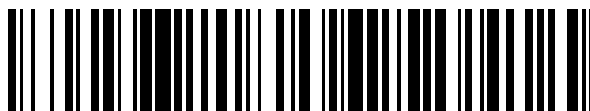


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 874 564**

51 Int. Cl.:

B32B 7/12 (2006.01)

B32B 27/08 (2006.01)

B32B 27/20 (2006.01)

B32B 27/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.06.2018** **PCT/US2018/040169**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.01.2019** **WO19010071**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.06.2018** **E 18749652 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.05.2021** **EP 3648969**

54 Título: **Películas retráctiles de multicapa de baja temperatura y métodos de preparación de las mismas**

30 Prioridad:

06.07.2017 IN 201741023793

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.11.2021

73 Titular/es:

DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (50.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US y
PBBPOLISUR S.R.L. (50.0%)

72 Inventor/es:

GUPTE, KAUSTUBH;
LEE, EDWARD L.;
OLIVEIRA, MARLOS GIUNTINI DE;
PATEL, RAJEN M.;
RAIMONDI, GUILLERMO A.;
SHAH, PRAJWAL y
ZANETTI, MAXIMILIANO

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 874 564 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 retráctiles de multicapa de baja temperatura y métodos de preparación de las mismas

Campo

5 Las realizaciones de la presente divulgación se refieren generalmente a películas retráctiles a base de polietileno y, más particularmente, a películas retráctiles a base de polietileno que tienen una contracción mejorada a temperaturas bajas, y métodos de fabricación de las mismas.

Antecedentes

10 El envasado retráctil generalmente implica envolver un(os) artículo(s) en una película retráctil para formar un envase y luego contraer la película exponiéndola a suficiente calor para provocar la contracción y el contacto estrecho entre la película y el artículo. El calor se puede proporcionar por medio de fuentes térmicas convencionales, tales como aire caliente. Las películas retráctiles convencionales exhiben contracción a 140 °C. Sin embargo, para dichas temperaturas de contracción, los túneles de contracción se deben operar a altas temperaturas. En determinadas aplicaciones, por ejemplo, aplicaciones farmacéuticas, las altas temperaturas podrían afectar negativamente a los productos termosensibles. Además, las altas temperaturas del túnel de contracción pueden provocar la deformación de las botellas de PET en el espacio de cabecera.

15 Por consiguiente, se demandan películas retráctiles alternativas a base de polietileno que tengan una contracción mejorada a temperaturas bajas.

El documento WO 2017/058493 A1 se refiere a películas retráctiles a base de polietileno que tienen una elasticidad mejorada y métodos de fabricación de las mismas.

20 Sumario

En las realizaciones del presente documento se divulgan películas retráctiles de multicapa. En una realización, la película retráctil de multicapa comprende: una primera capa superficial que comprende de un 25 a un 60 % en peso, basado en el peso total de polímero en la primera capa superficial, de una composición interpolimérica de etileno/ α -olefina que tiene una densidad dentro del intervalo de 0,890 g/cc a 0,915 g/cc, un índice de fluidez (I_2) dentro del intervalo de 0,1 a 5 g/10 minutos, una distribución de peso molecular (M_w/M_n) dentro del intervalo de 1,8 a 3,5, y una Constante de Distribución de Comonomero (CDC) dentro del intervalo de 95 a 200; al menos una capa central que comprende de un 15 a un 75 % en peso, basado en el peso total de polímero en la al menos una capa central, de una composición interpolimérica de etileno/ α -olefina que tiene una densidad dentro del intervalo de 0,890 g/cc a 0,915 g/cc, un índice de fluidez (I_2) dentro del intervalo de 0,1 a 5 g/10 minutos, una distribución de peso molecular (M_w/M_n) dentro del intervalo de 1,8 a 3,5, y una Constante de Distribución de Comonomero (CDC) dentro del intervalo de 95 a 200; y una segunda capa superficial que comprende de un 25 a un 60 % en peso, basado en el peso total de polímero en la segunda capa superficial, de una composición interpolimérica de etileno/ α -olefina que tiene una densidad dentro del intervalo de 0,890 g/cc a 0,915 g/cc, un índice de fluidez (I_2) dentro del intervalo de 0,1 a 5 g/10 minutos, una distribución de peso molecular (M_w/M_n) dentro del intervalo de 1,8 a 3,5, y una Constante de Distribución de Comonomero (CDC) dentro del intervalo de 95 a 200; en la que la al menos una capa central está ubicada entre la primera capa superficial y la segunda superficial; donde el % en peso de la composición interpolimérica de etileno/ α -olefina presente en la primera capa superficial es diferente del % en peso de la composición interpolimérica de etileno/ α -olefina presente en la capa central, y el % en peso de la composición interpolimérica de etileno/ α -olefina presente en la segunda capa superficial es diferente del % en peso de la composición interpolimérica de etileno/ α -olefina presente en la capa central; en la que la película retráctil de multicapa comprende de un 25 % en peso a un 75 % en peso, basado en el peso total de polímeros presentes en la película retráctil de multicapa, de la composición interpolimérica de etileno/ α -olefina; y donde la película retráctil de multicapa comprende además de un 30 a un 55 % en peso, basado en el peso total de los polímeros presentes en la película retráctil de multicapa, de un polímero de polietileno de baja densidad que tiene una densidad de 0,910 a 0,930 g/cc y un I_2 de 0,1 a 10 g/10 min.

45 También se divulgan en las realizaciones de la presente memoria métodos para fabricar una película retráctil de multicapa. En otra realización, el método comprende someter a coextrusión una primera composición de capa superficial, una segunda composición de capa superficial y al menos una composición de capa central en una extrusora para formar un tubo que tiene una primera capa superficial formada a partir de la primera composición de capa superficial, una segunda capa superficial formada a partir de la segunda composición de capa superficial, y al menos una capa central formada a partir de al menos una composición de capa central; y enfriar el tubo para formar una película retráctil de multicapa; donde la primera composición de capa superficial comprende de un 25 a un 60 % en peso, basado en el peso total de polímero en la primera capa superficial, de una composición interpolimérica de etileno/ α -olefina que tiene una densidad dentro del intervalo de 0,890 g/cc a 0,915 g/cc, un índice de fluidez (I_2) dentro del intervalo de 0,1 a 5 g/10 minutos, una distribución de peso molecular (M_w/M_n) dentro del intervalo de 1,8 a 3,5, y una Constante de Distribución de Comonomero (CDC) dentro del intervalo de 95 a 200; la segunda composición de capa superficial comprende de un 25 a un 60 % en peso, basado en el peso total de polímero en la segunda capa superficial, de una composición interpolimérica de etileno/ α -olefina que tiene una densidad dentro del intervalo de 0,890 g/cc a 0,915 g/cc, un índice de fluidez (I_2) dentro del intervalo de 0,1 a 5 g/10 minutos, una distribución de peso

5 molecular (M_w/M_n) dentro del intervalo de 1,8 a 3,5, y una Constante de Distribución de Comonomero (CDC) dentro del intervalo de 95 a 200; y la al menos una composición de capa central comprende de un 15 a un 85 % en peso, basado en el peso total de polímero en la al menos una capa central, de una composición interpolimérica de etileno/ α -olefina que tiene una densidad dentro del intervalo de 0,890 g/cc a 0,915 g/cc, un índice de fluidez (I_2) dentro del intervalo de 0,1 a 5 g/10 minutos, una distribución de peso molecular (M_w/M_n) dentro del intervalo de 1,8 a 3,5, y una Constante de Distribución de Comonomero (CDC) dentro del intervalo de 95 a 200; en la que la al menos una capa central está ubicada entre la primera capa superficial y la segunda capa superficial; donde el % en peso de la composición interpolimérica de etileno/ α -olefina presente en la primera capa superficial es diferente del % en peso de la composición interpolimérica de etileno/ α -olefina presente en la capa central, y el % en peso de la composición interpolimérica de etileno/ α -olefina presente en la segunda capa superficial es diferente del % en peso de la composición interpolimérica de etileno/ α -olefina presente en la capa central; en la que la película retráctil de multicapa comprende de un 25 % en peso a un 75 % en peso, basado en el peso total de polímeros presentes en la película retráctil de multicapa, de la composición interpolimérica de etileno/ α -olefina; y en la que la película retráctil de multicapa comprende además de un 30 a un 55 % en peso, basado en el peso total de los polímeros presentes en la película retráctil de multicapa, de un polímero de polietileno de baja densidad que tiene una densidad de 0,910 a 0,930 g/cc y un I_2 de 0,1 a 10 g/10 min.

20 En una realización, la película retráctil de multicapa según cualquiera de las realizaciones anteriores, en la que la composición interpolimérica de etileno/ α -olefina presente en la primera capa superficial, la al menos una capa central y la segunda capa superficial tienen una insaturación vinílica de menos de 0,15 vinilos por cada mil átomos de carbono presentes en la composición interpolimérica de etileno/ α -olefina; y una relación de viscosidad a cizalladura nula (ZSVR) dentro del intervalo de 2 a 20.

En una realización, la película retráctil de multicapa según cualquiera de las realizaciones anteriores, en la que el interpolímero de etileno/ α -olefina presente en la primera capa superficial, la al menos una capa central y la segunda capa superficial tienen una I_{10}/I_2 de 6 a 12.

25 En una realización, la película retráctil de multicapa según cualquiera de las realizaciones anteriores, en la que la primera capa superficial y la segunda capa superficial tienen independientemente un espesor que es de un 5-35 por ciento del espesor total de la película retráctil de multicapa.

En una realización, la película retráctil de multicapa según cualquiera de las realizaciones anteriores, en la que al menos una capa central tiene un espesor que es de un 30-90 por ciento del espesor total de la película retráctil de multicapa.

30 En una realización, la película retráctil de multicapa según cualquiera de las realizaciones anteriores, en la que la película tiene un espesor total que varía de 20 a 100 micrómetros.

En una realización, la película retráctil de multicapa según cualquiera de las realizaciones anteriores, en la que la película exhibe una contracción CD superior a un 4 % a 120 °C, según ASTM D2732.

35 En una realización, la película retráctil de multicapa según cualquiera de las realizaciones anteriores, en la que la película exhibe una contracción CD superior a un 6 % a 120 °C, según ASTM D2732.

En una realización, la película retráctil de multicapa según cualquiera de las realizaciones anteriores, en la que la película comprende además uno o más aditivos seleccionados entre el grupo que consiste en agentes anti-formación de bloques, coadyuvantes de procesamiento, agentes de deslizamiento, colorantes o pigmentos y materiales de relleno.

40 Las características y ventajas adicionales de las realizaciones se establecen en la descripción detallada siguiente, y en parte resultarán fácilmente evidentes para los expertos en la técnica a partir de esa descripción o se reconocerán mediante la práctica de las realizaciones divulgadas en la presente memoria, incluyendo la descripción detallada y las reivindicaciones. Se debe entender 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 del objeto reivindicado.

45 **Breve descripción de los dibujos**

La Figura 1 representa gráficamente las regiones de insaturaciones.

La Figura 2 representa gráficamente un diagrama de flujo de los flujos de datos de alimentación de corriente al reactor de una composición interpolimérica de etileno/ α -olefina según una o más realizaciones descritas en la presente memoria.

50 **Descripción detallada**

Ahora se hará referencia en detalle a realizaciones de películas retráctiles de multicapa y métodos de las mismas. Las películas retráctiles de multicapa se pueden utilizar en el envasado de diversos artículos. Sin embargo, se observa que esto es simplemente una implementación ilustrativa de las realizaciones divulgadas en la presente memoria. Las realizaciones son aplicables a otras tecnologías que sean susceptibles de problemas similares a los comentados con

anterioridad. Por ejemplo, las películas retráctiles de multicapa descritas en la presente memoria se pueden utilizar en otras aplicaciones de envase flexible, tales como, bolsas de transporte de altas prestaciones, forros, bolsas, bolsas de fondo plano, bolsas de detergente, bolsitas, etc., estando todos dentro del ámbito de competencia de las presentes realizaciones.

- 5 Las películas retráctiles de multicapa descritas en la presente memoria están basadas en polietileno o en etileno. La expresión "basado en polietileno" o "basado en etileno" se usa indistintamente en la presente memoria para hacer referencia a que la película contiene más de un 50 % en peso, al menos un 60 % en peso, al menos un 70 % en peso, al menos un 75 % en peso, al menos un 80 % en peso, al menos un 85 % en peso, al menos un 90 % en peso, al menos un 95 % en peso, al menos un 99 % en peso, al menos un 100 % en peso, basado en el peso total del polímero presente en las películas, de polímeros de polietileno.

- 10 En las realizaciones de la presente memoria, las películas retráctiles de multicapa comprenden una primera capa superficial, al menos una capa central y una segunda capa superficial. La al menos una capa central se ubica entre la primera capa superficial y la segunda capa superficial. La primera y segunda capas superficiales pueden ser iguales o diferentes, y pueden tener una estructura de película ABA, donde A indica que la primera y segunda capas superficiales son iguales en cuanto a composición, o una estructura de película ABC, donde A y C indican que la primera y la segunda capas superficiales son de composición diferente. En cualquier configuración (ABA o ABC), la primera y la segunda capas superficiales pueden tener un espesor igual o, alternativamente, pueden tener un espesor diferente.

- 15 Las películas retráctiles de multicapa descritas en la presente memoria pueden tener un espesor de película de 20 a 100 micrómetros. Todos los valores y subintervalos individuales se incluyen y divulgan en la presente memoria. Por ejemplo, en algunas realizaciones, las películas de multicapa descritas en la presente memoria pueden tener un espesor de película que varía de 20 a 95 micrómetros, 20 a 90 micrómetros, 20 a 85 micrómetros, 20 a 80 micrómetros, 20 a 75 micrómetros, de 20 a 72 micrómetros, de 25 a 72 micrómetros, de 25 a 70 micrómetros, o de 30 a 70 micrómetros.

- 20 La primera capa de revestimiento y la segunda capa de revestimiento pueden tener independientemente un espesor de un 5-35 por ciento del espesor total de la película retráctil de multicapa. En algunas realizaciones, la primera capa superficial y la segunda capa superficial pueden tener independientemente un espesor que sea de un 10-35 por ciento, un 10-30 por ciento, un 15-25 o un 20-25 por ciento del espesor total de la película retráctil de multicapa. La al menos una capa central tiene un espesor de un 30-90 por ciento del espesor total de la película retráctil de multicapa. En algunas realizaciones, la al menos una capa central tiene un espesor de un 40-90 por ciento, un 50-90 por ciento, un 50-85 por ciento, un 50-80 por ciento, un 50-75 por ciento, un 50-70 por ciento o de un 50-65 por ciento del espesor total de la película retráctil de multicapa. En otras realizaciones, la al menos una capa central tiene un espesor de un 55-90 por ciento, un 60-90 por ciento, un 65-90 por ciento, un 70-90 por ciento o un 75-90 por ciento del espesor total de la película retráctil de multicapa.

- 25 La relación de espesor de la primera capa superficial y la segunda capa superficial con respecto a la al menos una capa central puede ser cualquier relación adecuada para mantener las propiedades ópticas y mecánicas de la película retráctil. En algunas realizaciones, la relación de espesor de la primera capa superficial y la segunda capa superficial con respecto a la al menos una capa central puede ser de 1:5 a 1:1, de 1:4 a 1:1, de 1:3 a 1:1, de 1:2 a 1:1 o de 1:1,5 a 1:1.

- 30 La primera capa superficial comprende de un 25 a un 60 % en peso, basado en el peso total de polímero en la primera capa superficial, de una composición interpolimérica de etileno/ α -olefina. Todos los valores y subintervalos individuales descritos anteriormente se incluyen y divulgan en la presente memoria. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la primera capa superficial puede comprender de un 25 a un 55 % en peso, de un 30 a un 55 % en peso, de un 35 a un 55 % en peso o de un 40 a un 55 % en peso de la composición interpolimérica de etileno/ α -olefina. En otras realizaciones, la primera capa superficial puede comprender de un 25 a un 50 % en peso, de un 25 a un 45 % en peso o de un 25 a un 40 % en peso de la composición interpolimérica de etileno/ α -olefina.

- 35 La segunda capa superficial comprende de un 25 a un 60 % en peso, basado en el peso total del polímero en la segunda capa superficial, de una composición interpolimérica de etileno/ α -olefina. Todos los valores y subintervalos individuales descritos anteriormente se incluyen y divulgan en la presente memoria. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la segunda capa superficial puede comprender de un 25 a un 55 % en peso, de un 30 a un 55 % en peso, de un 35 a un 55 % en peso o de un 40 a un 55 % en peso de la composición interpolimérica de etileno/ α -olefina. En otras realizaciones, la segunda capa superficial puede comprender de un 25 a un 50 % en peso, de un 25 a un 45 % en peso o de un 25 a un 40 % en peso de la composición interpolimérica de etileno/ α -olefina. Como se ha descrito previamente en la presente memoria, la primera capa superficial y la segunda capa superficial pueden tener la misma composición o pueden tener una composición diferente, incluyendo cantidades iguales o diferentes de la composición interpolimérica de etileno/ α -olefina.

- 40 La al menos una capa central comprende de un 15 a un 75 % en peso, basado en el peso total del polímero en la al menos una capa central, de una composición interpolimérica de etileno/ α -olefina. Todos los valores y subintervalos individuales descritos anteriormente se incluyen y divulgan en la presente memoria. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la al menos una capa central puede comprender de un 25 a un 75 % en peso, de un 30 a un 75 % en peso, de un 35 a un 75 % en peso, de un 40 a un 75 % en peso o de un 45 a un 75 % en peso de la composición

interpolimérica de etileno/ α -olefina. En otras realizaciones, la al menos una capa central puede comprender de un 25 a un 75 % en peso, de un 25 a un 65 % en peso o de un 25 a un 50 % en peso de la composición interpolimérica de etileno/ α -olefina.

La cantidad en % en peso de la composición interpolimérica de etileno/alfa-olefina presente en la primera capa superficial es diferente de la cantidad en % en peso de la composición interpolimérica de etileno/alfa-olefina presente en la al menos una capa central. Además, la cantidad en % en peso de la composición interpolimérica de etileno/alfa-olefina presente en la segunda capa superficial es diferente de la cantidad en % en peso de la composición interpolimérica de etileno/alfa-olefina presente en la al menos una capa central. La película retráctil de multicapa comprende de un 25 % en peso a un 75 % en peso, basado en el peso total de los polímeros presentes en la película retráctil de multicapa, de la composición interpolimérica de etileno/alfa-olefina. Todos los valores y subintervalos individuales descritos anteriormente se incluyen y divulgan en la presente memoria. Por ejemplo, en algunas realizaciones, en las que la película retráctil de multicapa comprende de un 30 % en peso a un 75 % en peso, de un 35 % en peso a un 75 % en peso, o de un 40 % en peso a un 75 % en peso, basado en el peso total de los polímeros presentes en la película retráctil de multicapa, de la composición interpolimérica de etileno/alfa-olefina. La película retráctil de multicapa comprende además de un 30 a un 55 % en peso, basado en el peso total de los polímeros presentes en la película retráctil de multicapa, de un polímero de polietileno de baja densidad. Todos los valores y subintervalos individuales descritos anteriormente se incluyen y divulgan en la presente memoria. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la película retráctil de multicapa comprende además de un 35 a un 55 % en peso, basado en el peso total de los polímeros presentes en la película retráctil de multicapa, de un polímero de polietileno de baja densidad.

Composición interpolimérica de etileno/ α -olefina

La composición interpolimérica de etileno/ α -olefina comprende (a) menos de o igual a un 100 por ciento, por ejemplo, al menos un 70 por ciento, al menos un 75 por ciento, al menos un 80 por ciento, al menos un 85 por ciento, al menos un 90 por ciento o al menos al menos un 92 por ciento, en peso de unidades derivadas de etileno; y (b) menos de un 30 por ciento, por ejemplo, menos de un 25 por ciento, menos de un 20 por ciento, menos de un 15 por ciento, menos de un 10 por ciento o menos de un 8 por ciento, en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina. La expresión "composición interpolimérica de etileno/ α -olefina" se refiere a un polímero que contiene más de un 50 por ciento en moles de monómero de etileno polimerizado (basado en la cantidad total de monómeros polimerizables) y, opcionalmente, puede contener al menos un comonómero. El contenido de comonómero se puede medir usando cualquier técnica adecuada, tal como técnicas basadas en espectroscopía de resonancia magnética nuclear ("RMN") y, por ejemplo, mediante análisis de RMN ^{13}C como se describe en la patente de Estados Unidos 7.498.282, que se incorpora por referencia en la presente memoria.

Los comonómeros de α -olefina no tienen más de 20 átomos de carbono. Por ejemplo, los comonómeros de α -olefina pueden tener de 3 a 10 átomos de carbono o de 3 a 8 átomos de carbono. Los comonómeros de α -olefina a modo de ejemplo incluyen, pero sin limitación, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno y 4-metil-1-penteno. El uno o más comonómeros de α -olefina pueden estar seleccionados, por ejemplo, entre el grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno; o como alternativa, entre el grupo que consiste en 1-hexeno y 1-octeno.

En las realizaciones de la presente memoria, la composición interpolimérica de etileno/ α -olefina tiene una densidad dentro del intervalo de 0,890 a 0,915 g/cc. Todos los valores individuales y subintervalos de 0,890 a 0,915 g/cc se incluyen y divulgan en la presente memoria. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la composición interpolimérica de etileno/ α -olefina tiene una densidad desde un límite inferior de 0,890, 0,895 o 0,900 g/cc hasta un límite superior de 0,915, 0,912, 0,910, 0,908 o 0,905 g/cc.

Además de la densidad, la composición interpolimérica de etileno/ α -olefina tiene un índice de fluidez (I_2) dentro de un intervalo de 0,1 a 5 g/10 minutos. Todos los valores individuales y subintervalos de 0,1 a 5 g/10 minutos se incluyen y divulgan en la presente memoria. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la composición interpolimérica de etileno/ α -olefina tiene un índice de fluidez (I_2) que va de un límite inferior de 0,1, 0,2, 0,5 o 0,8 g/10 minutos a un límite superior de 1,2, 1,5, 1,8, 2,0, 2,2, 2,5, 3,0, 4,0, 4,5 o 5,0 g/10 minutos.

Además de la densidad y el índice de fluidez (I_2), la composición interpolimérica de etileno/ α -olefina tiene una distribución de peso molecular (M_w/M_n) dentro del intervalo de 1,8 a 3,5. Todos los valores individuales y subintervalos de 1,8 a 3,5 se incluyen y divulgan en la presente memoria. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la composición interpolimérica de etileno/ α -olefina tiene una distribución de peso molecular (M_w/M_n) que va de un límite inferior de 1,8, 2, 2,1 o 2,2 a un límite superior de 2,5, 2,7, 2,9, 3,2 o 3,5.

Además de la densidad, el índice de fluidez (I_2) y la distribución del peso molecular (M_w/M_n), la composición interpolimérica de etileno/ α -olefina tiene una Constante de Distribución de Comonómero (CDC) dentro del intervalo de 95 a 200. Todos los valores individuales y subintervalos de 95 a 200 se incluyen y divulgan en la presente memoria. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la composición interpolimérica de etileno/ α -olefina tiene un CDC de 95 a 175, de 95 a 150 o de 95 a 125.

Además de la densidad, el índice de fluidez (I_2), la distribución del peso molecular (M_w/M_n) y CDC, la composición

interpolimérica de etileno/ α -olefina puede tener una insaturación vinílica de menos de 0,15 vinilos por cada mil átomos de carbono presentes en la composición interpolimérica de etileno/ α -olefina. Además de la densidad, el índice de fluidez (I2), la distribución del peso molecular (M_w/M_n), CDC y la insaturación vinílica, la composición interpolimérica de etileno/ α -olefina puede tener una relación de viscosidad a cizalladura nula (ZSVR) dentro del intervalo de 2 a 20, por ejemplo, de 2 a 10, de 2 a 6, o de 2,5 a 4.

Además de la densidad, el índice de fluidez (I2), la distribución del peso molecular (M_w/M_n), CDC, la insaturación vinílica y ZSVR, la composición interpolimérica de etileno/ α -olefina puede tener una relación de índice de fluidez, I10/I2, de 6 a 12. Todos los valores y subintervalos individuales se incluyen y divulgan en la presente memoria. Por ejemplo, la composición interpolimérica de etileno/ α -olefina puede tener una relación de índice de fluidez, I10/I2, de 6 a 11, de 6,5 a 11, de 7 a 11, de 7 a 10 o de 7,5 a 10.

Además de la densidad, el índice de fluidez (I2), la distribución del peso molecular (M_w/M_n), CDC, la insaturación vinílica, ZSVR y la relación de índice de fluidez (I10/I2), la composición interpolimérica de etileno/ α -olefina puede tener un peso molecular (M_w) dentro del intervalo de 50.000 a 250.000 g/mol. Por ejemplo, el peso molecular (M_w) puede ser de un límite inferior de 50.000, 60.000, 70.000 g/mol a un límite superior de 150.000, 180.000, 200.000 o 250.000 g/mol.

Además de la densidad, el índice de fluidez (I2), la distribución del peso molecular (M_w/M_n), CDC, la insaturación vinílica, ZSVR, la relación de índice de fluidez (I10/I2) y M_w , la composición interpolimérica de etileno/ α -olefina puede tener una distribución de peso molecular (M_z/M_w) dentro del intervalo de menos de 4, menos de 3,75, menos de 3,5, menos de 3,25, menos de 3, o de 1,8 a 3,8, de 1,8 a 3,5, de 1,8 a 3,3, de 1,8 a 3,0, de 2,0 a 3,0 o de 2,0 a 2,8.

Además de la densidad, el índice de fluidez (I2), la distribución del peso molecular (M_w/M_n), CDC, la insaturación vinílica, ZSVR, la relación de índice de fluidez (I10/I2), M_w y M_z/M_w , la composición interpolimérica de etileno/ α -olefina puede tener un punto de reblandecimiento Vicat ($^{\circ}\text{C}$) de menos de 98 $^{\circ}\text{C}$. Todos los valores y subintervalos individuales inferiores a 98 $^{\circ}\text{C}$ se incluyen y divulgan en la presente memoria. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la composición interpolimérica de etileno/ α -olefina puede tener un punto de reblandecimiento Vicat ($^{\circ}\text{C}$) de menos de 97 $^{\circ}\text{C}$, menos de 96 $^{\circ}\text{C}$ o menos de 95,5 $^{\circ}\text{C}$. En otras realizaciones, la composición interpolimérica de etileno/ α -olefina puede tener un punto de reblandecimiento Vicat ($^{\circ}\text{C}$) que varía de 70 $^{\circ}\text{C}$ a menos de 98 $^{\circ}\text{C}$, de 70 $^{\circ}\text{C}$ a 97 $^{\circ}\text{C}$ o de 70 $^{\circ}\text{C}$ a 96 $^{\circ}\text{C}$.

Además de la densidad, el índice de fluidez (I2), la distribución de peso molecular (M_w/M_n), CDC, la insaturación vinílica, ZSVR, la relación de índice de fluidez (I10/I2), M_w , M_z/M_w y el punto de reblandecimiento Vicat, la composición interpolimérica de etileno/ α -olefina puede tener una temperatura máxima de punto de fusión ($^{\circ}\text{C}$) menor que 123 $^{\circ}\text{C}$. Todos los valores y subintervalos individuales inferiores a 123 $^{\circ}\text{C}$ se incluyen y divulgan en la presente memoria. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la composición interpolimérica de etileno/ α -olefina puede tener una temperatura máxima de punto de fusión ($^{\circ}\text{C}$) de menos de 120 $^{\circ}\text{C}$, menos de 115 $^{\circ}\text{C}$, menos de 110 $^{\circ}\text{C}$ o menos de 105 $^{\circ}\text{C}$. En otras realizaciones, la composición interpolimérica de etileno/ α -olefina puede tener una temperatura máxima de punto de fusión ($^{\circ}\text{C}$) que varía de 90 $^{\circ}\text{C}$ a menos de 120 $^{\circ}\text{C}$, de 90 $^{\circ}\text{C}$ a 115 $^{\circ}\text{C}$, o de 90 $^{\circ}\text{C}$ a 110 $^{\circ}\text{C}$.

Se puede emplear cualquier proceso convencional de reacción de (co)polimerización de etileno para producir la composición interpolimérica de etileno/ α -olefina. Dichos procesos convencionales de reacción de (co)polimerización de etileno incluyen, pero sin limitación, un proceso de polimerización en fase gaseosa, proceso de polimerización en fase de suspensión, proceso de polimerización en fase de disolución y combinaciones de los mismos usando uno o más reactores convencionales, por ejemplo, reactores de fase gaseosa de lecho fluidizado, reactores de bucle, reactores de tanque agitado, reactores discontinuos en paralelo, serie y/o cualquier combinación de los mismos. Los ejemplos de procesos de polimerización adecuados se describen en las patentes de Estados Unidos 6.982.311, 6.486.284, 8.829.115 o 8.327.931, que se incorporan por referencia en la presente memoria.

Polietileno de baja densidad (LDPE)

El polietileno de baja densidad tiene una densidad de 0,910 g/cc a 0,930 g/cc. Todos los valores y subintervalos individuales se incluyen y divulgan en la presente memoria. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el polietileno de baja densidad puede tener una densidad de 0,912 g/cc a 0,930 g/cc, de 0,915 g/cc a 0,930 g/cc, de 0,915 g/cc a 0,927 g/cc, de 0,917 g/cc a 0,930 g/cc, de 0,917 g/cc a 0,927 g/cc o de 0,919 g/cc a 0,925 g/cc. Además de la densidad, el polietileno de baja densidad tiene un índice de fluidez, o I2, de 0,1 g/10 min a 10 g/10 min. Todos los valores y subintervalos individuales se incluyen y divulgan en la presente memoria. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el polietileno de baja densidad puede tener un índice de fluidez de 0,1 a 7 g/10 min, de 0,1 a 5 g/10 min, de 0,1 a 4 g/10 min, de 0,1 a 3,5 g/10 min, de 0,1 a 3 g/10 min, de 0,1 g/10 min a 2,5 g/10 min, de 0,1 g/10 min a 2 g/10 min, de 0,1 g/10 min a 1,5 g/10 min. En otras realizaciones, LDPE tiene un índice de fluidez de 0,1 g/10 min a 1,1 g/10 min. En realizaciones adicionales, LDPE tiene un índice de fluidez de 0,1-0,9 g/10 min.

Además de la densidad y el índice de fluidez (I2), el polietileno de baja densidad puede tener una resistencia en masa fundida de 10 cN a 35 cN. Todos los valores y subintervalos individuales se incluyen y divulgan en la presente memoria. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el polietileno de baja densidad puede tener una resistencia en masa fundida de 10 cN a 30 cN, de 10 cN a 28 cN, de 10 cN a 25 cN, de 10 cN a 20 cN o de 10 cN a 18 cN. En otras realizaciones, el polietileno de baja densidad puede tener una resistencia en masa fundida de 12 cN a 30 cN, de 15 cN a 30 cN, de 18 cN a 30 cN, de 20 cN a 30 cN o de 22 cN a 30 cN. En realizaciones adicionales, el polietileno de baja densidad

puede tener una resistencia en masa fundida de 12 cN a 28 cN, de 12 cN a 25 cN, de 15 cN a 25 cN, de 15 cN a 23 cN o de 17 cN a 23 cN.

Además de la densidad, el índice de fluidez (I2) y la resistencia en masa fundida, el polietileno de baja densidad puede tener una distribución de peso molecular (MWD o Mw/Mn) de 5 a 20. Todos los valores y subintervalos individuales se incluyen y divulgan en la presente memoria. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el polietileno de baja densidad puede tener un MWD de 5 a 18, de 5 a 15, de 5 a 12, de 5 a 10 o de 5 a 8. En otras realizaciones, el polietileno de baja densidad puede tener una MWD de 8 a 20, de 10 a 20, de 12 a 20, de 15 a 20 o de 17 a 20. En otras realizaciones, el polietileno de baja densidad puede tener una MWD de 8 a 18, de 8 a 15, de 10 a 18, o de 10 a 15. MWD se puede medir según el método de ensayo de cromatografía de permeabilidad de gel de triple detector (TDGPC) descrito a continuación.

LDPE puede incluir polímeros ramificados que están parcial o totalmente homopolimerizados o copolimerizados 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 14.500 psi (100 MPa) con el uso de iniciadores de radicales libres, tales como peróxidos (véase por ejemplo, la patente de Estados Unidos N°. 4.599.392, incorporada por referencia en la presente memoria). En algunas realizaciones, LDPE se puede fabricar en un proceso de autoclave en condiciones de fase única diseñado para conferir altos niveles de ramificación de cadena larga, tal como se describe en la publicación de patente PCT WO 2005/023912, cuya divulgación se incorpora en la presente memoria. Los ejemplos de LDPE adecuados pueden incluir, entre otros, homopolímeros de etileno y copolímeros de alta presión, incluyendo etileno interpolimerizado con, por ejemplo, acetato de vinilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, monóxido de carbono o combinaciones de los mismos. El etileno también se puede interpolimerizar con un comonomero de alfa-olefina, por ejemplo, al menos una alfa-olefina C3-C20, tal como propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno y mezclas de los mismos. Las resinas de LDPE a modo de ejemplo pueden incluir, entre otras, resinas comercializadas por The Dow Chemical Company, tales como resinas LDPE 132I, resinas LDPE 621I, resinas LDPE 662I o resinas AGILITY™ 1000 y 2001, resinas comercializadas por Westlake Chemical Corporation (Houston, TX), tales como EF412, EF602, EF403 o EF601, resinas comercializadas por LyondellBasell Industries (Houston, TX), tales como PETROTHENE™ M2520 o NA940, y resinas comercializadas por The ExxonMobil Chemical Company (Houston, TX) tales como, LDPE LD 051.LQ o NEXXSTAR™ LDPE-00328. Otras resinas de LDPE a modo de ejemplo se describen en el documento WO 2014/051682 y el documento WO 2011/019563, que se incorporan por referencia en la presente memoria.

Películas retráctiles de multicapa

La primera capa superficial, la segunda capa superficial y/o la al menos una capa central de las películas retráctiles de multicapa descritas en la presente memoria pueden incorporar además polímeros y aditivos opcionales. Los polímeros opcionales a modo de ejemplo pueden incluir un polietileno de densidad media (MDPE), un polietileno de alta densidad (HDPE) o combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, la primera capa superficial, la segunda capa superficial y/o la al menos una capa central de la película retráctil de multicapa pueden comprender de un 0,5 a un 30 %, en peso de la composición polimérica, de MDPE. Todos los valores individuales y subintervalos de un 0,5 a un 30 % se incluyen y divulgan en la presente memoria. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la primera capa superficial, la segunda capa superficial y/o la al menos una capa central de la película retráctil de multicapa pueden comprender de un 1 a un 30 %, de un 1 a un 20 %, de un 1 a un 15 %, de un 1 a un 10 %, en peso de la composición polimérica, de MDPE. En realizaciones adicionales, la primera capa superficial, la segunda capa superficial y/o la al menos una capa central de la película retráctil de multicapa pueden comprender además de un 5 a un 10 %, en peso de la composición polimérica, de MDPE.

En algunas realizaciones, la primera capa superficial, la segunda capa superficial y/o la al menos una capa central de la película retráctil de multicapa pueden comprender de un 0,5 a un 30 %, en peso de la composición polimérica, de HDPE. Todos los valores individuales y subintervalos de un 0,5 a un 30 % se incluyen y divulgan en la presente memoria. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la primera capa superficial, la segunda capa superficial y/o la al menos una capa central de la película retráctil de multicapa pueden comprender de un 1 a un 30 %, de un 1 a un 20 %, de un 1 a un 15 %, de un 1 a un 10 %, en peso de la composición polimérica, de HDPE. En realizaciones adicionales, la primera capa superficial, la segunda capa superficial y/o la al menos una capa central de la película retráctil de multicapa pueden comprender además de un 5 a un 10 %, en peso de la composición polimérica, de HDPE.

Los aditivos a modo de ejemplo pueden incluir, pero sin limitación, agentes antiestáticos, potenciadores del color, colorantes, lubricantes, materiales de relleno tales como TiO2 o CaCO3, opacificantes, agentes de nucleación, coadyuvantes de procesado, pigmentos, antioxidantes primarios, antioxidantes secundarios, coadyuvantes de procesado, estabilizadores UV, agentes anti-formación de bloques, agentes de deslizamiento, adhesivos, retardadores de llama, agentes antimicrobianos, agentes reductores de olor, agentes antifúngicos y combinaciones de los mismos. La película retráctil de multicapa puede contener de aproximadamente un 0,1 a aproximadamente un 10 por ciento del peso combinado de dichos aditivos, basado en el peso total de los materiales presentes en la película retráctil de multicapa. En algunas realizaciones, las películas retráctiles de multicapa descritas en la presente memoria comprenden además uno o más aditivos seleccionados entre el grupo que consiste en agentes anti-formación de bloques, coadyuvantes de procesado, agentes de deslizamiento, colorantes o pigmentos y materiales de relleno.

En algunas realizaciones, las películas retráctiles de multicapa descritas en la presente memoria pueden exhibir una

contracción CD superior a un 4 % a 120 °C, según ASTM D2732 o una contracción CD superior a un 6 % a 120 °C, según ASTM D2732.

Las películas de multicapa descritas en la presente memoria se pueden fabricar por medio de una diversidad de técnicas, tales como técnicas de película soplada. Los métodos para fabricar películas sopladas de multicapa se describen en la patente de Estados Unidos N°. 6.521.338 (Maka), cuya patente se incorpora en su totalidad por referencia en la presente memoria. Por ejemplo, en algunas realizaciones, se puede fabricar una película retráctil de multicapa sometiendo a coextrusión una primera composición de capa superficial, una segunda composición de capa superficial y al menos una composición de capa central en una extrusora para formar un tubo que tiene una primera capa superficial formada a partir de la primera composición de capa superficial, una segunda capa superficial formada a partir de la segunda composición de capa superficial y al menos una capa central formada a partir de la al menos una composición de capa central; y enfriar el tubo para formar una película retráctil de multicapa.

La composición de la primera capa superficial comprende de un 25 a un 60 % en peso, basado en el peso total de polímero en la primera capa superficial, de una composición interpolimérica de etileno/ α -olefina que tiene una densidad dentro del intervalo de 0,890 g/cc a 0,915 g/cc, un índice de fluidez (I_2) dentro del intervalo de 0,1 a 5 g/10 minutos, una distribución de peso molecular (M_w/M_n) dentro del intervalo de 1,8 a 3,5, y una Constante de Distribución de Comonomero (CDC) dentro del intervalo de 95 a 200; la segunda composición de capa superficial comprende de un 25 a 60 % en peso, basado en el peso total del polímero de la segunda capa superficial, de una composición interpolimérica de etileno/ α -olefina que tiene una densidad dentro del intervalo de 0,890 g/cc a 0,915 g/cc, un índice de fluidez (I_2) dentro del intervalo de 0,1 a 5 g/10 minutos, una distribución de peso molecular (M_w/M_n) dentro del intervalo de 1,8 a 3,5, y una Constante de Distribución de Comonomero (CDC) dentro del intervalo de 95 a 200; y la al menos una composición de capa central comprende de un 15 a un 85 % en peso, basado en el peso total del polímero de la al menos una capa central, de una composición interpolimérica de etileno/ α -olefina que tiene una densidad dentro del intervalo de 0,890 g/cc a 0,915 g/cc, un índice de fluidez (I_2) dentro del intervalo de 0,1 a 5 g/10 minutos, una distribución de peso molecular (M_w/M_n) dentro del intervalo de 1,8 a 3,5, y una Constante de Distribución de Comonomero (CDC) dentro del intervalo de 95 a 200; en la que la al menos una capa central está colocada entre la primera capa superficial y la segunda capa superficial; donde el % en peso de la composición interpolimérica de etileno/alfa-olefina presente en la primera capa superficial es diferente del % en peso de la composición interpolimérica de etileno/alfa-olefina presente en la capa central, y el % en peso de la composición interpolimérica de etileno/alfa-olefina presente en la segunda capa superficial es diferente del % en peso de la composición interpolimérica de etileno/alfa-olefina presente en la capa central; en la que la película retráctil de multicapa comprende de un 25 % en peso a un 75 % en peso, basado en el peso total de polímeros presentes en la película retráctil de multicapa, de la composición interpolimérica de etileno/alfa-olefina; y en la que la película retráctil de multicapa comprende además de un 30 a un 55 % en peso, basado en el peso total de los polímeros presentes en la película retráctil de multicapa, de un polímero de polietileno de baja densidad que tiene una densidad de 0,910 a 0,930 g/cc y un I_2 de 0,1 a 10 g/10 min.

Métodos de ensayo

A menos que se indique lo contrario, se utilizan los siguientes métodos de ensayo.

Densidad

La densidad se puede medir según ASTM D-792.

Índice de fluidez

El índice de fluidez (I_2) se puede medir según ASTM D-1238, Procedimiento B (condición 190 °C/2,16 kg). El índice de fluidez (I_{10}) se puede medir según ASTM D-1238, Procedimiento B (condición 190 °C/10,0 kg).

Punto de reblandecimiento Vicat

El punto de reblandecimiento Vicat se puede medir según ASTM D-1525.

Cromatografía de permeabilidad de gel (GPC)

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

La calibración del conjunto de columna GPC se realizó con 21 disoluciones patrón de poliestireno de distribución de peso molecular estrecha con pesos moleculares que variaban de 580 a 8.400.000 y se dispusieron en 6 mezclas de "cóctel" con al menos una decena de separación entre los pesos moleculares individuales. Las disoluciones patrón se

adquirieron de Agilent Technologies. Las disoluciones patrón 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. Las disoluciones patrón de poliestireno se disolvieron a 80 grados Celsius con agitación suave durante 30 minutos. Los pesos moleculares de los picos de disolución patrón de poliestireno se convirtieron en pesos moleculares de polietileno usando la Ecuación 1 (como se describe en Williams y Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)).:

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

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

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

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

$$\text{Recuento en placa} = 5,54 * \left(\frac{RV_{\text{Max. pico}}}{\text{Anchura de Pico a } 1/2 \text{ de Altura}} \right)^2 \quad (\text{Ec. 2})$$

donde RV es el volumen de retención en mililitros, el ancho del pico está en mililitros, el pico máximo es la altura máxima del pico y 1/2 altura es 1/2 altura del pico máximo.

$$\text{Simetría} = \frac{(Pico \text{ Trasero } RV_{\text{un décimo de altura}} - RV_{\text{Max. Pico}})}{(RV_{\text{Max. Pico}} - Pico \text{ Frontal } RV_{\text{un décimo de altura}})} \quad (\text{Ec. 3})$$

donde RV es el volumen de retención en mililitros y la anchura de pico está en mililitros, Max. Pico es la posición máxima de pico, un décimo de altura es 1/10 de la altura del máximo de pico, pico trasero se refiere a la cola de pico a volúmenes de retención posteriores al máximo de pico, y pico frontal se refiere al frente de pico a volúmenes de retención anteriores al máximo de pico. El recuento en placa para el sistema cromatográfico debería ser superior a 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 el que las muestras se llevaron por peso a 2 mg/ml, y el disolvente (que contenía 200 ppm de BHT) se añadió a un vial con tapón con burbujeo previo de nitrógeno, a través del dispositivo automático de toma de muestra de alta temperatura PolymerChar. Las muestras se disolvieron durante 2 horas a 160° Celsius con agitación a "baja velocidad".

Los cálculos de Mn, Mw y Mz se basaron en los resultados de GPC utilizando el detector interno IR5 (canal de medición) del cromatógrafo PolymerChar GPC-IR según las ecuaciones 4-6, utilizando el software PolymerChar GPCOne™, con corrección de línea base para el cromatograma IR en cada punto de recogida de datos con igual separación (i), y el peso molecular de polietileno equivalente obtenido a partir de la curva de calibración estrecha de disoluciones patrón para el punto (i) de la Ecuación 1.

$$M_n = \frac{\sum_i IR_i}{\sum_i \left(\frac{IR_i}{M_{\text{polietileno } i}} \right)} \quad (\text{Ec. 4})$$

$$M_w = \frac{\sum_i (IR_i * M_{\text{polietileno } i})}{\sum_i IR_i} \quad (\text{Ec. 5})$$

$$M_z = \frac{\sum_i (IR_i * M_{polietileno_i}^2)}{\sum_i (IR_i * M_{polietileno_i})} \quad (Ec. 6)$$

Para supervisar las desviaciones en el tiempo, se introdujo un marcador de caudal (decano) en cada muestra a través de una microbomba controlada con el sistema PolymerChar GPC-IR. Este marcador de caudal se utilizó para corregir linealmente el caudal de cada muestra mediante la alineación del pico de decano respectivo dentro de la muestra con el pico de decano dentro de la calibración estrecha de disoluciones patrón. Se supone que cualquier cambio en el tiempo de 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 la medición de RV del pico del marcador de flujo, se utiliza 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 a continuación para resolver la verdadera posición del pico. Después de calibrar el sistema basándose en un pico de marcador de flujo, el caudal efectivo (como medición de la pendiente de calibración) se calcula con la Ecuación 7. El procesamiento del pico de marcador de flujo se realizó mediante el software PolymerChar GPCOne™.

$$\text{Caudal}_{\text{efectivo}} = \text{Caudal}_{\text{nominal}} \times \frac{\text{Marcador de flujo}_{\text{Calibración}}}{\text{Marcador de flujo}_{\text{Observado}}} \quad (Ec. 7)$$

Método de Constante de Distribución de Comonomero (CDC)

La Constante de distribución de comonomero (CDC) se calcula a partir del perfil de distribución de comonomero por CEF. CDC se define como el Índice de Distribución de Comonomero dividido entre el Factor de Forma de Distribución de Comonomero multiplicado por 100 como se muestra en la siguiente ecuación:

$$CDC = \frac{\text{Índice de Distribución de Comonomero}}{\text{Factor de Forma de Distribución de Comonomero}} = \frac{\text{Índice de Distribución de Comonomero}}{\text{Anchura mitad/Desv. Tip.}} \times 100$$

donde el Índice de distribución de comonomero representa la fracción en peso total de las cadenas poliméricas con contenido de comonomero dentro del intervalo de 0,5 de la mediana del contenido de comonomero (C_{mediana}) y 1,5 de C_{mediana} de 35,0 a 119,0 °C. El Factor de Forma de Distribución de Comonomero se define como la relación de la mitad de anchura del perfil de distribución de comonomero dividido entre la desviación típica del perfil de distribución de comonomero de la temperatura máxima (T_p).

El CDC se calcula según las siguientes etapas:

(A) Obtener una fracción en peso a cada temperatura (T) ($w_T(T)$) de 35,0 °C a 119,0 °C con un incremento de temperatura de 0,200 °C a partir de CEF según la siguiente ecuación:

$$\int_{35,0}^{119,0} w_T(T) dT = 1$$

(B) Calcular la temperatura mediana (T_{mediana}) en una fracción en peso acumulada de 0,500, según la siguiente Ecuación:

$$\int_{35,0}^{T_{\text{mediana}}} w_T(T) dT = 0,5$$

(C) Calcular el contenido mediano de comonomero correspondiente en % en moles (C_{mediana}) a la temperatura media (T_{mediana}) utilizando la curva de calibración del contenido de comonomero según la siguiente ecuación:

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

$$R^2 = 0,997$$

(D) Construir una curva de calibración de contenido de comonomero usando una serie de materiales de referencia con una cantidad conocida de contenido de comonomero, es decir, se analizan once materiales de referencia con una distribución estrecha de comonomero (distribución de comonomero mono-modal en CEF de 35,0 a 119,0 °C) con promedio en peso M_w de 35.000 a 115.000 (medidos mediante GPC convencional) a un contenido de comonomero que varía de 0,0 % en moles a 7,0 % en moles, con CEF en las mismas condiciones experimentales especificadas en las secciones experimentales de CEF;

(E) Calcular la calibración del contenido de comonomero utilizando la temperatura máxima (T_p) de cada material de referencia y su contenido de comonomero; La calibración se calcula a partir de cada material de referencia según la siguiente ecuación:

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

$$R^2 = 0,997$$

5 en donde: R^2 es la constante de correlación;

(F) Calcular el Índice de Distribución de Comonomero a partir de la fracción en peso total con un contenido de comonomero que oscile entre $0,5 \cdot C_{\text{mediana}}$ hasta $1,5 \cdot C_{\text{mediana}}$, y si T_{mediana} es superior a $98,0^\circ\text{C}$, el Índice de Distribución de Comonomero se define como 0,95;

10 (G) Obtener la altura máxima de pico del perfil de distribución de comonomero CEF buscando en cada punto de datos el pico más alto de $35,0^\circ\text{C}$ a $119,0^\circ\text{C}$ (si los dos picos son idénticos, entonces se selecciona el pico de temperatura más bajo); la anchura mitad se define como la diferencia de temperatura entre la temperatura frontal y la temperatura trasera a la mitad de la altura máxima del pico, la temperatura frontal a la mitad del pico máximo se busca hacia adelante desde $35,0^\circ\text{C}$, mientras que la temperatura trasera a la mitad del pico máximo se busca hacia atrás desde $119,0^\circ\text{C}$, en el caso de una distribución bimodal bien definida donde la diferencia en las temperaturas pico es igual o
15 mayor que las 1,1 veces la suma de la anchura mitad de cada pico, la anchura mitad de la composición polimérica basada en etileno de la invención se calcula como la media aritmética de la anchura mitad de cada pico;

(H) Calcular la desviación típica de la temperatura (Desv. Tip.) según la siguiente ecuación:

$$\text{Desv. Tip.} = \sqrt{\sum_{35,0}^{119,0} (T - T_p)^2}$$

20 Un ejemplo de perfil de distribución de comonomero se muestra en la Figura 23 del documento EP 2571690, que se incorpora por referencia en la presente memoria.

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) se utiliza para medir el comportamiento de fusión y cristalización de un polímero en un amplio intervalo de temperaturas. Por ejemplo, se usa un TA Instruments Q1000 DSC, equipado con un RCS (sistema de enfriamiento refrigerado) y un dispositivo automático de toma de muestra, para llevar a cabo este
25 análisis. Durante el ensayo, se usa un flujo de gas de purga de nitrógeno de 50 ml/min. Cada muestra se prensa en estado fundido para dar lugar a una película delgada a aproximadamente 175°C ; a continuación, la muestra fundida se enfría al aire a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C). La muestra de película se conforma presionando una muestra de "0,1 a 0,2 gramos" a 175°C a 1500 psi (10,34 MPa) y 30 segundos, para formar una película de "0,1 a 0,2 milésimas de pulgada de espesor (de 2,54 a 5,08 micrómetros)". Se extrae una muestra de 3-10 mg, 6 mm de diámetro del polímero enfriado, se pesa, se coloca en una cazoleta de aluminio ligera (aproximadamente 50 mg) y se
30 cierra con rosca. Luego se lleva a cabo un análisis para determinar sus propiedades térmicas. El comportamiento térmico de la muestra se determina variando la temperatura de la muestra hacia arriba y hacia abajo para crear un flujo térmico frente a un perfil de temperatura. Primero, la muestra se calienta rápidamente a 180°C y se mantiene isotérmica durante cinco minutos para eliminar su historial térmico. A continuación, la muestra se enfría a -40°C , a una tasa de enfriamiento de $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$, y se mantiene isotérmica a -40°C durante cinco minutos. A continuación,
35 la muestra se calienta a 150°C (esta es la rampa de "segundo calentamiento") a una tasa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$. Se registran las curvas de enfriamiento y segundo calentamiento. La curva de enfriamiento se analiza estableciendo puntos finales de la línea base desde el comienzo de la cristalización a -20°C . La curva de calor se analiza estableciendo los puntos finales de la línea base desde -20°C hasta el final de la fusión. Los valores determinados son la temperatura máxima de fusión (T_m), la temperatura máxima de cristalización (T_c), el calor de fusión (H_f) (en julios por gramo) y el % de cristalinidad calculado para muestras de polietileno utilizando: % de cristalinidad = $((H_f)/(292 \text{ J/g})) \times 100$. El calor de fusión (H_f) y la temperatura máxima de fusión se indican en la segunda
40 curva de calentamiento. La temperatura máxima de cristalización se determina a partir de la curva de enfriamiento.

Resistencia en masa fundida

45 La resistencia en masa fundida se puede medir a 190°C utilizando un Göettfert Rheotens 71.97 (Göettfert Inc.; Rock Hill, SC), alimentado en masa fundida con un reómetro capilar Göettfert Rheotester 2000 equipado con un ángulo de entrada plano (180 grados) de 30 mm diámetro de 2,0 mm. Las pellas (pellas de 20-30 gramos) se introducen en el recipiente (longitud = 300 mm, diámetro = 12 mm), se comprimen y se dejan fundir durante 10 minutos antes de la extrusión a una velocidad constante del pistón de $0,265 \text{ mm/s}$, que corresponde a una tasa de cizalladura de pared de $38,2 \text{ s}^{-1}$ en el

diámetro de boquilla concreto. La fracción sometida a extrusión pasa a través de las ruedas de Rheotens ubicadas 100 mm por debajo de la salida de boquilla y es empujado por las ruedas hacia abajo a una tasa aceleración de 2,4 mm/s². La fuerza (en cN) ejercida sobre las ruedas se registra en función de la velocidad de las ruedas (en mm/s). La resistencia en masa fundida se expresa como la fuerza de meseta (cN) antes de que se rompa la hebra.

5 Método de medición de la viscosidad de deformación plástica a cizalladura nula

Las viscosidades a cizalladura nula se obtienen mediante ensayos de deformación plástica que se realizaron en un reómetro AR-G2 controlado por tensión (TA Instruments; New Castle, Del) utilizando placas paralelas de 25 mm de diámetro a 190 °C. El horno del reómetro se ajusta a la temperatura de ensayo durante al menos 30 minutos antes de poner a cero los dispositivos. A la temperatura de ensayo, se inserta un disco de muestra moldeado por compresión entre las placas y se permite el equilibrio durante 5 minutos. A continuación, la placa superior se baja a 50 µm por encima del espacio de ensayo deseado (1,5 mm). Cualquier material sobrante se recorta y la placa superior se baja al espacio deseado. Las mediciones se realizan bajo purga de nitrógeno a un caudal de 5 l/min. El tiempo de deformación plástica predeterminado se establece en 2 horas.

Se aplica una tensión a cizalladura baja constante de 20 Pa a todas las muestras para garantizar que la tasa de cizalladura en estado estacionario sea lo suficientemente baja como para estar en la región newtoniana. Las tasas de cizalladura en estado estacionario resultantes están dentro del intervalo de 10⁻³ a 10⁻⁴ s⁻¹ para las muestras del presente estudio. El estado estacionario se determina tomando una regresión lineal para todos los datos en la última ventana de tiempo de 10 % del gráfico de log (J(t)) frente a log (t), donde J(t) es el cumplimiento de deformación plástica y t es el tiempo de deformación plástica. Si la pendiente de la regresión lineal es mayor que 0,97, se considera que se ha alcanzado un estado estacionario, entonces se detiene el ensayo de deformación plástica. En todos los casos del presente estudio, la pendiente cumple con el criterio en 2 horas. La tasa de cizalladura en estado estacionario se determina a partir de la pendiente de la regresión lineal de todos los puntos de datos en la última ventana de tiempo de 10 % del gráfico de ε frente a t, donde ε es la deformación. La viscosidad a cizalladura nula se determina a partir de la relación entre la tensión aplicada con respecto a la tasa de cizalladura en estado estacionario.

Para determinar si la muestra se degrada durante el ensayo de deformación plástica, se lleva a cabo un ensayo de cizalladura oscilatorio a pequeña amplitud antes y después del ensayo de deformación plástica en la misma muestra de ensayo de 0,1 a 100 rad/s. Se comparan los valores de viscosidad compleja de los dos ensayos. Si la diferencia de los valores de viscosidad a 0,1 rad/s es superior a un 5 %, se considera que la muestra se ha degradado durante el ensayo de deformación plástica y el resultado se descarta.

La relación de Viscosidad a Cizalladura Nula (ZSVR) se define como la relación de viscosidad a cizalladura nula (ZSV) del material de polietileno ramificado con respecto a ZSV del material de polietileno lineal al peso molecular promedio equivalente expresado en peso (Mw-gpc) según la siguiente ecuación:

$$ZSVR = \frac{\eta_{0B}}{\eta_{0L}} = \frac{\eta_{0B}}{2,29 \times 10^{-15} M_{w-gpc}^{3,65}}$$

El valor de ZSV se obtiene a partir del ensayo de deformación plástica a 190 °C mediante el método descrito con anterioridad. El valor de Mw-gpc se determina mediante el método GPC convencional. La correlación entre ZSV del polietileno lineal y su Mw-gpc se estableció en base a una serie de materiales de referencia de polietileno lineal. Se puede encontrar una descripción de la relación ZSV-Mw en el procedimiento ANTEC: Karjala, Teresa P.; Sammler, Robert L.; Mangnus, Marc A.; Hazlitt, Lonnie G.; Johnson, Mark S.; Hagen, Charles M., Jr.; Huang, Joe W. L.; Reichek, Kenneth N. Detection of low levels of long-chain branching in polyolefins. Annual Technical Conference – Society of Plastics Engineers (2008), 66th 887-891.

Método de RMN ¹H

Se añaden 3,26 g de disolución madre a 0,133 g de muestra de poliolefina en un tubo de RMN de 10 mm. La disolución madre es una mezcla de tetracloroetano-d₂ (TCE) y percloroetileno (50:50, p:p) con Cr³⁺ 0,001M. La disolución en el tubo se purga con N₂ durante 5 minutos para reducir la cantidad de oxígeno. El tubo de muestra tapado se deja a temperatura ambiente durante la noche para hinchar la muestra polimérica. Las muestras se disuelven a 115 °C con agitación. Las muestras están libres de aditivos que puedan contribuir a la insaturación, por ejemplo, agentes de deslizamiento como erucamida.

RMN ¹H se realiza con una criosonda de 10 mm a 120 °C en un espectrómetro Bruker AVANCE de 400 MHz. Se realizan dos experimentos para obtener la insaturación: los experimentos de control y doble presaturación.

Para el experimento de control, los datos se procesan con la función de ventana exponencial con LB = 1 Hz, la línea de base se corrigió de 7 a -2 ppm. La señal del residuo ¹H de TCE se establece en 100, la integral I_{total} de -0,5 a 3 ppm se utiliza como señal del polímero completo en el experimento de control. El número de grupo CH₂, NCH₂, en el polímero se calcula como se muestra a continuación:

$$NCH_2 = I_{total}/2$$

Para el experimento de doble presaturación, los datos se procesan con la función de ventana exponencial con LB = 1 Hz, la línea de base se corrigió de 6,6 a 4,5 ppm. La señal del residuo ^1H de TCE se establece en 100, las integrales correspondientes para insaturaciones (I_{vinileno} , $I_{\text{trisustituido}}$, I_{vinilo} e $I_{\text{vinilideno}}$) se integraron basándose en la región mostrada en la Figura 1.

- 5 El número de unidades de insaturación para vinileno, trisustituido, vinilo y vinilideno se calcula:

$$N_{\text{vinileno}} = I_{\text{vinileno}}/2$$

$$N_{\text{trisustituido}} = I_{\text{trisustituido}}$$

$$N_{\text{vinilo}} = I_{\text{vinilo}}/2$$

$$N_{\text{vinilideno}} = I_{\text{vinilideno}}/2$$

- 10 La unidad de insaturación/1.000.000 de carbonos se calcula de la siguiente manera:

$$N_{\text{vinileno}}/1.000.000\text{C} = (N_{\text{vinileno}}/\text{NCH}_2) \cdot 1.000.000$$

$$N_{\text{trisustituido}}/1.000.000\text{C} = (N_{\text{trisustituido}}/\text{NCH}_2) \cdot 1.000.000$$

$$N_{\text{vinilo}}/1.000.000\text{C} = (N_{\text{vinilo}}/\text{NCH}_2) \cdot 1.000.000$$

$$N_{\text{vinilideno}}/1.000.000\text{C} = (N_{\text{vinilideno}}/\text{NCH}_2) \cdot 1.000.000$$

- 15 El requisito para el análisis de RMN de insaturación incluye: el nivel de cuantificación es $0,47 \pm 0,02/1.000.000$ carbonos para Vd2 con 200 barridos (menos de 1 hora de adquisición de datos, incluido el tiempo para llevar a cabo el experimento de control) con un 3,9 % en peso de muestra (para estructura Vd2, véase Macromolecules, vol. 38, 6988, 2005), criosonda de alta temperatura de 10 mm. El nivel de cuantificación se define como una relación señal/ruido de 10.

- 20 La referencia de desplazamiento químico se establece en 6,0 ppm para la señal de ^1H del protón residual de TCT-d2. El control se ejecuta con pulso ZG, TD 32768, NS 4, DS 12, SWH 10,000 Hz, AQ 1,64s, D1 14s. El experimento de doble presaturación se lleva a cabo con una secuencia de pulsos modificada, O1P 1,354 ppm, O2P 0,960 ppm, PL9 57db, PL21 70 db, TD 32768, NS 200, DS 4, SWH 10,000 Hz, AQ 1,64s, D1 1 s, D13 13s. Las secuencias de pulsos modificadas para la insaturación con el espectrómetro Bruker AVANCE 400 MHz se muestran a continuación:

```
;lc1prf2_zz
prosol relations=<lcnmr>
#include <Avance.incl>
```

```
"d12=20u"
"d11=4u"
```

```
1 ze
d12 pl21:f2
2 30m
d13
d12 pl9:f1
d1 cw:f1 ph29 cw:f2 ph29
d11 do:f1 do:f2
d12 pl1:f1
p1 ph1
go=2 ph31
30m mc #0 to 2 F0(zd)
exit
```

```
ph1=0 2 2 0 1 3 3 1
ph29=0
ph31=0 2 2 0 1 3 3 1
```

- 25

Propiedades de tracción

Las propiedades de tracción, incluido el límite elástico por tracción, el módulo de Young, el módulo secante al 2 %, la resistencia a la tracción máxima y el alargamiento máximo se determinan en las direcciones de la máquina y transversal según ASTM D882 utilizando un dispositivo de ensayo Instron Universal.

- 30

Resistencia al desgarro

La resistencia al desgarro se mide según ASTM D-1922.

Contracción 120 °C y 130 °C

La contracción a 120 °C y 130 °C se mide en la dirección de la máquina y en la dirección transversal según ASTM D-2732.

5 Ejemplos

Las resinas utilizadas en las películas se muestran a continuación en la Tabla 1. Los aditivos utilizados incluyen un coadyuvante de procesamiento de polímero ("PPA"), AMPACET™ 102823 BA; un agente de deslizamiento ("Deslizamiento"), AMPACET™ 901021 BX; y un agente anti-formación de bloques ("AB"), AMPACET™ 901300 BX.

Tabla 1 - Resinas

	ELITE AT™ 6101	AFFINITY™ PL 1888G	Resina 1 Inv.	Dow LLDPE 1613.11	DOWLEX™ 2050B	ATTANE™ 4203G	Dow LDPE 132i
Densidad (g/cc)	0,905	0,904	0,905	0,923	0,950	0,905	0,921
Índice de fluidez, I2 (g/10 min)	0,8	1,0	0,5	1,3	0,95	0,8	0,25
I10/I2	8	9,5	8,4	8,2		8,7	
Mw (g/mol)	106430	91980	118060			132180	
Mn (g/mol)	38630	35720	35660			26910	
Mw/Mn (MWD)	2,755	2,575	3,310			4,912	
Punto de reblandecimiento Vicat (°C)	95	85	96			98	96
Temperatura máxima del punto de fusión (°C)	101	98	102			123	110
CDC	107,4	68,9	113,8			88,3	

Todas las resinas, excepto la resina 1 de la invención, están disponibles comercialmente en The Dow Chemical Company (Midland, MI).

La Resina 1 de la invención se puede preparar de la siguiente manera: todas las materias primas (monómero y comonomero) y el disolvente del proceso (un disolvente isoparafínico de alta pureza de intervalo de ebullición estrecho, Isopar-E) se purifican con tamices moleculares antes de introducirlos en el entorno de reacción. El hidrógeno se suministra presurizado con calidad de alta pureza y no se purifica de forma adicional. La corriente de alimentación monomérica del reactor se presuriza mediante un compresor mecánico por encima de la presión de reacción. La alimentación de disolvente y comonomero se presuriza mediante una bomba por encima de la presión de reacción. Los componentes individuales de catalizador se diluyen manualmente por lotes con disolvente purificado y se presurizan hasta una presión por encima de la presión de reacción. Todos los flujos de alimentación de reacción se miden con medidores de flujo másico y se controlan de forma independiente con sistemas de control de válvulas automatizados por computadora.

Se puede utilizar un sistema de dos reactores en una configuración en serie. Cada reactor de polimerización en disolución continua consiste en un reactor de bucle, circulante, isotérmico, no adiabático, lleno de líquido que imita un reactor de tanque de agitación continua (CSTR) con eliminación de calor. Es posible un control independiente de todas las alimentaciones de disolvente nuevo, monómero, comonomero, hidrógeno y componentes catalíticos. La corriente de alimentación nueva total a cada reactor (disolvente, monómero, comonomero e hidrógeno) se controla a una temperatura para mantener una fase individual de disolución haciendo pasar la corriente de alimentación a través de un intercambiador de calor. La alimentación nueva total a cada reactor de polimerización se inyecta en el reactor en dos ubicaciones con volúmenes de reactor aproximadamente iguales entre cada ubicación de inyección. La alimentación nueva se controla y cada inyector recibe la mitad del flujo másico total de alimentación nueva. Los componentes de catalizador se inyectan en cada reactor de polimerización a través de cañones de inyección de diseño especial. La alimentación de componente de catalizador primario se controla por ordenador para mantener la conversión de cada monómero del reactor en los valores especificados. Los componentes de cocatalizador se alimentan basándose en relaciones molares especificadas calculadas con respecto al componente catalizador primario. Inmediatamente después de cada ubicación de inyección de alimentación del reactor, las corrientes de alimentación se mezclan con el contenido de reactor de polimerización circulante con elementos de mezcla estáticos. El contenido de cada reactor se hace circular de forma continua a través de intercambiadores de calor responsables de eliminar gran parte del calor de reacción y con la temperatura del lado de refrigerante responsable de mantener un entorno de reacción isotérmico a la temperatura especificada. La circulación alrededor de cada bucle de reactor es

suministrada por una bomba.

El efluente procedente del primer reactor de polimerización (que contiene disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno, componentes de catalizador y polímero) abandona el primer bucle de reactor y se añade al segundo bucle de reactor.

- 5 El efluente final de reactor (efluente del segundo reactor para configuración en serie dual) penetra en una zona donde se desactiva con la adición y reacción con un reactivo adecuado (agua). En esta misma ubicación de salida del reactor se añaden otros aditivos para la estabilización del polímero (por ejemplo, antioxidantes adecuados para la estabilización durante la extrusión y la fabricación de película soplada).
- 10 Después de la desactivación del catalizador y la adición de aditivos, el efluente de reactor entra en un sistema de desvolatilización donde el polímero se elimina de la corriente no polimérica. La masa fundida de polímero aislado se somete a formación de pellas y se recoge. La corriente no polimérica pasa a través de varias piezas de equipo que separan la mayor parte del etileno que se elimina del sistema. La mayor parte del disolvente y el comonómero sin reaccionar se recicla de nuevo al sistema del reactor después de pasar por un sistema de purificación. Se purga del proceso una pequeña cantidad de disolvente y comonómero.
- 15 Los flujos de datos de alimentación de la corriente del reactor que corresponden a los valores de la Tabla 2, que se pueden usar para producir la resina 1 de la invención, se describen gráficamente en la Figura 2. Los datos se presentan de manera que se tiene en cuenta la complejidad del sistema de reciclaje de disolvente y el sistema de reacción se puede tratar de forma más sencilla como un diagrama de flujo de una sola pasada.

Tabla 2

		Resina 1 de la invención
Configuración del reactor	Tipo	Serie dual
Tipo de comonómero	Tipo	1-octeno
Relación de flujo másico de disolvente de alimentación/etileno del primer reactor	g/g	5,3
Relación de flujo másico de comonómero de alimentación /etileno del primer reactor	g/g	0,65
Relación de flujo másico de hidrógeno de alimentación /etileno del primer reactor	g/g	2,0E-04
Temperatura del primer reactor	°C	141
Presión del primer reactor	barg (MPa)	50 (5)
Conversión de etileno del primer reactor	%	79,2
Tipo de catalizador del primer reactor	Tipo	Componente de catalizador 1
Tipo de co-catalizador 1 del primer reactor	Tipo	Co-catalizador 1
Tipo de co-catalizador 2 del primer reactor	Tipo	Co-catalizador 2
Relación molar de co-catalizador 1 con respecto a catalizador del primer reactor	Relación	2,0
Relación molar de co-catalizador 2 con respecto a catalizador del primer reactor	Relación	74,1
Tiempo de residencia del primer reactor	min	17,2
Relación de flujo másico de disolvente de alimentación/etileno del segundo reactor	g/g	2,5
Relación de flujo másico de comonómero de alimentación/etileno del segundo reactor	g/g	0,186
Relación de flujo másico de hidrógeno de alimentación/etileno del segundo reactor	g/g	3,0E-04
Temperatura del segundo reactor	°C	190
Presión del segundo reactor	barg (MPa)	50 (5)
Conversión de etileno del segundo reactor	%	85,9
Tipo de catalizador del segundo reactor	Tipo	Componente de catalizador 1
Tipo de co-catalizador 1 del segundo reactor	Tipo	Co-catalizador 1
Tipo de co-catalizador 2 del segundo reactor	Tipo	Co-catalizador 2
Relación molar de co-catalizador 1 con respecto a catalizador del segundo reactor	mol/mol	1,4

		Resina 1 de la invención
Configuración del reactor	Tipo	Serie dual
Tipo de comonomero	Tipo	1-octeno
(relación de B con respecto a Zr)		
Relación molar de co-catalizador 2 con respecto a catalizador del segundo reactor (relación de Al con respecto a Zr)	mol/mol	7,0
Tiempo de residencia del segundo reactor	min	7,3

Tabla 3

Componente catalizador 1	de	Circonio, dimetil[[2,2'''-[1,3-propanodiolbis(oxi-κO)]bis [3'', 5,5''-tris (1,1-dimetiletil) -5'-metil [1,1': 3',1"-terfenil]-2'-olato-κO]](2 -)]-
Co-catalizador 1		Aminas, bis (sebo alquil hidrogenado) metilo, tetraquis(pentafluorofenil) borato (1-)
Co-catalizador 2		metil aluminoxano modificado

Tabla 4 - Formulaciones de película

Muestras	Formulación de capas			Formulación general de película
	Primera capa superficial "A" (25 %)	Al menos una capa nuclear "B" (50 %)	Segunda capa superficial "A" (25 %)	
Película comparativa 1	100 % ELITE AT™ 6101	100 % ELITE AT™ 6101	100 % ELITE AT™ 6101	100 % ELITE AT™ 6101
Película comparativa 2	60 % LDPE 132I + 40 % LLDPE 1613.11	50 % LDPE 132I + 49 % ELITE AT™ 6101 + 1 % PPA	60 % LDPE 132I + 40 % LLDPE 1613.11	55 % LDPE 132I + 25 % ELITE AT™ 6101 + 20 % LLDPE 1613.11 + 0,5 % PPA
Película comparativa 3	60 % LDPE 132I + 40 % LLDPE 1613.11	50 % LDPE 132I + 49 % AFFINITY PL™ 1888G + 1 % PPA	60 % LDPE 132I + 40 % LLDPE 1613.11	55 % LDPE 132I + 25 % AFFINITY PL™ 1888G + 20 % LLDPE 1613.11 + 0,5 % PPA
Película comparativa 4	60 % LDPE 132I + 40 % LLDPE 1613.11	50 % LDPE 132I + 49 % ATTANE™ 4203G + 1 % PPA	60 % LDPE 132I + 40 % LLDPE 1613.11	55 % LDPE 132I + 25 % ATTANE™ 4203G + 20 % LLDPE 1613.11 + 0,5 % PPA
Película comparativa 5	60 % LDPE 132I + 40 % LLDPE 1613.11	50 % LDPE 132I + 25 % LLDPE 1613.11 + 25 % DOWLEX™ 2050B	60 % LDPE 132I + 40 % LLDPE 1613.11	55 % LDPE 132I + 32,5 % LLDPE 1613.11 + 12,5 % DOWLEX™ 2050B
Película 1 de la invención	60 % LDPE 132I + 33 % ELITE AT™ 6101 + 5 % AB + 1 % PPA + 1 % de agente de deslizamiento	50 % LDPE 132I + 49 % ELITE AT™ 6101 + 1 % PPA	60 % LDPE 132I + 33 % ELITE AT™ 6101 + 5 % AB + 1 % PPA + 1 % de agente de deslizamiento	55 % LDPE 132I + 41 % ELITE AT™ 6101 + 2,5 % AB + 1 % PPA + 0,5 % de agente de deslizamiento
Película 2 de la invención	50 % LDPE 132I + 43 % ELITE AT™ 6101 + 5 % AB + 1 % PPA + 1 % de agente de deslizamiento	40 % LDPE 132I + 59 % ELITE AT™ 6101 + 1 % PPA	50 % LDPE 132I + 43 % ELITE AT™ 6101 + 5 % AB + 1 % PPA + 1 % de agente de deslizamiento	45 % LDPE 132I + 51 % ELITE AT™ 6101 + 2,5 % AB + 1 % PPA + 0,5 % de agente de deslizamiento
Película 3 de la invención	40 % LDPE 132I + 53 % ELITE AT™ 6101 + 5 % AB + 1 % PPA + 1 % de deslizamiento	30 % LDPE 132I + 69 % ELITE AT™ 6101 + 1 % PPA	40 % LDPE 132I + 53 % ELITE AT™ 6101 + 5 % AB + 1 % PPA + 1 % de agente de deslizamiento	35 % LDPE 132I + 61 % ELITE AT™ 6101 + 2,5 % AB + 1 % PPA + 0,5 % de agente de deslizamiento
Película 4 de la invención	60 % LDPE 132I + 33 % Resina 1 Inv. + 5 % AB + 1 % PPA + 1 % de agente de deslizamiento	50 % LDPE 132I + 49 % Resina 1 Inv. + 1 % PPA	60 % LDPE 132I + 33 % Resina 1 Inv. + 5 % AB + 1 % PPA + 1 % de agente de deslizamiento	55 % LDPE 132I + 41 % Resina 1 Inv. + 2,5 % AB + 1 % PPA + 0,5 % de agente de deslizamiento
Película 5 de la invención	50 % LDPE 132I + 43 % Resina 1 Inv. + 5 % AB + 1 % PPA + 1 % de agente de deslizamiento	40 % LDPE 132I + 59 % Resina 1 Inv. + 1 % PPA	50 % LDPE 132I + 43 % Resina 1 Inv. + 5 % AB + 1 % PPA + 1 % de agente de deslizamiento	45 % LDPE 132I + 51 % Resina 1 Inv. + 2,5 % AB + 1 % PPA + 0,5 % de agente de deslizamiento
Película 6 de la	40 % LDPE 132I + 53 %	30 % LDPE 132I +	40 % LDPE 132I + 53 %	35 % LDPE 132I + 61 %

Muestras	Formulación de capas			Formulación general de película
	Primera capa superficial "A" (25 %)	Al menos una capa nuclear "B" (50 %)	Segunda capa superficial "A" (25 %)	
invención	Resina 1 Inv. + 5 % AB + 1 % PPA + 1 % de agente de deslizamiento	69 % Resina 1 Inv. + 1 % PPA	Resina 1 Inv. + 5 % AB + 1 % PPA + 1 % de agente de deslizamiento	Resina 1 Inv. + 2,5 % AB + 1 % PPA + 0,5 % de agente de deslizamiento

Proceso de película

Película comparativa 1: Se produce una película de tres capas en una línea de película soplada Reifenhauser, 3 capas, 3 extrusoras. La estructura de la película se describe en la Tabla 4. Los parámetros de la línea de película soplada se muestran en la Tabla 5A.

Tabla 5A - Parámetros de línea de película soplada

Espesor	50 µm
BUR	2.5:1
Rendimiento (kg/h)	120 kg/h (extrusora A: 26 kg/h; extrusora B 69 kg/h; extrusora C 25 kg/h)
Diámetro de husillo (mm)	70/96/70 (para extrusoras A/B/C)
Velocidad de arrastre (m/min)	23
Diámetro de boquilla (mm)	250
Separación de boquilla (mm)	2.4
Temp. cabecera de boquilla (°C)	211 °C-210 °C-212 °C-201 °C-202 °C-191 °C-180 °C
Temperatura de fusión (° C)	extrusora A: 211 °C-210 °C-212 °C-201 °C-202 °C-191 °C-180 °C;
	Extrusora B: 209 °C-214 °C-211 °C-203 °C-200 °C-190 °C-181 °C;
	Extrusora C: 210 °C-210 °C-211 °C-201 °C-202 °C -191 °C-180 °C
Corriente del motor (A)	Extrusora A: 69;
	Extrusora B: 95;
	Extrusora C: 70
Velocidad de husillo (rpm)	Extrusora A: 29;
	Extrusora B: 34;
	Extrusora C: 28
Presión de fusión (bar) (MPa)	Extrusora A: 320 bar (32);
	Extrusora B: 211 bar (21,1);
	Extrusora C: 362 bar (36,2)

Películas comparativas 2-5 y películas de la invención 1-6: Las películas sopladas de tres capas se producen en una línea de película soplada con extrusora de 5 capas y 5 líneas de laboratorio Jundiai. Para producir películas de 3 capas, la misma formulación se encuentra presente en las 3 capas centrales. La distribución de capas es A/B/B/B/A (25 %/15 %/20 %/15 %/25 %) y tiene una estructura de película como se ha descrito anteriormente en la Tabla 4. Los parámetros de línea de película soplada se muestran en la Tabla 5B.

Tabla 5B - Parámetros de línea de película soplada

Espesor	50 µm
BUR	3:1
Distribución de capas	25-50-25
Rendimiento	15 kg/h
T del aire de refrigeración °	12 °C
Separación de boquilla	1,8 mm
T de boquilla °	235 °C

Espesor	50 µm
Perfil de T para capas 1, 2, 4 y 5 °	195 °C-225 °C-235 KB °C-235 °C
Perfil de T para capa 3 °	180 °C-190 °C-220 KB °C-220 °C

Las propiedades de película se miden y se muestran a continuación en las Tablas 6A y 6B.

Tabla 6A - Propiedades de la película comparativa

Propiedad	Unidades	Película Comp. 1	Película Comp. 2	Película Comp. 3	Película Comp. 4	Película Comp. 5
Contracción a 120 °C (MD)	%	72,0	30,0	23,2	23,2	2,0
Contracción a 130 °C (MD)	%	--	40,0	61,6	56,4	30,0
Contracción a 120 °C (CD)	%	-5,0	0	0	0	0
Contracción a 130 °C (CD)	%	--	15,0	20,0	10,8	5,0
Límite elástico por tracción, MD/CD	MPa	--	7,38/7,36	7,44/7,40	6,82/6,57	10,13/11,29
Módulo de Young, MD/CD	MPa	--	414/421	425/471	445/511	679/792
Módulo secante al 2 %, MD/CD	MPa	--	243/243	236/245	244/273	372/418
Máxima resistencia a la tracción, MD/CD	MPa	--	27,3/28,4	24,0/27,2	25,4/27,4	24,6/25,9
Estiramiento máximo, MD/CD	%	--	586/720	584/775	600/740	620/784
Resistencia al desgarro, MD/CD	gramo	--	279/719	239/716	291/950	181/613

5 Tabla 6B - Propiedades de película de la invención

Propiedad	Unidades	Película 1 Inv.	Película 2 Inv.	Película 3 Inv.	Película 4 Inv.	Película 5 Inv.	Película 6 Inv.
Contracción a 120 °C (MD)	%	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
Contracción a 130 °C (MD)	%	50,0	52,0	50,0	54,5	50,5	53,0
Contracción a 120 °C (CD)	%	10,0	12,0	9,5	10,0	10,0	10,0
Contracción a 130 °C (CD)	%	20,5	24,5	19,5	21,5	18,0	12,5
Límite elástico por tracción, MD/CD	MPa	7,20/6,95	7,41/7,17	7,07/6,75	7,75/7,43	6,93/6,99	7,33/6,33
Módulo Young, MD/CD	MPa	345/375	334/357	310/322	373/393	336/356	294/309
Módulo secante al 2 %, MD/CD	MPa	214/225	208/214	194/196	233/233	209/217	188/189
Máxima resistencia a la tracción, MD/CD	MPa	28,0/29,6	29,6/32,1	31,8/35,9	30,0/31,1	26,6/34,3	33,6/35,3
Estiramiento máximo, MD/CD	%	700/743	680/777	762/807	643/760	616/797	692/726
Resistencia al desgarro, MD/CD	gramo	298/727	371/808	383/879	260/858	365/916	473/919

Los resultados muestran que las películas de la invención 1-6 tienen una contracción mejorada a temperaturas bajas en relación a las películas comparativas. Además, los resultados muestran propiedades de tracción comparables o mejoradas para las películas de la invención 1-6 en relación a las películas comparativas.

REIVINDICACIONES

1. Una película retráctil de multicapa que comprende:

5 una primera capa superficial que comprende de un 25 a un 60 % en peso, basado en el peso total de polímero en la primera capa superficial, de una composición interpolimérica de etileno/ α -olefina que tiene una densidad dentro del intervalo de 0,890 g/cc a 0,915 g/cc, un índice de fluidez (I_2) dentro del intervalo de 0,1 a 5 g/10 minutos, una distribución de peso molecular (M_w/M_n) dentro del intervalo de 1,8 a 3,5, y una Constante de Distribución de Comonomero (CDC) dentro del intervalo de 95 a 200;

10 al menos una capa central que comprende de un 15 a un 75 % en peso, basado en el peso total de polímero en la al menos una capa central, de una composición interpolimérica de etileno/ α -olefina que tiene una densidad dentro del intervalo de 0,890 g/cc a 0,915 g/cc, un índice de fluidez (I_2) dentro del intervalo de 0,1 a 5 g/10 minutos, una distribución de peso molecular (M_w/M_n) dentro del intervalo de 1,8 a 3,5, y una Constante de Distribución de Comonomero (CDC) dentro del intervalo de 95 a 200; y

15 una segunda capa superficial que comprende de un 25 a un 60 % en peso, basado en el peso total de polímero en la segunda capa superficial, de una composición interpolimérica de etileno/ α -olefina que tiene una densidad en el intervalo de 0,890 g/cc a 0,915 g/cc, un índice de fluidez (I_2) dentro del intervalo de 0,1 a 5 g/10 minutos, una distribución de peso molecular (M_w/M_n) dentro del intervalo de 1,8 a 3,5, y una Constante de Distribución de Comonomero (CDC) dentro del intervalo de 95 a 200;

en la que la al menos una capa central está ubicada entre la primera capa superficial y la segunda capa superficial;

20 en la que el % en peso de la composición interpolimérica de etileno/alfa-olefina presente en la primera capa superficial es diferente del % en peso de la composición interpolimérica de etileno/alfa-olefina presente en la capa central, y el % en peso de la composición interpolimérica de etileno/alfa-olefina presente en la segunda capa superficial es diferente del % en peso de la composición interpolimérica de etileno/alfa-olefina presente en la capa central;

en la que la película retráctil de multicapa comprende de un 25 % en peso a un 75 % en peso, basado en el peso total de polímeros presentes en la película retráctil de multicapa, de la composición interpolimérica de etileno/alfa-olefina; y

25 en la que la película retráctil de multicapa comprende además de un 30 a un 55 % en peso, basado en el peso total de los polímeros presentes en la película retráctil de multicapa, de un polímero de polietileno de baja densidad que tiene una densidad de 0,910 a 0,930 g/cc y un I_2 de 0,1 a 10 g/10 min;

30 y en la que el índice de fluidez (I_2) se mide según ASTM D-1238, Procedimiento B (condición 190 °C/2,16 kg); la distribución del peso molecular (M_w/M_n) y la Constante de Distribución de Comonomero (CDC) se miden como se describe en la descripción

35 2. La película retráctil de multicapa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición interpolimérica de etileno/ α -olefina presente en la primera capa superficial, la al menos una capa central y la segunda capa superficial tiene una insaturación vinílica de menos de 0,15 vinilos por cada mil átomos de carbono presentes en la composición interpolimérica de etileno/ α -olefina; y una relación de viscosidad a cizalladura nula (ZSVR) dentro del intervalo de 2 a 20; en la que la insaturación vinílica y la relación de viscosidad a cizalladura nula (ZSVR) se miden como se describe en la descripción

3. La película retráctil de multicapa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el interpolímero de etileno/ α -olefina presente en la primera capa superficial, la al menos una capa central y la segunda capa superficial tiene una I_{10}/I_2 de 6 a 12.

40 4. La película retráctil de multicapa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la primera capa superficial y la segunda capa superficial tienen independientemente un espesor que es de un 5-35 por ciento del espesor total de la película retráctil de multicapa.

5. La película retráctil de multicapa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la al menos una capa central tiene un espesor que es de un 30-90 por ciento del espesor total de la película retráctil de multicapa.

45 6. La película retráctil de multicapa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la película tiene un espesor total que varía de 20 a 100 micrómetros.

7. La película retráctil de multicapa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la película exhibe una contracción CD superior a un 4 % a 120 °C, según ASTM D2732.

50 8. La película retráctil de multicapa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la película exhibe una contracción CD superior a un 6 % a 120 °C, según ASTM D2732.

9. La película retráctil de multicapa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la película comprende además uno o más aditivos seleccionados entre el grupo que consiste en agentes anti-formación de

bloques, coadyuvantes de procesado, agentes de deslizamiento, colorantes o pigmentos y materiales de relleno.

FIG. 1

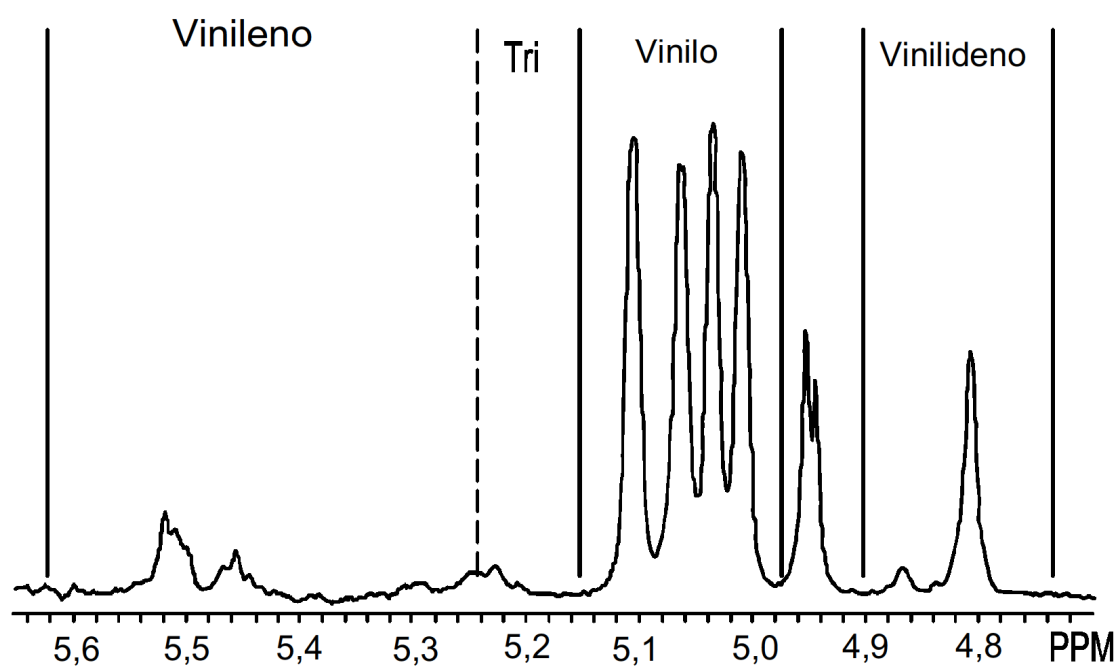


FIG. 2

