,9 %, del 90 % al 99,5 %, del 90 % al 99 %, del 90 % al 97 %, del 90 % al 95 %, del 93 % al 99,9 %, del 93 % al 99,5 %, del 93 % al 99 % o del 93 % al 97 %, en peso de las unidades derivadas de

etileno. El elastómero de etileno/alfa-olefina puede comprender menos del 50 % en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de alfa-olefina. Todos los valores individuales y subintervalos de menos del 50 % en peso se incluyen y describen en el presente documento. Por ejemplo, el elastómero de etileno/alfa olefina puede comprender menos del 45 %, menos del 40 %, menos del 35 %, menos del 30 %, menos del 25 %, menos del 20 %, menos del 18 %, menos del 15 %, menos del 12 %, menos del 10 %, menos del 8 %, menos del 5 %, menos del 4 %, menos del 3 %, del 0,2 al 15 %, del 0,2 al 12 %, del 0,2 al 10 %, del 0,2 al 8 %, del 0,2 al 5 %, del 0,2 al 3 %, del 0,2 al 2 %, del 0,5 al 12 %, del 0,5 al 10 %, del 0,5 al 8 %, del 0,5 al 5 %, del 0,5 al 3 %, del 0,5 al 2,5 %, del 1 al 10 %, del 1 al 8 %, del 1 al 5 %, del 1 al 3 %, del 2 al 10 %, del 2 al 8 %, del 2 al 5 %, del 3,5 al 12 %, del 3,5 al 10 %, del 3,5 al 8 %, del 3,5 % al 7 % o del 4 al 12 %, del 4 al 10 %, del 4 al 8 %, o del 4 al 7 %, en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de alfa-olefina. El contenido de comonómero puede medirse usando cualquier técnica adecuada, tal como técnicas basadas en espectroscopía de resonancia magnética nuclear ("RMN") y, por ejemplo, mediante análisis de RMN <sup>13</sup>C como se describe en la patente estadounidense 7.498.282.

Entre los comonómeros de alfa-olefina adecuados se incluyen los que contienen de 3 a 20 átomos de carbono (C3-C20). Por ejemplo, la alfa-olefina puede ser una alfa-olefina C4-C20, una alfa-olefina C4-C12, una alfa-olefina C3-C10, una alfa-olefina C3-C8, una alfa-olefina C4-C8 o una alfa-olefina C6-C8. En algunas realizaciones, la alfa-olefina se selecciona del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno y 1-deceno. En otras realizaciones, la alfa-olefina se selecciona del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. En realizaciones adicionales, la alfa-olefina se selecciona del grupo que consiste en 1-hexeno y 1-octeno.

Los elastómeros de etileno/alfa-olefina ilustrativos para usar en una capa de adherencia se comercializan con los nombres comerciales AFFINITY™ de The Dow Chemical Company, ENGAGE™ de The Dow Chemical Company, INFUSE™ de The Dow Chemical Company, EXACT de ExxonMobil Chemical, y TAFMER™ de Mitsui Chemicals, Inc. Los elastómeros de etileno/alfa-olefina adecuados se describen adicionalmente en la patente estadounidense n.º 5.272.236 (Lai y col.), la patente estadounidense n.º 6.486.284 (Karande y col.) y la patente estadounidense n.º 6.100.341 (Friedman).

Los elastómeros de etileno/alfa-olefina se pueden producir usando catalizadores de sitio único. Los métodos para producir polímeros de olefina usando catalizadores de sitio único se describen en la patente estadounidense n.º 5.272.236 (Lai y col.) y la patente estadounidense n.º 6.486.284 (Karande y col.). Los sistemas catalizadores de sitio único pueden incluir catalizadores de metalloceno y catalizadores de post-metalloceno. En realizaciones ilustrativas, el elastómero de etileno/alfa-olefina puede producirse mediante un catalizador de metalloceno o un catalizador de post-metalloceno.

En algunas realizaciones, el elastómero de etileno/alfa-olefina puede incluir uno o más copolímeros de bloques de olefina. Los copolímeros de bloques 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 están unidas extremo a extremo con respecto a la funcionalidad etilénica polimerizada, en lugar de en forma colgante o injertada. Los bloques pueden diferir en la cantidad o tipo de comonómero incorporado, densidad, cantidad de cristalinidad, tamaño de cristalita atribuible a un polímero de tal composición, tipo o grado de tacticidad (isotáctico o sindiotáctico), regioregularidad o regioirregularidad, cantidad de ramificación (incluyendo ramificación de cadena larga o hiperramificación), homogeneidad o cualquier otra propiedad química o física. Los copolímeros de bloques de olefina adecuados se describen adicionalmente en la patente estadounidense n.º 7.608.668.

En las realizaciones descritas en el presente documento, los elastómeros de etileno/alfa-olefina tienen una densidad comprendida entre 0,855 y 0,890 gramos/cc. Todos los valores individuales y subintervalos de 0,855 g/cc a 0,890 g/cc se incluyen y se describen en el presente documento. 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. En otras realizaciones, los elastómeros de etileno/alfa-olefina pueden tener una densidad de 0,865 g/cc a 0,890 g/cc. La densidad puede medirse de acuerdo con ASTM D792.

En las realizaciones descritas en el presente documento, los elastómeros de etileno/alfa-olefina tienen un índice de fusión ( $I_2$ ) en el intervalo de 0,1 a 30 gramos/10 minutos. Todos los valores individuales y subintervalos de 0,1 a 30 gramos/10 minutos se incluyen y describen en el presente documento. Por ejemplo, en algunas realizaciones, los elastómeros de etileno/alfa-olefina pueden tener un índice de fusión ( $I_2$ ) en el intervalo de 0,1 a 20 gramos/10 minutos. En otras realizaciones, los elastómeros de etileno/alfa-olefina pueden tener un índice de fusión ( $I_2$ ) en el intervalo de 0,1 a 15 gramos/10 minutos. En realizaciones adicionales, los elastómeros de etileno/alfa-olefina pueden tener un índice de fusión ( $I_2$ ) en el intervalo de 0,1 a 10 gramos/10 minutos. El índice de fusión ( $I_2$ ) puede medirse según la norma ASTM D1238, condiciones de 190 °C/2,16 kg.

El elastómero de etileno/alfa-olefina puede incorporarse a una formulación de capa de adherencia en una cantidad basada en diversos factores, como las cantidades de otros polímeros (p. ej., ULDPE o polietileno de densidad ultrabaja y VLDPE o polietileno de densidad muy baja), la pegajosidad/adherencia deseados; el coste; la estabilidad adhesiva durante las condiciones de fabricación, transporte, almacenamiento y/o uso. En algunas realizaciones, el elastómero de etileno/alfa-olefina está presente en la capa de adherencia en una cantidad en el intervalo del 10 al 90 por ciento en peso de la capa de adherencia, en el intervalo del 15 al 90 por ciento en peso de la capa de adherencia, en el intervalo del 30 al 90 por ciento en peso de la capa de adherencia o incluso en el intervalo del 40 al 85 por ciento en peso de la capa de adherencia. Obviamente, todos los valores individuales y subintervalos del 10 al 90 por ciento en peso de la capa de adherencia se incluyen y describen en el presente documento.

La capa de adherencia también comprender un polímero de polietileno seleccionado entre ULDPE, VLDPE y combinaciones de los mismos. El ULDPE y/o el VLDPE puede incorporarse en las formulaciones de capa de adherencia en una cantidad basada en diversos factores, tales como las cantidades de otros ingredientes (p. ej., elastómero de etileno/alfa-olefina) presentes en la capa de adherencia, las propiedades de pegajosidad/adherencia deseadas en la película; el coste; la estabilidad adhesiva durante las condiciones de fabricación, transporte, almacenamiento y/o uso. En algunas realizaciones, el ULDPE y/o el VLDPE está presente en la capa de adherencia en una cantidad en el intervalo del 10 al 90 por ciento en peso de la capa de adherencia, en el intervalo del 20 al 85 por ciento en peso de la capa de adherencia, en el intervalo del 30 al 70 por ciento en peso de la capa de adherencia o incluso en el intervalo del 35 al 70 por ciento en peso de la capa de adherencia.

El ULDPE o VLDPE comprende, 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 comonómero etilénicamente insaturado. En algunas realizaciones, el comonómero es una alfa-olefina C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>. En otras realizaciones, el comonómero es una alfa-olefina C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>. En realizaciones adicionales, la alfa-olefina C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> se selecciona de propileno, 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno. En realizaciones aún más adicionales, el ULDPE o VLDPE puede ser un copolímero de etileno/propileno, copolímero de etileno/buteno, copolímero de etileno/hexeno, o copolímero de etileno/octeno. Se puede fabricar ULDPE o VLDPE usando técnicas de catalizador Ziegler-Natta para proporcionar un nivel deseado de fracción de purga. Los catalizadores de Ziegler-Natta se describen en las publicaciones estadounidenses número 2008/0038571 (Klitzmiller y col.) y 2008/0176981 (Biscoglio y col.). En algunas realizaciones, el ULDPE o VLDPE catalizado por Ziegler-Natta incluye un copolímero de etileno y del 3,5 al 10,5 por ciento en moles de al menos un comonómero seleccionado del grupo que consiste en  $\alpha$ -olefinas C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, dienos y cicloalquenos. "ULDPE" y "VLDPE" se pueden usar indistintamente. Véase, por ejemplo, la publicación estadounidense número 2008/0038571 (Klitzmiller y col.). 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 (solución). Los ULDPE adecuados incluyen ATTANE™ 4404 comercializado por The Dow Chemical Company. Los VLDPE adecuados incluyen DDDDB-9042 NT VLDPE, comercializado por The Dow Chemical Company.

En las realizaciones descritas en el presente documento, el polímero de polietileno tiene una densidad de 0,885 a 0,915 g/cc. Todos los valores individuales y subintervalos de 0,885 a 0,915 g/cc se incluyen y se describen en el presente documento. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el polímero de polietileno tiene una densidad de 0,885 a 0,910 g/cc. En otras realizaciones, el polímero de polietileno tiene una densidad de 0,890 a 0,915 g/cc. En realizaciones adicionales, el polímero de polietileno tiene una densidad de 0,890 a 0,912 g/cc. En otras realizaciones adicionales, el polímero de polietileno tiene una densidad de 0,895 a 0,905 g/cc. En otras realizaciones adicionales, el polímero de polietileno tiene una densidad de 0,899 a 0,905 g/cc. La densidad puede medirse de acuerdo con ASTM D792.

En las realizaciones descritas en el presente documento, el polímero de polietileno tiene un índice de fusión ( $I_2$ ) en el intervalo de 0,1 a 30 gramos/10 minutos. Todos los valores individuales y subintervalos de 0,1 a 30 gramos/10 minutos se incluyen y se describen en el presente documento. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el polímero de polietileno tiene un índice de fusión ( $I_2$ ) en el intervalo de 0,1 a 25 g/10 minutos. En otras realizaciones, el polímero de polietileno tiene un índice de fusión ( $I_2$ ) en el intervalo de 0,1 a 20 g/10 minutos. En realizaciones adicionales, el polímero de polietileno tiene un índice de fusión ( $I_2$ ) en el intervalo de 0,1 a 15 g/10 minutos. En otras realizaciones adicionales, el polímero de polietileno tiene un índice de fusión ( $I_2$ ) en el intervalo de 0,1 a 10 g/10 minutos. En otras realizaciones adicionales, el polímero de polietileno tiene un índice de fusión ( $I_2$ ) en el intervalo de 0,5 a 10 gramos/10 minutos. El índice de fusión ( $I_2$ ) puede medirse según la norma ASTM D1238, condiciones de 190 °C/2,16 kg.

En las realizaciones descritas en el presente documento, el polímero de polietileno puede tener una distribución de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) de 3,0 a 6,0. La distribución del peso molecular puede describirse como la relación del peso molecular promedio en masa ( $M_w$ ) al peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) (es decir,  $M_w/M_n$ ), y puede medirse mediante técnicas de cromatografía de permeación en gel convencionales.

En las realizaciones descritas en el presente documento, el polímero de polietileno tiene una fracción de purga de más del 20 por ciento, determinada mediante el método de ensayo de fraccionamiento por elución de cristalización (CEF). La fracción de purga puede referirse cualitativamente a copolímeros de poliolefina ramificados (por ejemplo, muy ramificados) y no cristalizables que pueden generarse durante un proceso de polimerización mediante un catalizador de Ziegler-Natta (catalizador "Z-N"), y pasar a formar parte del producto final de polietileno. Sin quedar limitados a la teoría, se cree que un polímero de polietileno que tiene una fracción de purga de al menos el 20 % en peso, según se determina por el método de ensayo de CEF, puede mezclarse con elastómero de etileno/alfa-olefina para proporcionar una capa de adherencia con propiedades de adherencia deseables. En algunas realizaciones, el polímero de polietileno tiene una fracción de purga superior al 22 por ciento o superior al 25 por ciento. En otras realizaciones, el polímero de polietileno puede tener una fracción de purga inferior al 45 por ciento, o inferior al 40 por ciento. Por supuesto, debe entenderse que pueden utilizarse polímeros de polietileno que tengan mayores cantidades de fracción de purga.

Sin quedar limitados a la teoría, se cree que la combinación de (i) un elastómero de etileno/alfa-olefina y (ii) un polímero de polietileno que tenga una fracción de purga superior al 20 por ciento, puede proporcionar una adherencia similar o mejorada en la capa de adherencia en comparación con una capa de adherencia que tenga un nivel más alto de elastómero de PE

(polietileno) y ningún polímero de polietileno que tenga una fracción de purga superior al 20 por ciento. Específicamente, se cree que los elastómeros de etileno/alfa-olefina pueden dar a la capa de adherencia una superficie lisa (es decir, una mejor conformabilidad de la superficie) mientras que el polímero de polietileno que tiene una fracción de purga superior al 20 por ciento puede permitir un mecanismo de difusión a través de la interfaz del polímero para formar entrecruzamientos dentro de la matriz polimérica. La reducción de la cantidad de elastómero de PE en una capa de adherencia para proporcionar las propiedades adhesivas deseadas puede ser ventajosa, ya que el elastómero de PE puede ser relativamente caro y/o puede ser difícil de procesar con técnicas de película soplada cuando se utiliza en concentraciones relativamente altas (por ejemplo, más del 90 % en peso de una capa) debido a su pegajosidad. Además, la capa de adherencia puede tener las propiedades adhesivas deseadas sin incluir poliisobutileno (PIB) (es decir, sin PIB). Eliminar la necesidad de aditivos de PIB puede ser ventajoso, ya que los aditivos a veces se someten a un período de maduración que requiere mucho tiempo para que el aditivo migre a la superficie de la película (es decir, florezca). Además, los aditivos pueden estar en forma líquida y, por tanto, gotear indebidamente de los equipos de proceso. Además, los aditivos pueden contaminar el equipo de proceso, causar una cantidad indebida de ruido al desenrollar un rollo de película y/o causar adherencia por las dos caras donde no se desea.

El polímero de polietileno (ULDPE y/o VLDPE) puede incorporarse a la capa de adherencia en una concentración suficiente para permitir una menor cantidad de elastómero de etileno/alfa-olefina presente en la capa de adherencia, sin dejar de proporcionar las propiedades de adherencia deseadas. Esto puede ser ventajoso, ya que los elastómeros de etileno/alfa-olefina pueden ser relativamente más caros que el polímero de polietileno (ULDPE y/o VLDPE). Además, el elastómero de etileno/alfa-olefina puede ser difícil de procesar utilizando técnicas de película soplada, en particular, cuando el elastómero de etileno/alfa-olefina está presente en concentraciones relativamente elevadas (por ejemplo, más del 90 % en peso) en la capa de adherencia debido a su pegajosidad. En algunas realizaciones, la capa de adherencia puede contener del 30 % al 70 % en peso de polímero de polietileno (ULDPE y/o VLDPE) y del 70 % al 30 % en peso de elastómero de etileno/alfa-olefina.

Opcionalmente, la capa de adherencia puede incluir uno o más aditivos y/o polímeros adicionales. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la capa de adherencia puede incluir opcionalmente polietileno de baja densidad (LDPE) y/o polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), según se desee. El polietileno de baja densidad puede tener una densidad en el intervalo de 0,915 a 0,935 gramos/cm<sup>3</sup> y un índice de fusión en el intervalo de 0,1 a 30 gramos/10 minutos. El polietileno lineal de baja densidad puede tener una densidad en el intervalo de 0,912 a 0,940 gramos/cm<sup>3</sup> y un índice de fusión en el intervalo de 0,5 a 30 gramos/10 minutos. La capa de adherencia puede incluir LDPE en una cantidad del 0 al 30 por ciento en peso de la capa de adherencia. La capa de adherencia puede incluir LLDPE en una cantidad del 0 al 30 por ciento en peso de la capa de adherencia. En algunas realizaciones, la capa de adherencia puede incluir LDPE en una cantidad del 0 al 30 por ciento en peso de la capa de adherencia y LLDPE en una cantidad del 0 al 30 por ciento en peso de la capa de adherencia.

El elastómero de etileno/alfa-olefina puede mezclarse en seco con el polímero de polietileno para formar una mezcla de capa de adherencia. Los métodos para mezclar resinas en seco pueden encontrarse en la patente estadounidense n.º 3.318.538 (Needham).

El elastómero de etileno/alfa-olefina también puede fundirse con el polímero de polietileno para formar una mezcla de capa de adherencia. Los métodos para mezclar resinas fundidas pueden encontrarse en la patente estadounidense n.º 6.111.019 (Arjunan y col.).

La mezcla de la capa de adherencia puede utilizarse en un proceso de extrusión para formar una capa de adherencia mediante, por ejemplo, técnicas de película soplada.

#### Capa desprendible

La capa desprendible comprende un polietileno de baja densidad (LDPE). En las realizaciones descritas en el presente documento, la capa desprendible comprende del 50 % en peso al 100 % en peso del LDPE. Todos los valores individuales y subintervalos del 50 % en peso al 100 % en peso se incluyen y se describen en el presente documento. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la capa desprendible comprende del 55 % en peso al 100 % en peso, del 60 % en peso al 100 % en peso, del 65 % en peso al 100 % en peso, del 70 % en peso al 100 % en peso, del 75 % al 100 % en peso, del 80 % al 100 % en peso, del 85 % al 100 % en peso, del 90 % al 100 % en peso, del 95 % al 100 % en peso de la capa desprendible de LDPE.

El polietileno de baja densidad tiene una densidad de 0,915 g/cc a 0,930 g/cc. Todos los valores individuales y subintervalos de al menos 0,915 g/cc a 0,930 g/cc se incluyen y describen en el presente documento. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el polietileno de baja densidad puede tener una densidad de 0,917 g/cc a 0,930 g/cc, de 0,917 g/cc a 0,928 g/cc, de 0,917 g/cc a 0,925 g/cc o de 0,919 g/cc a 0,925 g/cc. La densidad puede medirse de acuerdo con ASTM D792.

El polietileno de baja densidad tiene un índice de fusión, o I<sub>2</sub>, de 1,0 g/10 min a 30,0 g/10 min. Todos los valores individuales y subintervalos de 1,0 g/10 min a 30,0 g/10 min se incluyen y describen en el presente documento. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el polietileno de baja densidad puede tener un índice de fusión de 1,0 a 25,0 g/10 min, de 1,0 a 20,0 g/10 min, de 1,0 a 15,0 g/10 min, de 1,0 a 10,0 g/10 min, de 1,0 a 8,0 g/10 min, de 1,0

a 5,0 g/10 min, de 1,0 a 3,0 g/10 min, de 1,5 a 2,75 g/10 min, o de 1,75 a 2,75 g/10 min. El índice de fusión, I<sub>2</sub>, puede medirse según la norma ASTM D1238 (190 °C y 2,16 kg).

El polietileno de baja densidad tiene una distribución de peso molecular (MWD o Mw/Mn), medida mediante la calibración convencional de la cromatografía de permeación en gel de triple detector (TDGPC), de 3,0 a menos de 7,0. Todos los valores individuales y subintervalos de 3,0 a menos de 7,0 se incluyen y describen en el presente documento. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el polietileno de baja densidad puede tener una MWD, medida mediante TDGPC, de 3,0 a 6,8, de 3,0 a 6,6, de 3,0 a 6,5, de 3,5 a 6,6, de 3,5 a 6,5, de 4,0 a 6,6, o de 4,0 a 6,5. A continuación se describe el método de ensayo de TDGPC.

En las realizaciones descritas en el presente documento, el polietileno de baja densidad puede tener un peso molecular promedio en número, medido mediante la calibración normal de TDGPC, de 10.000 a 20.000 g/mol. Todos los valores individuales y subintervalos de 10.000 a 20.000 g/mol se incluyen y describen en el presente documento. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el polietileno de baja densidad puede tener un peso molecular promedio en número, medido mediante la calibración convencional de TDGPC, de 12.000 a 18.000 g/mol, o de 14.000 a 17.000 g/mol.

En las realizaciones descritas en el presente documento, el polietileno de baja densidad puede tener un peso molecular promedio en peso, medido mediante la calibración normal de TDGPC, de 75.000 a 95.000 g/mol. Todos los valores individuales y subintervalos de 75.000 a 95.000 g/mol se incluyen y describen en el presente documento. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el polietileno de baja densidad puede tener un peso molecular promedio en peso, medido mediante la calibración convencional de TDGPC, de 77.000 a 93.000 g/mol, o de 80.000 a 91.000 g/mol.

En las realizaciones descritas en el presente documento, el polietileno de baja densidad puede tener un peso molecular promedio z, medido mediante la calibración normal de TDGPC, de 250.000 a 300.000 g/mol. Todos los valores individuales y subintervalos de 250.000 a 300.000 g/mol se incluyen y describen en el presente documento. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el polietileno de baja densidad puede tener un peso molecular promedio z, medido mediante la calibración convencional de TDGPC, de 260.000 a 290.000 g/mol, o de 270.000 a 285.000 g/mol.

En las realizaciones descritas en el presente documento, el polietileno de baja densidad puede tener un peso molecular promedio en masa absoluto, medido mediante TDGPC, de 130.000 a 185.000 g/mol. Todos los valores individuales y subintervalos de 130.000 a 185.000 g/mol se incluyen y describen en el presente documento. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el polietileno de baja densidad puede tener un peso molecular promedio en masa absoluto, medido mediante TDGPC, de 140.000 a 170.000 g/mol, o de 155.000 a 163.000 g/mol.

En las realizaciones descritas en el presente documento, el polietileno de baja densidad puede tener un peso molecular promedio z absoluto, medido mediante TDGPC, de 1.000.000 a 3.500.000 g/mol. Todos los valores individuales y subintervalos de 1.000.000 a 3.500.000 g/mol se incluyen y describen en el presente documento. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el polietileno de baja densidad puede tener un peso molecular promedio z absoluto, medido mediante TDGPC, de 1.400.000 a 3.300.000 g/mol, o de 2.500.000 a 3.500.000 g/mol.

En las realizaciones descritas en el presente documento, el polietileno de baja densidad puede tener una Mw(abs)/Mn(conv), medida mediante TDGPC, de 1,5 a 2,1. Todos los valores individuales y subintervalos de 1,5 a 2,1 se incluyen y describen en el presente documento. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el polietileno de baja densidad puede tener una Mw(abs)/Mn(conv), medida mediante TDGPC, de 1,6 a 2,1, o de 1,7 a 2,05.

En las realizaciones descritas en el presente documento, el polietileno de baja densidad puede tener un gpcBR de 1,0 a 1,9. Todos los valores individuales y subintervalos de 1,0 a 1,9 se incluyen y describen en el presente documento. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el polietileno de baja densidad puede tener un gpcBR, medido mediante TDGPC, de 1,3 a 1,8, de 1,4 a 1,7 o de 1,5 a 1,7.

En las realizaciones descritas en el presente documento, el polietileno de baja densidad puede tener una resistencia a la fusión, medida a 190 °C, de 3 a 10 cN. Todos los valores individuales y subintervalos de 3 a 10 cN se incluyen y describen en el presente documento. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el polietileno de baja densidad puede tener una resistencia a la fusión, medida a 190 °C, de 4 a 9 cN, o de 4,5 a 9 cN.

En las realizaciones descritas en el presente documento, el polietileno de baja densidad puede tener una viscosidad a 0,1 rad/s a 190 °C, medida mediante el método de espectroscopia mecánica dinámica (DMS), de 3.000 a 7.000 Pa-s. Todos los valores individuales y subintervalos de 3.000 a 7.000 Pa-s se incluyen y describen en el presente documento. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el polietileno de baja densidad puede tener una viscosidad a 0,1 rad/s a 190 °C medida mediante el método de espectroscopia mecánica dinámica (DMS) de 4.000 a 7.000 Pa-s, o de 5.000 a 6.000 Pa-s.

En las realizaciones descritas en el presente documento, el polietileno de baja densidad puede tener una relación de viscosidad (viscosidad a 0,1 rad/s dividida entre la viscosidad a 100 rad/s, ambas medidas a 190 °C utilizando DMS) de 7 a 15. Todos los valores individuales y subintervalos de 7 a 15 se incluyen y describen en el presente documento. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el polietileno de baja densidad puede tener una relación de viscosidad (viscosidad a 0,1 rad/s dividida entre la viscosidad a 100 rad/s, ambas medidas a 190 °C utilizando DMS) de 8 a 14, de 9 a 13, o de 10 a 12.

En las realizaciones descritas en el presente documento, el polietileno de baja densidad puede tener un tan delta a 0,1 rad/s, medida a 190 °C mediante DMS, de 4,5 a 10. Todos los valores individuales y subintervalos de 4,5 a 10 se incluyen y describen en el presente documento. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el polietileno de baja densidad puede tener un tan delta a 0,1 rad/s, medida a 190 °C utilizando DMS, de 5 a 7, o de 5,5 a 6,5.

El LDPE puede incluir polímeros ramificados que se polimerizan parcial o totalmente en autoclave y/o reactores tubulares, o cualquier combinación de los mismos, utilizando cualquier tipo de reactor o configuración de reactor conocida en la técnica, a presiones superiores a 100 MPa (14.500 psi) con el uso de iniciadores de radicales libres, tales como, peróxidos (*véase, por ejemplo*, la patente estadounidense n.º 4.599.392). En algunas realizaciones, el LDPE puede fabricarse en un proceso de autoclave en condiciones monofásicas diseñadas para conferir altos niveles de ramificación de cadena larga, como el descrito en la publicación de patente PCT WO 2005/023912. En algunas realizaciones, el LDPE puede fabricarse en un proceso de autoclave en una región de dos fases para producir un LDPE con una distribución de peso molecular más estrecha y menos ramificaciones de cadena larga, lo que da como resultado un LDPE con buenas propiedades ópticas y otras propiedades de la película. La región de dos fases en el proceso de autoclave de alta presión se consigue generalmente con una presión más baja y también puede lograrse mediante el uso de un antidisolvente inerte, como nitrógeno, en la mezcla de reacción (Handbook of Vinyl Polymers: Radical Polymerization, Process, and Technology, 2.<sup>a</sup> edición, editado por M. K. Mishra e Y. Yagci, CRC Press, pág. 382, 2009). En algunas realizaciones, el LDPE puede fabricarse en un proceso tubular en condiciones para producir LDPE con una distribución de peso molecular más estrecho o moderado, como el descrito en las publicaciones de patentes PCT WO 2011/019563 y 2010/042390. En algunas realizaciones, el LDPE es un homopolímero. En algunas realizaciones, el polietileno de baja densidad no contiene azufre. En algunas realizaciones, el polietileno de baja densidad contiene menos de 5 ppm, además menos de 2 ppm, además, menos de 1 ppm y además menos de 0,5 ppm de azufre. Las resinas de LDPE ilustrativas pueden incluir, entre otras, las resinas comercializadas por The Dow Chemical Company, como las resinas LDPE 640I o LDPE 608A. Otras resinas de LDPE ilustrativas se describen en los documentos WO 2014/051682 y WO 2012/082393.

En realizaciones descritas en el presente documento, la capa desprendible puede comprender, además, un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE). En algunas realizaciones, la capa desprendible puede comprender, además, un LLDPE presente en una cantidad en el intervalo del 1 % en peso al 100 % en peso, del 1 % en peso al 50 % en peso, del 1 % en peso al 40 % en peso, del 1 % en peso al 30 % en peso, del 1 % en peso al 25 % en peso, del 5 % en peso al 40 % en peso, del 5 % en peso al 30 % en peso, del 5 % en peso al 25 % en peso, del 10 % en peso al 40 % en peso, del 10 % en peso al 30 % en peso, o del 10 % en peso al 25 % en peso de la capa desprendible. El LLDPE puede tener una densidad en el intervalo de 0,912 a 0,940 gramos/cm<sup>3</sup>, medida según la norma ASTM D792, y un índice de fusión, I<sub>2</sub>, en el intervalo de 0,5 a 30 gramos/10 minutos, medido según la norma ASTM D1238, en condiciones de 190 °C/2,16 kg.

#### Capa central

Opcionalmente, una película multicapa descrita en el presente documento puede incluir una o más capas centrales colocadas entre la capa de adherencia y la capa desprendible. En algunas realizaciones, la película multicapa comprende una capa central colocada entre la capa de adherencia y la capa desprendible. En otras realizaciones, la película multicapa comprende una única capa central colocada entre y en contacto con al menos una parte de la capa de adherencia y la capa desprendible.

La capa central puede incluir uno o más LLDPE, LDPE, elastómero de etileno/alfa-olefina, elastómero de polipropileno y/o acetato de etilvinilo (EVA). En algunas realizaciones, la capa central comprende LDPE en una cantidad del 0 al 100 por ciento, del 25 al 100 por ciento, del 30 al 100 por ciento, del 40 al 100 por ciento, del 50 al 100 por ciento, del 60 al 100 por ciento, del 65 al 100 por ciento, del 70 al 100 por ciento o del 75 al 100 por ciento, en 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 etilvinilacetato. El uno o más de elastómero de etileno/alfa-olefina, elastómero de polipropileno o etilvinilacetato pueden estar presentes en cantidades que varían del 1 al 30 por ciento, del 1 al 25 por ciento, del 1 al 20 por ciento, o del 1 al 15 por ciento, por 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 del 1 al 50 por ciento, del 1 al 35 por ciento, del 1 al 25 por ciento, o del 1 al 20 por ciento, por peso, de la capa central. El LLDPE ilustrativo para su uso en la capa central de una película multicapa se comercializa con los nombres comerciales ELITE™, TUFLIN™ y DOWLEX™ de The Dow Chemical Company.

Las películas multicapa descritas en el presente documento pueden producirse mediante diversas técnicas, tales como técnicas de película soplada. Los métodos de fabricación de películas multicapa sopladas se describen en la patente estadounidense n.º 6.521.338 (Maka). Por ejemplo, en algunas realizaciones, se puede fabricar una película soplada multicapa coextruyendo una composición de capa de adherencia con la composición de capa desprendible (y, opcionalmente, una composición de capa de núcleo) en una extrusora para formar un tubo que tenga una capa de adherencia y una capa desprendible, y enfriando el tubo para formar una película estirable soplada multicapa.

En las realizaciones descritas en el presente documento, las películas multicapa pueden presentar un nivel de adherencia suficientemente alto y/o un nivel de ruido relativamente reducido que puede producirse al desenrollar

un rollo de la película multicapa. En algunas realizaciones, la película multicapa presenta un nivel de ruido inferior a 90 decibelios (dB) cuando la capa desprendible comprende un 100 % en peso de LDPE, tal como se describe en el presente documento. En algunas realizaciones, la película multicapa presenta un valor de adherencia superior a 200 g cuando la capa desprendible comprende 100 % en peso de LDPE, tal como se describe en el presente documento. En algunas realizaciones, la película multicapa presenta un nivel de ruido inferior a 90 decibelios (dB) y un valor de adherencia superior a 200 g cuando la capa desprendible comprende 100 % en peso de LDPE, tal como se describe en el presente documento.

Las realizaciones de las películas multicapa se describirán ahora adicionalmente en los siguientes ejemplos ilustrativos.

#### Métodos de ensayo

##### Densidad

La densidad puede medirse de acuerdo con ASTM D-792.

##### Índice de fusión

El índice de fusión ( $I_2$ ) puede medirse según la norma ASTM D-1238, procedimiento B (condiciones de 190 °C/2,16 kg). El índice de fusión ( $I_{10}$ ) puede medirse según la norma ASTM D-1238, procedimiento B (condiciones de 190 °C/10,0 kg).

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

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

La calibración del conjunto de columnas de CPG se realizó con 21 patrones de poliestireno de distribución del peso molecular estrecho con pesos moleculares que varían de 580 a 8.400.000 y estaban dispuestos en 6 mezclas de tipo "cóctel" con al menos una década de separación entre los pesos moleculares individuales. Los patrones se adquirieron de Agilent Technologies. Los patrones de poliestireno se prepararon a 0,025 gramos en 50 mililitros de disolvente para pesos moleculares iguales o superiores a 1.000.000 y 0,05 gramos en 50 mililitros de disolvente para pesos moleculares inferiores a 1.000.000. Los patrones de poliestireno se disolvieron a 80 grados Celsius con agitación suave durante 30 minutos. Los pesos moleculares de picos estándar de poliestireno se convirtieron al peso molecular del 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.

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

Se realizó el recuento total de placas del conjunto de columnas GPC con Eicosano (preparado a 0,04 g en 50 mililitros de TCB y se disolvió durante 20 minutos con agitación suave). El recuento de placas (ecuación 2) y simetría (ecuación 3) se midieron en una inyección de 200 microlitros según las siguientes ecuaciones:

$$\text{Recuento de placas} = 5,54 * \left( \frac{RV_{\text{pico máx}}}{\text{Anchura del pico a } \frac{1}{2} \text{ altura}} \right)^2 \quad (\text{EC2})$$

donde RV es el volumen de retención en mililitros, el ancho de pico está en mililitros, el pico máx. es la altura máxima del pico, y  $\frac{1}{2}$  de altura es  $\frac{1}{2}$  de altura del pico máximo.

$$\text{Simetría} = \frac{(RV_{\text{un décimo de la altura de pico anterior}} - RV_{\text{pico máx}})}{(RV_{\text{pico máx}} - RV_{\text{un décimo de la altura de pico posterior}})} \quad (\text{EC3})$$

donde RV es el volumen de retención en mililitros y la anchura de pico está en mililitros, el pico máx. es la posición máxima del pico, una décima altura es 1/10 de altura del pico máximo, el pico trasero se refiere a la cola de pico en volúmenes de retención posteriores que el pico máx., y el pico frontal se refiere al frente de pico en volúmenes de

retención anteriores que el pico máx. El recuento de placas para el sistema cromatográfico debería ser mayor de 24.000 y la simetría debería estar entre 0,98 y 1,22.

Las muestras se prepararon de manera semiautomática con el software PolymerChar "Instrument Control", en donde las muestras se seleccionaron con un objetivo de peso de 2 mg/ml y el disolvente (que contenía 200 ppm de BHT) se añadió a un vial con tapa de membrana de goma previamente rociado con nitrógeno, mediante el automuestreador de alta temperatura PolymerChar. Las muestras se disolvieron durante 2 horas a 160 °Celsius bajo agitación de "baja velocidad".

Los cálculos de  $M_n$ ,  $M_w$  y  $M_z$  se basaron en los resultados de GPC utilizando el detector IR5 interno (canal de medición) del cromatógrafo de PolymerChar GPC-IR según las ecuaciones 4–6, usando el software PolymerChar GPCOne™, el cromatograma de IR con el valor inicial restado en cada punto de recolección de datos igualmente separado (i), y el peso molecular equivalente de polietileno obtenido de la curva patrón de calibración estrecha para el punto (i) de la ecuación 1.

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

$$M_w = \frac{\sum_i (IR_i * M_{polietileno_i})}{\sum_i IR_i} \quad (EC5)$$

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

Para controlar las desviaciones con el tiempo, se introdujo un marcador de caudal (decano) en cada muestra mediante una microbomba controlada con el sistema PolymerChar GPC-IR. Este marcador de caudal se usó para corregir linealmente el caudal para cada muestra mediante la alineación del respectivo pico de decano dentro de la muestra a la del pico de decano dentro de la calibración de patrones estrecha. Se supone que cualquier cambio en el momento del pico del marcador de decano está relacionado con un desplazamiento lineal tanto en el caudal como en la pendiente cromatográfica. Para facilitar la mayor precisión de una medición de RV del pico del marcador de flujo, se usa una rutina de ajuste de mínimos cuadrados para ajustar el pico del cromatograma de concentración de marcador de flujo a una ecuación cuadrática. La primera derivada de la ecuación cuadrática se usa entonces para resolver la posición pico real. Después de calibrar el sistema basándose en un pico de marcador de flujo, el caudal efectivo (como una medición de la pendiente de calibración) se calcula como la ecuación 7. El procesamiento del pico del marcador de flujo se realizó mediante el software PolymerChar GPCOne™.

$$Caudal_{efectivo} = Caudal_{nominal} \times \frac{Marcador\ de\ flujo_{Calibración}}{Marcador\ de\ flujo_{Observado}} \quad (EC7)$$

#### Cromatografía de permeación en gel de triple detector (TDGPC)

El sistema cromatográfico consistió en un cromatógrafo GPC-IR de alta temperatura PolymerChar (Valencia, España) equipado con un detector infrarrojo IR5 interno (IR5) y un viscosímetro de 4 capilares (DV) acoplado a un detector de dispersión de luz láser (LS) de 2 ángulos modelo 2040 de Precision Detectors (actualmente Agilent Technologies). Para todas las mediciones de dispersión de la luz, se utiliza el ángulo de 15 grados. El compartimento de horno de muestreador automático se ajustó a 160 °Celsius y el compartimento de columna se ajustó a 150 °Celsius. Las columnas usadas fueron 4 columnas de lecho mixto lineal de 30 cm 20 micrómetros de Agilent "Mixed A" y una precolumna de 20 µm. El disolvente cromatográfico usado fue 1,2,4 triclorobenceno y contenía 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). La fuente de disolvente se roció con nitrógeno. El volumen de inyección usado fue 200 microlitros y el caudal fue 1,0 mililitros/minuto.

La calibración y el cálculo de los momentos y la distribución del peso molecular convencional (utilizando las columnas de 20 µm “Mixed A”) se realizaron según el método descrito anteriormente, análogo al procedimiento de CPG convencional utilizando las columnas “Mixed B”.

La estrategia sistemática para la determinación de las compensaciones multidetector se realiza de una manera coherente con la publicada por Balke, Mourey y col. (Mourey y Balke, *Chromatography Polym.* Cap. 12, (1992)) (Balke, Thitiratsakul, Lew, Cheung, Mourey, *Chromatography Polym.* Cap. 13, (1992)), optimizando los resultados del log del detector triple (MW e IV) de un patrón amplio de homopolímero de polietileno ( $M_w/M_n > 3$ ) a los resultados de la calibración de la columna de patrón estrecho a partir de la curva patrón de calibración estrecha utilizando el software PolymerChar GPCOne™.

Los datos del peso molecular se obtienen de manera coherente con lo publicado por Zimm (Zimm, B.H., *J. Chem. Phys.*, 16, 1099 (1948)) y Kratochvil (Kratochvil, P., *Classical Light Scattering from Polymer Solutions*, Elsevier, Oxford, NY (1987)) utilizando el software PolymerChar GPCOne™. La concentración total inyectada utilizada en la determinación del peso molecular se obtiene a partir del área del detector de masas, y la constante del detector de masas deriva de un homopolímero de polietileno lineal adecuado, o uno de los patrones de polietileno estándar del peso molecular promedio conocido. Los pesos moleculares calculados (utilizando GPCOne™) se obtuvieron utilizando una constante de dispersión de luz obtenida a partir de uno o más de los patrones de polietileno mencionados a continuación, y un coeficiente de concentración del índice de refracción,  $dn/dc$ , de 0,104. En general, la respuesta del detector de masas (IR5) y la constante de dispersión de la luz (determinada utilizando GPCOne™) deben determinarse a partir de un patrón lineal con un peso molecular superior a aproximadamente 50.000 g/mol. La calibración del viscosímetro (determinada utilizando GPCOne™) puede lograrse utilizando los métodos descritos por el fabricante o, como alternativa, utilizando los valores publicados de los patrones lineales adecuados, tales como Materiales patrones de referencia (SMR) 1475a (disponible del National Institute of Standards and Technology (NIST)). Se calcula una constante viscosimétrica (obtenida mediante GPCOne™) que relaciona el área específica de viscosidad (DV) y la masa inyectada para el patrón de calibración con su viscosidad intrínseca. Se supone que las concentraciones cromatográficas son lo suficientemente bajas para eliminar el abordaje de los efectos del segundo coeficiente virial (efectos de la concentración sobre el peso molecular).

El peso molecular promedio en peso absoluto ( $M_w(abs)$ ) se obtiene (utilizando GPCOne™) a partir del área del cromatograma integrado de dispersión de luz (LS) (factorizado por la constante de dispersión de luz) dividido entre la masa recuperada de la constante de masa y el área del detector de masas (IR5). Las respuestas de peso molecular y viscosidad intrínseca se extrapolan en los extremos cromatográficos donde la relación señal/ruido se vuelve baja (utilizando GPCOne™). Otros momentos respectivos,  $M_n(abs)$  y  $M_z(abs)$  se calculan según las ecuaciones 8–9 de la siguiente manera:

$$M_{n(Abs)} = \frac{\sum_i IR_i}{\sum_i \left( \frac{IR_i}{M_{Absoluta_i}} \right)} \quad (EC8)$$

$$M_{z(Abs)} = \frac{\sum_i \left( IR_i * M_{Absoluta_i}^2 \right)}{\sum_i \left( IR_i * M_{Absoluta_i} \right)} \quad (EC9)$$

La viscosidad intrínseca absoluta ( $IV_{(Abs)}$ ) se obtiene (utilizando GPCOne™) a partir del Área del cromatograma integrado de viscosidad específica (DV) (factorizada por la constante de viscosidad) dividida entre la masa recuperada (utilizando GPCOne™).

El gpcBR se determina a partir de los datos de TDGPC medidos anteriormente y se calcula como se describe en el documento WO 2014/051682.

Para todos los datos de TPGPC presentados en el presente documento, se realizaron tres réplicas de cada muestra y se promediaron; en el presente documento se recogen los valores promediados.

Método de fraccionamiento por elución de cristalización (CEF)

La tecnología de fraccionamiento por elución de cristalización (CEF) se realizó según Monabal y col., *Macromol. Symp.* 257, 71-79 (2007). El instrumento de CEF está equipado con un detector IR-4 o IR-5 (tal como el comercializado por PolymerChar, España) y un detector de dispersión de luz en dos ángulos modelo 2040 (tal como los comercializados por Precision Detectors). Una columna de protección de 10 micrómetros de 50 mm x 4,6 mm (tal como la comercializada por PolymerLabs) se instaló antes del detector IR-4 o IR-5 en el horno detector. Se obtienen

ortodichlorobenceno (ODCB, 99 % de grado anhidro) y 2,5-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT) (tal como el comercialmente disponible de Sigma-Aldrich). También se obtiene gel de sílice 40 (tamaño de partícula de 0,2-0,5 mm) (tal como el comercializado por EMD Chemicals). El gel de sílice se desecó en una estufa de vacío a 160 °C durante al menos dos horas antes de su uso. El ODCB se roció con nitrógeno seco ( $N_2$ ) durante una hora antes de su uso. Se obtiene nitrógeno seco haciendo pasar nitrógeno a <620 kPa (<90 psig) sobre  $CaCO_3$  y tamices moleculares de 5 Å. El ODCB se deseca aún más añadiendo cinco gramos de sílice seca a dos litros de ODCB o bombeando a través de una columna o columnas rellenas de sílice seca entre 0,1 ml/min y 1,0 ml/min. Se añaden 800 miligramos de BHT a dos litros de ODCB si no se utiliza un gas inerte como el  $N_2$  para purgar el vial de muestra. El ODCB seco con o sin BHT se denomina en lo sucesivo “ODCB-m”. Se prepara una solución de muestra, usando el automuestreador, 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 solución 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 a 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 de señal IR-4 o IR-5 se recopilan en un punto de datos/segundo.

La columna de CEF se empaqueta con microesferas de vidrio de  $125 \mu m \pm 6 \%$  (tales como las disponibles comercialmente con lavado ácido de MO-SCI Specialty Products) con tubos de acero inoxidable de 3,17 mm (1/8 de pulgada) según el documento US-8.372.931. El volumen de líquido interno de la columna de CEF está entre 2,1 ml y 2,3 ml. La calibración de la temperatura de columna se realiza mediante el uso de 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 compensación de temperatura entre la temperatura de elución de pico medida del eicosano menos 30,00 °C; (2) restar la compensación de temperatura de la temperatura de elución de los datos de temperatura sin procesar de CEF. Se observa que esta compensación de temperatura es una función de las condiciones experimentales, tales como la temperatura de elución, el caudal de elución, etc.; (3) crear una recta de calibración lineal transformando la temperatura de elución en un intervalo de 30,00 °C y 140,00 °C de manera que el polietileno lineal 1475a de NIST tiene una temperatura de pico a 101,00 °C, y el eicosano tiene una temperatura de pico 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 de pico de elución recogidas se obtienen de manera que la curva de calibración del contenido de comonomero observada concuerda con los indicados anteriormente en el documento US-8.372.931.

El cromatograma de CEF se divide generalmente en tres zonas, cada una de las cuales tiene un intervalo de temperatura de elución. El % en peso de la zona de temperatura más baja se denomina generalmente % en peso de la zona 1 o % en peso de la fracción de purga. El % en peso de la zona de temperatura intermedia se denomina generalmente % en peso de la zona 2 o % en peso de la fracción de copolímero. El % en peso de la zona de mayor temperatura suele denominarse % en peso de la zona 3 o % en peso de la fracción de alta densidad.

#### Resistencia a la fusión

La resistencia a la fusión se midió a 190 °C utilizando un instrumento Gōettfert Rheotens 71.97 (Gōettfert Inc.; Rock Hill, SC), con alimentación en estado fundido con un reómetro capilar Gōettfert Rheotester 2000 equipado con un ángulo de entrada plano (180 grados) con una longitud de 30 mm y un diámetro de 2,0 mm. Los gránulos (gránulos de 20-30 gramos) se introdujeron en el barril (longitud = 300 mm, diámetro = 12 mm), se comprimieron y se dejaron fundir durante 10 minutos, antes de extruirlos a una velocidad constante del pistón de 0,265 mm/s, que corresponde a una velocidad de cizalladura de la pared de  $38,2 s^{-1}$  con el diámetro del troquel especificado. El material extruido pasó por las ruedas del instrumento Rheotens situadas 100 mm por debajo de la salida del troquel y se arrastró por las ruedas hacia abajo con una aceleración de  $2,4 mm/s^2$ . La fuerza (en cN) ejercida sobre las ruedas se registró en función de la velocidad de las ruedas (en mm/s). La resistencia a la fusión se recogió como la fuerza meseta (cN) antes de que se rompiera la hebra.

#### Espectroscopia mecánica dinámica (DMS)

La medición reológica para determinar la viscosidad a 0,1 rad/s, la viscosidad a 100 rad/s, la tan delta a 0,1 rad/s, se realizó en atmósfera de nitrógeno, a 190 °C, y una deformación del 10 %. El disco troquelado se colocó entre las dos placas paralelas de “25 mm” situadas en un horno reómetro ARES-1 (Rheometrics SC), que se precalentó, durante al menos 30 minutos, a 190 °C, y la separación de las placas paralelas de “25 mm” se redujo lentamente a 2,0 mm. A continuación, se dejó que la muestra permaneciera exactamente 5 minutos en estas condiciones. A continuación, se abrió el horno, se recortó cuidadosamente el exceso de muestra alrededor del borde de las placas y se cerró el horno. El método tenía un retraso adicional de cinco minutos incorporado, para permitir el equilibrio de temperatura. A continuación, se midieron la viscosidad a 0,1 rad/s, la viscosidad a 100 rad/s y la tan delta a 0,1 rad/s mediante un cizallamiento oscilatorio de pequeña amplitud, según un barrido de frecuencia creciente de 0,1 a 100 rad/s. La viscosidad compleja  $\eta^*$ , tan ( $\delta$ ) o tan delta, la viscosidad a 0,1 rad/s ( $V_{0,1}$ ), la viscosidad a 100 rad/s ( $V_{100}$ ), y la relación de viscosidad ( $V_{0,1}/V_{100}$ ) se calcularon a partir de estos datos.

## Adherencia

La adherencia por estiramiento en el palé (para el rendimiento de la adherencia por estiramiento) puede medirse con el equipo de pruebas SHS de Lantech. La prueba consiste en estirar la película al 200 % con una fuerza constante F2 de 3,63 kg (8 lb). durante 6 vueltas con el plato giratorio funcionando a una velocidad de 10 rpm. A continuación, el extremo de la película se fija a una celda de carga que mide la cantidad de fuerza, en gramos, necesaria para arrancar la película del tambor.

## Ruido

El nivel de ruido de las películas durante el desenrollado puede determinarse con el banco de pruebas de películas estirables Highlight (de Highlight Industries). Cuando la película se desenrolla del rollo de muestra, un sensor, acoplado al aparato y a 12,7 cm (5 pulgadas) de distancia del rollo de película, mide el ruido. La velocidad de desenrollado es de 108,2 m (355 pies) por minuto y el nivel de estiramiento es del 250 %.

## Ejemplos

### Capas de adherencia y central

Las resinas utilizadas en las capas de adherencia y central se muestran en la Tabla 1. Las resinas de la Tabla 1 están disponibles en The Dow Chemical Company.

Tabla 1: Resinas utilizadas en las capas de adherencia y central

| Producto                                 | Densidad<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | MI<br>(g/10 min) | Fracción de purga, determinada por<br>CEF (% en peso) |
|------------------------------------------|----------------------------------|------------------|-------------------------------------------------------|
| <i>Resina para la capa de adherencia</i> |                                  |                  |                                                       |
| MUESTRA 1 ULDPE                          | 0,900                            | 5,0              | 32                                                    |
| Elastómero de PE AFFINITY™ EG 8100G      | 0,870                            | 1,0              | No aplicable                                          |
| <i>Resina para la capa central</i>       |                                  |                  |                                                       |
| DOWLEX™ 2045G LLDPE                      | 0,920                            | 1,0              | --                                                    |

La capa central consiste en el 100 % en peso de LLDPE DOWLEX™ 2045G. La capa de adherencia consiste en el 65 % en peso de elastómero de PE AFFINITY™ EG 8100G y el 35 % en peso de MUESTRA 1 de ULDPE.

### Preparación del catalizador Ziegler-Natta (Z-N) para fabricar la muestra 1 de ULDPE

El catalizador de Z-N se preparó según el siguiente procedimiento. Se transfirió solución de dicloruro de etilaluminio (EADC) (EADC al 15 % en peso disuelto en Isopar E (disponible de ExxonMobil Chemical Co., Houston, Tex.)) al recipiente de agitación que contenía la suspensión de cloruro de magnesio (MgCl<sub>2</sub>) (0,2 M en Isopar E) y se envejeció con agitación durante 6 horas antes de su uso. Se transfirió tetraisopropóxido de titanio (Ti(OiPr)<sub>4</sub>) al recipiente con suspensión de MgCl<sub>2</sub>/EADC, seguido de al menos 8 horas de envejecimiento para obtener el procatalizador. La relación de MgCl<sub>2</sub>:EADC:Ti(OiPr)<sub>4</sub> fue tal que la relación de metales (Mg:Al:Ti) en el procatalizador fue de 40:12,5:3.

### Preparación de la muestra 1 ULDPE

Se utilizó un sistema de reactor de polimerización en solución. Se inyectaron en el reactor un disolvente hidrocarbonado y un monómero (etileno) en forma líquida. El comonómero (1-octeno) se mezcló con el disolvente líquido. Esta corriente de alimentación se enfrió a menos de 20 °C antes de inyectarla en el sistema del reactor. El sistema del reactor funcionó con concentraciones de polímero superiores al 10 % en peso. El aumento adiabático de la temperatura de la solución explica la eliminación de calor de las reacciones de polimerización.

El disolvente utilizado en el proceso con polietileno en solución era una fracción isoparafínica de alta pureza de hidrocarburos C6-C8. Se purificó el 1-octeno fresco y se mezcló con la corriente de disolvente reciclado (que contenía disolvente, etileno, 1-octeno e hidrógeno). Tras mezclarse con la corriente de reciclado, la corriente líquida combinada se purificó aún más antes de utilizar una bomba de alimentación a presión de 4136,85–6894,76 kPa (600–1000 psig) para bombear el contenido al reactor. El etileno fresco se purificó y comprimió a 4136,85–6894,76 kPa (600–1000 psig). Se controló el caudal de hidrógeno (un telógeno utilizado para reducir el peso molecular) y etileno en la corriente de disolvente de reciclado y la corriente de alimentación total se enfrió a la temperatura de alimentación adecuada, que puede ser <40 °C. El proceso utilizó el catalizador de Ziegler-Natta descrito anteriormente para catalizar las reacciones de polimerización. El reactor funcionó a presiones >2758 kPa (>400 psig) y temperaturas superiores a 70 °C. La conversión de etileno se mantuvo en el reactor controlando la velocidad de inyección del catalizador. El tiempo de permanencia fue relativamente corto (menos de 30 minutos). La conversión de etileno por pase de reacción fue superior al 80 % en peso de etileno.

Al salir del reactor, se inyectaron agua y aditivos antioxidantes en la solución polimérica. El agua hidrolizó el catalizador, terminando la reacción de polimerización. Algunos de los aditivos, como los antioxidantes, permanecen con el polímero y funcionan como estabilizantes para evitar la degradación del polímero. La solución posterior al

reactor se sobrecalentó desde la temperatura del reactor (>70 °C) hasta 210–260 °C como preparación para una eliminación de los componentes volátiles en dos etapas para recuperar el disolvente y los monómeros que no habían reaccionado. Los componentes volátiles residuales en el polímero eran inferiores a 2.000 ppm en peso. El polímero fundido se bombeó a una matriz para el corte bajo el agua de los gránulos.

#### Capa desprendible

La capa desprendible consiste en una mezcla de un polietileno de baja densidad y, opcionalmente, un polietileno lineal de baja densidad (DOWLEX™ 2045G disponible en The Dow Chemical Company) que tiene una densidad de 0,920 g/cc y un índice de fusión, I<sub>2</sub>, de 1,0. Las resinas de LDPE utilizadas en la capa desprendible se muestran en la Tabla 2 a continuación. Todas las resinas de LDPE están disponibles de The Dow Chemical Company.

Tabla 2: Resinas de LDPE utilizadas en la capa desprendible

| Resina  | Producto      | Densidad (g/cm <sup>3</sup> ) | MI (g/10 min) | Mw/Mn (conv) de TDGPC* |
|---------|---------------|-------------------------------|---------------|------------------------|
| Inv. 1  | LDPE 640I     | 0,920                         | 2,0           | 6,27                   |
| Inv. 2  | LDPE 608A     | 0,923                         | 2,6           | 4,89                   |
| Comp. A | LDPE 501I     | 0,922                         | 1,9           | 7,09                   |
| Comp. B | LDPE 535I     | 0,923                         | 1,9           | 7,08                   |
| Comp. C | LDPE 621I     | 0,918                         | 2,3           | 10,64                  |
| Comp. D | AGILITY™ 1001 | 0,920                         | 0,65          | 8,61                   |

\*A partir de la calibración convencional del TDGPC

Tabla 3: Resinas de LDPE utilizadas en la capa desprendible: Datos adicionales del TDGPC

| Resina  | Mn (conv.) (g/mol) | Mw (conv.) (g/mol) | Mz (conv.) (g/mol) | Mw (abs) | Mz (abs)  | Mw (abs)/Mw(conv) | gpcBR |
|---------|--------------------|--------------------|--------------------|----------|-----------|-------------------|-------|
| Inv. 1  | 14.419             | 90.334             | 276.509            | 157.867  | 1.478.383 | 1,75              | 1,55  |
| Inv. 2  | 16.682             | 81.556             | 282.523            | 159.677  | 3.160.177 | 1,96              | 1,63  |
| Comp. A | 12.659             | 89.706             | 352.723            | 190.089  | 3.456.205 | 2,12              | 1,93  |
| Comp. B | 12.739             | 90.112             | 353.127            | 192.416  | 3.715.369 | 2,13              | 1,91  |
| Comp. C | 18.856             | 200.689            | 786.845            | 607.446  | 4.488.449 | 3,03              | 4,32  |
| Comp. D | 13.233             | 111.961            | 436.630            | 250.067  | 3.906.557 | 2,23              | 2,14  |

Tabla 4: Resinas de LDPE utilizadas en la capa desprendible: Resistencia a la fusión y datos reológicos de DMS a 190 °C

| Resina  | Resistencia a la fusión (cN) | Viscosidad a 0,1 rad/s (Pa-s), 190 °C | Visc 0,1/100, 190 °C | Tan Delta 0,1 rad/s, 190 °C |
|---------|------------------------------|---------------------------------------|----------------------|-----------------------------|
| Inv. 1  | 8,4                          | 5.833                                 | 10,93                | 6,09                        |
| Inv. 2  | 4,9                          | 5.414                                 | 11,61                | 6,04                        |
| Comp. A | 6,9                          | 7.837                                 | 15,22                | 4,18                        |
| Comp. B | 7,6                          | 8.049                                 | 16,05                | 3,84                        |
| Comp. C | 16,5                         | 6.250                                 | 16,29                | 2,95                        |
| Comp. D | 11,3                         | 18.984                                | 30,92                | 2,00                        |

#### Películas

Se fabricaron películas sopladas de tres capas utilizando una línea de película soplada de 7 capas Hosokawa Alpine. La capa de adherencia (fuera de la burbuja) con una proporción de capa del 15 % se produce en la extrusora 1. La capa central con una relación de capa del 70 % se produce a partir de las extrusoras 2, 3, 4, 5 y 6. La capa desprendible (dentro de la burbuja) con una proporción de capa del 15 % se produce en la extrusora 7. Todas las extrusoras son de alimentación por ranura y la relación de LID es de 30 con un diámetro de 50 mm. La temperatura de fusión de todas las extrusoras oscila entre 232 y 249 °C (450 y 480 °F) y la temperatura de la matriz es de 232 °C (450 °F). La separación de la matriz es de 2 mm (78,7 mil). La relación de soplado es de 2,5 y el calibre de la película es de 0,0254 mm (1 mil). El rendimiento es de 136,078 kg/hora (300 libras/hora). Las estructuras de las películas se describen con más detalle en la Tabla 3.

Tabla 3: Estructura de la película soplada

|    |                  | <b>Capa de adherencia</b> (15 % de la película global) | <b>Capa central</b> (70 % de la película global) | <b>Capa desprendible</b> (15 % de la película global) |
|----|------------------|--------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| 5  | Inv. Película 1  | 65 % en peso<br>AFFINITY™ 8100G                        | 100 % en peso<br>DOWLEX™ 2045G                   | 25 % en peso Inv.1                                    |
| 10 |                  | 35 % en peso<br>Muestra 1 ULDPE                        |                                                  | 75 % en peso<br>DOWLEX™ 2045G                         |
| 15 | Inv. Película 2  | 65 % en peso<br>AFFINITY™ 8100G                        | 100 % en peso<br>DOWLEX™ 2045G                   | 50 % en peso Inv. 1                                   |
| 20 |                  | 35 % en peso<br>Muestra 1 ULDPE                        |                                                  | 50 % en peso<br>DOWLEX™ 2045G                         |
| 25 | Inv. Película 3  | 65 % en peso<br>AFFINITY™ 8100G                        | 100 % en peso<br>DOWLEX™ 2045G                   | 75 % en peso Inv. 1                                   |
| 30 |                  | 35 % en peso<br>Muestra 1 ULDPE                        |                                                  | 25 % en peso<br>DOWLEX™ 2045G                         |
| 35 | Inv. Película 4  | 65 % en peso<br>AFFINITY™ 8100G                        | 100 % en peso<br>DOWLEX™ 2045G                   | 100 % en peso Inv. 1                                  |
| 40 |                  | 35 % en peso<br>Muestra 1 ULDPE                        |                                                  |                                                       |
| 45 | Inv. Película 5  | 65 % en peso<br>AFFINITY™ 8100G                        | 100 % en peso<br>DOWLEX™ 2045G                   | 25 % en peso Inv.2                                    |
| 50 |                  | 35 % en peso<br>Muestra 1 ULDPE                        |                                                  | 75 % en peso<br>DOWLEX™ 2045G                         |
| 55 | Inv. Película 6  | 65 % en peso<br>AFFINITY™ 8100G                        | 100 % en peso<br>DOWLEX™ 2045G                   | 50 % en peso Inv. 2                                   |
| 60 |                  | 35 % en peso<br>Muestra 1 ULDPE                        |                                                  | 50 % en peso<br>DOWLEX™ 2045G                         |
| 65 | Inv. Película 7  | 65 % en peso<br>AFFINITY™ 8100G                        | 100 % en peso<br>DOWLEX™ 2045G                   | 75 % en peso Inv.2                                    |
|    |                  | 35 % en peso<br>Muestra 1 ULDPE                        |                                                  | 25 % en peso<br>DOWLEX™ 2045G                         |
|    | Inv. Película 8  | 65 % en peso<br>AFFINITY™ 8100G                        | 100 % en peso<br>DOWLEX™ 2045G                   | 100 % en peso Inv. 2                                  |
|    |                  | 35 % en peso<br>Muestra 1 ULDPE                        |                                                  |                                                       |
|    | Comp. Película 1 | 65 % en peso<br>AFFINITY™ 8100G                        | 100 % en peso<br>DOWLEX™ 2045G                   | 25 % en peso Comp. A                                  |
|    |                  | 35 % en peso                                           |                                                  | 75 % en peso<br>DOWLEX™ 2045G                         |

# ES 2 952 515 T3

|    |                      |                                                                        |                                |                                                           |
|----|----------------------|------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------------------------------|
|    |                      | Muestra 1 ULDPE                                                        |                                |                                                           |
| 5  | Comp.<br>Película 2  | 65 % en peso<br>AFFINITY™ 8100G<br><br>35 % en peso<br>Muestra 1 ULDPE | 100 % en peso<br>DOWLEX™ 2045G | 50 % en peso Comp. A<br><br>50 % en peso<br>DOWLEX™ 2045G |
| 10 | Comp.<br>Película 3  | 65 % en peso<br>AFFINITY™ 8100G<br><br>35 % en peso<br>Muestra 1 ULDPE | 100 % en peso<br>DOWLEX™ 2045G | 75 % en peso Comp. A<br><br>25 % en peso<br>DOWLEX™ 2045G |
| 15 |                      |                                                                        |                                |                                                           |
| 20 | Comp.<br>Película 4  | 65 % en peso<br>AFFINITY™ 8100G<br>35 % en peso<br>Muestra 1 ULDPE     | 100 % en peso<br>DOWLEX™ 2045G | 100 % en peso Comp. A                                     |
| 25 | Comp.<br>Película 5  | 65 % en peso<br>AFFINITY™ 8100G<br><br>35 % en peso<br>Muestra 1 ULDPE | 100 % en peso<br>DOWLEX™ 2045G | 25 % en peso Comp. B<br><br>75 % en peso<br>DOWLEX™ 2045G |
| 30 |                      |                                                                        |                                |                                                           |
| 35 | Comp.<br>Película 6  | 65 % en peso<br>AFFINITY™ 8100G<br><br>35 % en peso<br>Muestra 1 ULDPE | 100 % en peso<br>DOWLEX™ 2045G | 50 % en peso Comp. B<br><br>50 % en peso<br>DOWLEX™ 2045G |
| 40 | Comp.<br>Película 7  | 65 % en peso<br>AFFINITY™ 8100G<br><br>35 % en peso<br>Muestra 1 ULDPE | 100 % en peso<br>DOWLEX™ 2045G | 75 % en peso Comp. B<br><br>25 % en peso<br>DOWLEX™ 2045G |
| 45 |                      |                                                                        |                                |                                                           |
| 50 | Comp.<br>Película 8  | 65 % en peso<br>AFFINITY™ 8100G<br>35 % en peso<br>Muestra 1 ULDPE     | 100 % en peso<br>DOWLEX™ 2045G | 100 % en peso Comp. B                                     |
| 55 | Comp.<br>Película 9  | 65 % en peso<br>AFFINITY™ 8100G<br>35 % en peso<br>Muestra 1 ULDPE     | 100 % en peso<br>DOWLEX™ 2045G | 25 % en peso Comp. C<br>75 % en peso<br>DOWLEX™ 2045G     |
| 60 | Comp.<br>Película 10 | 65 % en peso<br>AFFINITY™ 8100G<br><br>35 % en peso<br>Muestra 1 ULDPE | 100 % en peso<br>DOWLEX™ 2045G | 50 % en peso Comp. C<br><br>50 % en peso<br>DOWLEX™ 2045G |
| 65 |                      |                                                                        |                                |                                                           |

|    |                   |                                                                        |                                |                                                           |
|----|-------------------|------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| 5  | Comp. Película 11 | 65 % en peso<br>AFFINITY™ 8100G<br><br>35 % en peso<br>Muestra 1 ULDPE | 100 % en peso<br>DOWLEX™ 2045G | 75 % en peso Comp. C<br><br>25 % en peso<br>DOWLEX™ 2045G |
| 10 | Comp. Película 12 | 65 % en peso<br>AFFINITY™ 8100G<br><br>35 % en peso<br>Muestra 1 ULDPE | 100 % en peso<br>DOWLEX™ 2045G | 100 % en peso Comp. C                                     |
| 15 | Comp. Película 13 | 65 % en peso<br>AFFINITY™ 8100G<br><br>35 % en peso<br>Muestra 1 ULDPE | 100 % en peso<br>DOWLEX™ 2045G | 25 % en peso Comp. D<br><br>75 % en peso<br>DOWLEX™ 2045G |
| 20 | Comp. Película 14 | 65 % en peso<br>AFFINITY™ 8100G<br><br>35 % en peso<br>Muestra 1 ULDPE | 100 % en peso<br>DOWLEX™ 2045G | 50 % en peso Comp. D<br><br>50 % en peso<br>DOWLEX™ 2045G |
| 25 | Comp. Película 15 | 65 % en peso<br>AFFINITY™ 8100G<br><br>35 % en peso<br>Muestra 1 ULDPE | 100 % en peso<br>DOWLEX™ 2045G | 75 % en peso Comp. D<br><br>25 % en peso<br>DOWLEX™ 2045G |
| 30 | Comp. Película 16 | 65 % en peso<br>AFFINITY™ 8100G<br><br>35 % en peso<br>Muestra 1 ULDPE | 100 % en peso<br>DOWLEX™ 2045G | 100 % en peso Comp. D                                     |

45 Tabla 4: Efecto de la formulación de la capa desprendible en el comportamiento de estiramiento, adherencia y ruido

|    |                        |                                                                                |                   |
|----|------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|-------------------|
|    | <b>N.º de película</b> | <b>Fuerza de adherencia (g) por 50,8 cm (20 pulgadas) de ancho de película</b> | <b>Ruido (dB)</b> |
| 50 | Inv. Película 1        | 267,3                                                                          | 116,0             |
|    | Inv. Película 2        | 283,6                                                                          | 115,4             |
|    | Inv. Película 3        | 275,9                                                                          | 106,7             |
| 55 | Inv. Película 4        | 251,9                                                                          | 80,4              |
|    | Inv. Película 5        | 259,5                                                                          | 117,3             |
|    | Inv. Película 6        | 276,5                                                                          | 115,5             |
|    | Inv. Película 7        | 250,0                                                                          | 107,9             |
| 60 | Inv. Película 8        | 208,1                                                                          | 83,2              |
|    | Comp. Película 1       | 269,7                                                                          | 118,1             |
|    | Comp. Película 2       | 225,5                                                                          | 114,2             |
| 65 | Comp. Película 3       | 218,8                                                                          | 105,1             |
|    | Comp. Película 4       | 175,0                                                                          | 82,2              |

|    |                   |       |       |
|----|-------------------|-------|-------|
| 5  | Comp. Película 5  | 282,7 | 118,1 |
|    | Comp. Película 6  | 274,8 | 114,2 |
|    | Comp. Película 7  | 262,5 | 105,1 |
|    | Comp. Película 8  | 169,7 | 77,7  |
|    | Comp. Película 9  | 269,0 | 118,0 |
| 10 | Comp. Película 10 | 116,8 | 112,1 |
|    | Comp. Película 11 | 85,2  | 100,9 |
|    | Comp. Película 12 | 29,2  | 83,2  |
| 15 | Comp. Película 13 | 279,8 | 118,4 |
|    | Comp. Película 14 | 253,5 | 115,1 |
|    | Comp. Película 15 | 209,6 | 101,1 |
|    | Comp. Película 16 | 110,2 | 80,3  |

20 Las películas de la invención muestran una buena combinación de bajos valores de ruido y una fuerza de adherencia suficientemente alta, mientras que las películas comparativas muestran una reducción significativa de la fuerza de adherencia, especialmente a medida que aumenta la cantidad de LDPE presente en la capa desprendible.

25 Las dimensiones y valores descritos en el presente documento no deben entenderse como estrictamente limitados a los valores numéricos exactos enumerados. En cambio, a menos que se especifique lo contrario, cada una de dichas dimensiones pretende significar tanto el valor enumerado como un intervalo funcionalmente equivalente que rodea ese valor. Por ejemplo, una dimensión descrita como “40 mm” pretende significar “aproximadamente 40 mm”.

30 La cita de cualquier documento no supone la admisión de que represente la técnica antecedente con respecto a cualquier invención divulgada o reivindicada en el presente documento o que por sí solo, o en combinación con cualquier otra referencia o referencias, enseñe, sugiera o divulgue dicha invención. Además, en la medida en que cualquier significado o definición de un término en este documento entre en conflicto con cualquier significado o definición del mismo término en un documento incorporado por referencia, prevalecerá el significado o definición asignado a dicho término en este documento.

35

## REIVINDICACIONES

1. Una película multicapa que comprende una capa de adherencia y una capa desprendible, en donde:
  - 5 la capa de adherencia comprende:
    - (i) un elastómero de etileno/alfa-olefina que tiene una densidad en el intervalo de 0,855 a 0,890 gramos/cm<sup>3</sup> y un índice de fusión,  $I_2$ , en el intervalo de 0,1 a 30 gramos/10 minutos; y
    - 10 (ii) un polímero de polietileno seleccionado de polietileno de densidad ultrabaja, polietileno de densidad muy baja o combinaciones de los mismos, en donde el polímero de polietileno tiene una densidad en el intervalo de 0,885 a 0,915 gramos/cm<sup>3</sup>, un índice de fusión,  $I_2$ , en el intervalo de 0,1 a 30 gramos/10 minutos, y una fracción de purga superior al 20 por ciento, determinada mediante el método de ensayo de fraccionamiento por elución de cristalización (CEF); y la capa desprendible comprende un polietileno de baja densidad (LDPE) que tiene una densidad de 0,915 a 0,930 g/cm<sup>3</sup>
    - 15 un índice de fusión,  $I_2$ , de 1,0 a 30,0 g/10 min, y una distribución de peso molecular,  $M_w/M_n$ , medida mediante la calibración convencional de la cromatografía de permeación en gel de triple detector, de 3,0 a menos de 7,0; en donde la densidad se mide según la norma ASTM D-792 y el índice de fusión,  $I_2$ , se mide según la norma ASTM D1238, procedimiento B (condiciones de 190 °C/2,16 kg).
    - 20
  2. La película de la reivindicación 1, en donde la capa desprendible comprende del 85 % en peso al 100 % en peso del LDPE.
  - 25 3. La película de la reivindicación 1, en donde el polietileno de baja densidad tiene un peso molecular promedio en número, medido mediante la calibración normal de TDGPC, de 10.000 a 20.000 g/mol.
  - 30 4. La película de la reivindicación 1, en donde el polietileno de baja densidad tiene una  $M_w(ABS)/M_n(conv)$ , medida mediante TDGPC, de 1,5 a 2,1.
  5. La película de la reivindicación 1, en donde el polietileno de baja densidad tiene un gpcBR, medido mediante TDGPC, de 1,0 a 1,9.
  - 35 6. La película de la reivindicación 1, en donde el polietileno de baja densidad tiene una relación de viscosidad (viscosidad a 0,1 rad/s dividida entre la viscosidad a 100 rad/s, ambas medidas a 190 °C utilizando espectroscopía mecánica dinámica) de 7 a 15.
  - 40 7. La película de la reivindicación 1, en donde el polietileno de baja densidad tiene una  $\tan \delta$  a 0,1 rad/s, medida a 190 °C utilizando espectroscopía mecánica dinámica en las condiciones definidas en la descripción, de 4,5 a 10.
  8. La película de la reivindicación 1, en donde la capa desprendible además comprende un polietileno lineal de baja densidad.
  - 45 9. La película de la reivindicación 1, en donde la capa de adherencia comprende del 20 % en peso al 100 % en peso del elastómero de etileno/alfa-olefina.
  10. La película de la reivindicación 1, en donde la película comprende, además, una capa central colocada entre la capa de adherencia y la capa desprendible.
  - 50 11. La película de la reivindicación 1, en donde la capa de adherencia tiene un espesor que es del 10-30 por ciento del espesor total de la película.
  12. La película de la reivindicación 1, en donde la capa desprendible tiene un espesor que es del 10-30 por ciento del espesor total de la película.
  - 55 13. La película de la reivindicación 1, en donde la película muestra un valor de adherencia de más de 200 g cuando la capa desprendible comprende el 100 % en peso de LDPE.
  - 60 14. La película de la reivindicación 8, en donde la película muestra un nivel de ruido inferior a 90 dB cuando la capa desprendible comprende el 100 % en peso de LDPE.
  - 65 15. Un método de fabricación de la película multicapa según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el método comprende:

coextruir la composición de la capa de adherencia con la composición de la capa desprendible en una extrusora para formar un tubo que tiene una capa de adherencia y una capa desprendible; y enfriar el tubo para formar una película multicapa estirada por soplado.