

PELÍCULAS DE POLIOLEFINA ORIENTADAS BIAXIALMENTE

CAMPO

5 La presente invención se relaciona con películas
de poliolefina multicapa orientadas biaxialmente que
comprenden un centro de polietileno, con laminados que
comprenden tales películas y con artículos que comprenden
tales películas y laminados.

10

INTRODUCCIÓN

Las películas de polietileno orientado
biaxialmente (BOPE) han obtenido una atención
15 significativa en el mercado de envasado flexible ya que
son muy buenas candidatas para reemplazar la película de
poliéster orientada o la película de poliamida orientada
en el desarrollo de envases sostenibles y reciclables.
Aunque se han desarrollado y comercializado diversas
20 resinas de polietileno para películas de BOPE, muchas de
estas tienen una densidad menor que $0,930 \text{ g/cm}^3$. La
rigidez y resistencia al calor de las películas de BOPE
elaboradas a partir de dichas resinas son
significativamente menores que la película de poliéster
25 orientada o la película de poliamida orientada. Esto ha
limitado la aplicación de películas de BOPE actuales en

la industria del envasado flexible. Dada la naturaleza multicapa del envasado flexible y compatibilidad entre ciertas poliolefinas, que incluyen una pequeña cantidad de poliolefina extraña puede ser aceptable en el sistema de reciclado. Por ejemplo, una película a base de polietileno (PE) que contiene una pequeña cantidad de polímero a base de propileno aún puede reconocerse como un envase de mono-PE. Esto abre la oportunidad de desarrollar una película de poliolefina orientada biaxialmente rica en PE con mejor rigidez, resistencia al calor y propiedades ópticas equilibradas, y que pueda cumplir con la necesidad del mercado de una solución más sostenible en la industria del envasado.

Una tecnología de material relativamente nueva con respecto al procesamiento son las películas de polietileno orientadas biaxialmente (BOPE) formadas mediante extrusión por fundición, y después orientadas en dirección de la máquina (MD) seguido de orientación en dirección transversal (TD) usando un marco tensor. De manera alternativa, dichas etapas de orientación también se puede llevar a cabo simultáneamente. Debido a la arquitectura molecular, la microestructura y la cinética de cristalización del polietileno, a menudo es difícil orientar biaxialmente los polietilenos convencionales.

Sería deseable tener nuevas composiciones a base de polietileno que tengan buena procesabilidad en películas

de BOPE así como nuevas películas de polietileno orientadas biaxialmente que tengan propiedades deseadas y/o mejoradas.

SUMARIO

5

Típicamente, la rigidez y la resistencia al calor de las películas de PE se controlan mediante la densidad del PE. Generalmente, las películas elaboradas de PE de mayor densidad tienen una rigidez más alta. Sin embargo, aumentar la densidad de PE puede disminuir la estabilidad de orientación y reducir significativamente la ventana operativa en el proceso de orientación biaxial. En consecuencia, ha sido difícil elaborar películas de BOPE comercialmente aceptables a partir de PE de mayor densidad.

La presente descripción proporciona composiciones a base de polietileno adecuadas para el procesamiento en películas de polietileno y poliolefina multicapa orientadas biaxialmente, así como películas de polietileno multicapa orientadas biaxialmente que tienen propiedades deseadas y/o mejoradas. Tales composiciones a base de polietileno, en algunas modalidades, pueden expandir ventajosamente la ventana operativa para estirar películas para proporcionar películas de poliolefina orientadas biaxialmente. Por ejemplo, al expandir la ventana operativa para la orientación biaxial, se pueden orientar polietilenos de

mayor densidad, lo que puede conducir a una rigidez mejorada de la película. Otras ventajas pueden incluir, sin limitación, una mejor conversión y capacidad de impresión de películas, óptica mejorada (p. ej., mayor claridad y menor opacidad); rendimiento aislante mejorado para películas de polietileno metalizadas orientadas biaxialmente y procesabilidad mejorada en ramas tensoras más grandes y más anchas.

El aspecto 1 incluye una película multicapa orientada biaxialmente que comprende: una capa central que comprende una composición a base de polietileno, en donde la capa central tiene: un índice de fusión general (I_2) que es de 0,2 g/10 min a 5,0 g/10 min; una densidad general que está entre 0,930 g/cm³ y 0,956 g/cm³; y un nivel promedio de ramificación de cadena corta en una porción entre el log(Mw) de 4,0 a 5,0 ($SCB_{\log Mw 4-5}$) que es mayor que 3,5 SCB/1000C y menor que 10,0 SCB/1000C; y al menos una capa adicional, en donde la al menos una capa adicional comprende una composición a base de propileno.

El aspecto 2 comprende la película multicapa orientada biaxialmente del aspecto 1, en donde la composición a base de propileno se selecciona del grupo que consiste en: un copolímero de propileno y otras olefinas; un terpolímero de propileno y otras olefinas; y combinaciones de estos.

El aspecto 3 comprende la película multicapa orientada biaxialmente de acuerdo con cualquiera de los aspectos 1 o 2, en donde la composición a base de propileno tiene un punto de fusión de DSC que es de 120 °C a 150 °C.

5 El aspecto 4 comprende la película multicapa orientada biaxialmente de uno cualquiera de los aspectos 1 a 3, en donde la composición a base de polietileno es una mezcla que comprende un primer componente a base de polietileno y un segundo componente a base
10 de polietileno.

El aspecto 5 comprende la película multicapa orientada biaxialmente del aspecto 4, en donde el primer componente a base de polietileno es un polietileno de alta densidad (HDPE) que tiene un índice de fusión (I_2)
15 que es de 01,0 g/10 min a 1,5 g/10 min, y una densidad que es de 0,965 g/cm³ a 0,970 g/cm³, el segundo componente a base de polietileno es un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) que tiene un índice de fusión (I_2) que es de 0,1 g/10 min a 3,0 g/10 min, y una densidad que es de
20 0,915 g/cm³ a 0,930 g/cm³.

El aspecto 6 comprende la película multicapa orientada biaxialmente de uno cualquiera de los aspectos 4 o 5, en donde la composición a base de polietileno comprende además un tercer componente a base de
25 polietileno.

El aspecto 7 comprende la película multicapa orientada biaxialmente del aspecto 6, en donde el tercer componente a base de polietileno es un polietileno de alta densidad (HDPE) que tiene un índice de fusión (I_2) que es
5 de 0,1 g/10 min a 0,5 g/10 min, y una densidad que es de 0,955 g/cm³ a 0,965 g/cm³.

El aspecto 8 comprende la película multicapa orientada biaxialmente de uno cualquiera de los aspectos 1 a 7, en donde la densidad general de la capa central es
10 de 0,940 g/cm³ a 0,955 g/cm³.

El aspecto 9 comprende la película multicapa orientada biaxialmente de uno cualquiera de los aspectos 1 a 8, en donde la capa central tiene una $SCB_{\log Mw4-5}$ promedio que es mayor que 4,5 SCB/1000C.

15 El aspecto 10 comprende la película multicapa orientada biaxialmente de acuerdo con uno cualquiera de los aspectos 1 a 9, en donde la película multicapa orientada biaxialmente se orienta en dirección de la máquina en una relación de estirado que es de 4:1 a 7:1;
20 y orientada en dirección transversal en una relación de estirado de 6:1 a 12:1.

El aspecto 11 comprende la película multicapa orientada biaxialmente de uno cualquiera de los aspectos 1 a 10, en donde la capa central comprende más de 70 % de un
25 espesor total de la película multicapa orientada biaxialmente.

El aspecto 12 comprende la película multicapa orientada biaxialmente de uno cualquiera de los aspectos 1 a 11, en donde la capa central comprende más de 90 % de un espesor total de la película multicapa orientada biaxialmente.

El aspecto 13 comprende la película multicapa orientada biaxialmente de uno cualquiera de los aspectos 1 a 12, en donde la película multicapa orientada biaxialmente tiene un módulo en dirección de la máquina que es de 500 MPa a 3500 MPa, y un módulo en dirección transversal que es de 700 MPa a 4000 MPa.

El aspecto 14 incluye un artículo que comprende la película multicapa orientada biaxialmente de uno cualquiera de los aspectos 1 a 13, en donde el artículo es un envase flexible, una bolsa, una bolsa con base, un envase prefabricado o una bolsa prefabricada.

El aspecto 15 incluye un producto laminado que comprende la película multicapa orientada biaxialmente de uno cualquiera de los aspectos 1 a 13.

Estas y otras modalidades se describen con mayor detalle en la Descripción detallada.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

A menos que se indique de otro modo, sea implícito a partir del contexto o sea habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes se basan en el peso, todas las temperaturas son en °C, y todos los métodos de ensayo son actuales a la fecha de presentación de esta descripción.

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

“Polímero” significa un compuesto polimérico preparado mediante la polimerización de monómeros, ya sean del mismo tipo o de un tipo diferente. El término genérico polímero abarca por tanto el término homopolímero como se define más adelante, y el término interpolímero como se define más adelante. Pueden incorporarse cantidades mínimas de impurezas (por ejemplo, residuos del catalizador) en y/o dentro del polímero. Un polímero puede ser un polímero único o una mezcla de polímeros, que incluyen las mezclas de polímeros que se forman *in situ* durante la polimerización.

Como se usa en la presente descripción, el término “homopolímero” se refiere a polímeros preparados

con un solo tipo de monómero, con la comprensión de que se pueden incorporar cantidades mínimas de impurezas en la estructura del polímero.

El término “interpolímero”, como se usa en la presente descripción, se refiere a polímeros preparados mediante la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. El término genérico interpolímero incluye, por tanto, copolímeros (empleados para referirse a polímeros preparados a partir de dos tipos diferentes de monómeros) y polímeros preparados a partir de más de dos tipos diferentes de monómeros.

Como se usan en la presente descripción, los términos “polímero a base de olefina” o “poliolefina” se refieren a un polímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria de monómero de olefina, por ejemplo, etileno o propileno (en función del peso del polímero) y, opcionalmente, pueden comprender uno o más comonómeros.

La expresión “interpolímero de etileno/ α -olefina”, como se usa en la presente descripción, se refiere a un interpolímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria (>50 % en moles) de unidades derivadas de monómero de etileno, y las unidades restantes derivadas de una o más α -olefinas. Las α -olefinas típicas usadas en la formación de interpolímeros de etileno/ α -olefina son alquenos C₃-C₁₀.

Como se usa en la presente descripción, la expresión “copolímero de etileno/ α -olefina” se refiere a un copolímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria (>50 % molar) de monómero de etileno y una α -olefina como los únicos dos tipos de monómero.

El término “ α -olefina”, como se usa en la presente descripción, se refiere a un alqueno que tiene un enlace doble en la posición primaria o alfa (α).

“Polietileno” o la expresión “polímero a base de etileno” significarán polímeros que comprenden una cantidad mayoritaria (>50 % molar) de unidades derivadas de monómero de etileno. Esto incluye homopolímeros o copolímeros de polietileno (es decir, unidades derivadas de dos o más comonómeros). Las formas comunes de polietileno conocidas en la técnica incluyen polietileno de baja densidad (LDPE); polietileno lineal de baja densidad (LLDPE); polietileno de ultra baja densidad (ULDPE); polietileno de muy baja densidad (VLDPE); polietileno lineal de baja densidad catalizado en sitio único, que incluye resinas de baja densidad tanto lineales como sustancialmente lineales (m-LLDPE); plastómeros a base de etileno (POP, por sus siglas en inglés) y elastómeros a base de etileno (POE, por sus siglas en inglés); polietileno de media densidad (MDPE); y polietileno de alta densidad (HDPE). Estos materiales de polietileno son generalmente conocidos en la técnica;

sin embargo, las siguientes descripciones pueden ser útiles para comprender las diferencias entre algunas de estas diferentes resinas de polietileno.

El término “LDPE” también puede denominarse “polímero de etileno de alta presión” o “polietileno altamente ramificado” y se define como el polímero que se homopolimeriza o se copolimeriza parcial o completamente en reactores de autoclave o tubulares a presiones mayores de 14.500 psi (100 MPa) con el uso de iniciadores de radicales libres, tales como peróxidos (ver, por ejemplo, US 4.599.392, que se incorpora en la presente descripción como referencia). Típicamente, las resinas de LDPE tienen una densidad en el rango de 0,916 a 0,935 g/cm³.

El término “LLDPE” incluye la resina preparada mediante los sistemas catalizadores tradicionales Ziegler-Natta y los sistemas catalizadores a base de cromo, así como catalizadores de un solo sitio, que incluyen, pero no se limitan a, catalizadores de mono o bis-ciclopentadienilo sustituido (típicamente denominados metalloceno), catalizadores de geometría restringida, catalizadores de fosfinimina y catalizadores de ariloxiéter polivalente (típicamente denominados bisfenil fenoxi), e incluye copolímeros u homopolímeros de polietileno lineales, sustancialmente lineales o heterogéneos. Los LLDPE contienen menos ramificación de cadena larga que los LDPE e incluyen los polímeros de

etileno sustancialmente lineales que se definen adicionalmente en la patente de los EE. UU. núm. 5.272.236, la patente de los EE. UU. núm. 5.278.272, la patente de los EE. UU. núm. 5.582.923 y la patente de los
5 EE. UU. núm. 5.733.155; las composiciones poliméricas de etileno lineal homogéneamente ramificadas, tales como aquellas en la patente de los EE. UU. núm. 3.645.992; los polímeros de etileno heterogéneamente ramificados, tales como los preparados de acuerdo con el proceso descrito en
10 la patente de los EE. UU. 4.076.698; y/o mezclas de estos (tales como los descritos en US 3.914.342 o US 5.854.045). Los LLDPE pueden fabricarse mediante polimerización en fase gaseosa, en fase solución o en suspensión, o cualquier combinación de estas, usando cualquier tipo de
15 reactor o configuración de reactor conocida en la técnica.

El término “MDPE” se refiere a polietilenos que tienen densidades de 0,926 a 0,935 g/cm³. El “MDPE” se elabora típicamente usando catalizadores de cromo o Ziegler-Natta o usando catalizadores de un solo sitio que
20 incluyen, pero no se limitan a, catalizadores de mono- o bis-ciclopentadienilo sustituido (típicamente denominados metalloceno), catalizadores de geometría restringida, catalizadores de fosfinimina y catalizadores de ariloxiéter polivalente (típicamente denominados bisfenil
25 fenoxi), y tiene típicamente una distribución de peso molecular (“MWD”) mayor que 2,5.

El término “HDPE” se refiere a polietilenos que tienen densidades mayores que aproximadamente $0,935 \text{ g/cm}^3$ y hasta aproximadamente $0,980 \text{ g/cm}^3$, que se preparan generalmente con catalizadores Ziegler-Natta, catalizadores de cromo o catalizadores de un solo sitio que incluyen, pero no se limitan a, catalizadores de mono o bis-ciclopentadienilo sustituido (típicamente denominados metaloceno), catalizadores de geometría restringida, catalizadores de fosfinimina y catalizadores de ariloxiéter polivalente (típicamente denominados bisfenil fenoxi).

El término “ULDPE” se refiere a polietilenos que tienen densidades de $0,855$ a $0,912 \text{ g/cm}^3$, que se preparan generalmente con catalizadores Ziegler-Natta, catalizadores de cromo o catalizadores de un solo sitio que incluyen, pero no se limitan a, catalizadores de mono o bis-ciclopentadienilo sustituido (típicamente denominados metaloceno), catalizadores de geometría restringida, catalizadores de fosfinimina y catalizadores de ariloxiéter polivalente (típicamente denominados bisfenil fenoxi). Los ULDPE incluyen, pero no se limitan a, plastómeros de polietileno (a base de etileno) y elastómeros de polietileno (a base de etileno). Los plastómeros y elastómeros de polietileno (a base de etileno) tienen generalmente densidades de $0,855$ a $0,912 \text{ g/cm}^3$.

“Mezcla”, “mezcla de polímeros” y términos similares significan una composición de dos o más polímeros. Tal mezcla puede ser miscible o no. Tal mezcla puede estar separada en fases o no. Tal mezcla puede
5 contener o no una o más configuraciones de dominio, determinadas a partir de espectroscopía por transmisión de electrones, dispersión de luz, dispersión de rayos X y cualquier otro método conocido en la técnica. Las mezclas no son laminados, pero una o más capas de un laminado
10 pueden contener una mezcla. Tales mezclas pueden prepararse como mezclas secas, formadas *in situ* (por ejemplo, en un reactor), mezclas fundidas, o mediante el uso de otras técnicas conocidas por las personas del oficio de nivel medio.

15 Las expresiones “que comprende”, “que incluye”, “que tiene” y sus derivados no excluyen la presencia de cualquier componente, etapa o procedimiento adicional, ya sea que se describa específicamente o no. Para evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas con
20 el uso del término “que comprende” pueden incluir cualquier aditivo, adyuvante o compuesto adicional, ya sea polimérico o de otro modo, a menos que se indique lo contrario. Por el contrario, el término “que consiste esencialmente en” excluye del alcance de cualquier mención
25 sucesiva cualquier otro componente, etapa o

procedimiento, excepto aquellos que no son esenciales para la operatividad. El término “que consiste en” excluye cualquier componente, etapa o procedimiento no delineado o enumerado específicamente.

5 La presente descripción se relaciona en general con películas de poliolefina multicapa orientadas biaxialmente que tienen un centro de polietileno. Tales películas están orientadas biaxialmente mediante el uso de una rama tensora en algunas modalidades. Las películas
10 de polietileno multicapa orientadas biaxialmente utilizan una capa central que comprende una composición a base de polietileno. Por ejemplo, al expandir la ventana operativa para la orientación biaxial, se pueden orientar polietilenos de mayor densidad, lo que puede conducir a
15 una rigidez mejorada de la película. Las películas de polietileno multicapa orientadas biaxialmente, en algunas modalidades, se pueden usar en aplicaciones de envasado.

 En modalidades, una película de polietileno multicapa orientada biaxialmente comprende una capa
20 central que comprende: una composición a base de polietileno que comprende: un índice de fusión (I_2) de 0,2 gramos cada diez minutos (g/10 min) a 5,0 g/10 min; una densidad que es de 0,930 gramos por centímetro cúbico (g/cm³) a 0,956 g/cm³ y un nivel promedio de ramificación
25 de cadena corta (SCB) en la porción que tiene un log de

peso molecular promedio en peso de 4,0 a 5,0 ($SCB_{\log Mw4-5}$) que es mayor que 3,5 SCB/1000C.

En algunas modalidades, el centro de polietileno de la película multicapa orientada
5 biaxialmente comprende al menos 70 % del espesor de la película. En una o más modalidades, la película multicapa orientada biaxialmente comprende al menos una capa superficial y la al menos una capa superficial comprende un polímero a base de propileno con un punto de fusión de
10 calorimetría diferencial de barrido (DSC) que es de 120 °C a 150 °C.

En algunas modalidades, una película multicapa orientada biaxialmente, de acuerdo con cualquiera de las modalidades descritas en la presente, se orientó en
15 dirección de la máquina en una relación de estirado de 4:1 a 7:1 y en dirección transversal en una relación de estirado de 6:1 a 12:1. En algunas modalidades, la película orientada biaxialmente se orientó en dirección de la máquina en una relación de estirado de 5:1 a 6:1 y en
20 dirección transversal en una relación de estirado de 8:1 a 10:1.

En modalidades, la composición a base de polietileno comprende una mezcla de un primer componente a base de polietileno y un segundo componente a base de
25 polietileno. En modalidades, el primer componente a base de polietileno es un HDPE que tiene propiedades como se

describe adicionalmente en la presente y el segundo componente a base de polietileno puede ser un LLDPE que tiene propiedades como se describe adicionalmente en la presente. En una o más modalidades, la composición a base de polietileno comprende un tercer componente a base de polietileno. En modalidades, el tercer componente a base de polietileno puede ser un HDPE como se describe adicionalmente en la presente.

En modalidades, la película multicapa de polietileno orientado biaxialmente descrita en la presente puede usarse en envasado, tal como envasado de alimentos. En modalidades, un artículo comprende cualquiera de las películas multicapa orientadas biaxialmente descritas en la presente.

15

Capa central

Como se analizó anteriormente, las películas multicapa orientadas biaxialmente descritas en la presente incluyen una capa central que comprende al menos una composición a base de polietileno y que tiene ciertas propiedades. En modalidades, la capa central tiene un índice de fusión (I_2) que es de 0,2 g/10 min a 5,0 g/10 min; una densidad que es de 0,930 g/cm³ a 0,956 g/cm³; y un nivel de SCB promedio en la porción entre el log(Mw) de 4,0 a 5,0 ($SCB_{\log Mw 4-5}$) que es mayor que 3,5 SCB/1000C.

25

En modalidades, la capa central tiene un índice de fusión (I_2) que es de 0,5 g/10 min a 5,0 g/10 min, tal como de 1,0 g/10 min a 5,0 g/10 min, de 1,5 g/10 min a 5,0 g/10 min, de 2,0 g/10 min a 5,0 g/10 min, de 2,5 g/10 min a 5,0 g/10 min, de 3,0 g/10 min a 5,0 g/10 min, de 3,5 g/10 min a 5,0 g/10 min, de 4,0 g/10 min a 5,0 g/10 min, de 4,5 g/10 min a 5,0 g/10 min, de 0,2 g/10 min a 4,5 g/10 min, de 0,5 g/10 min a 4,5 g/10 min, de 1,0 g/10 min a 4,5 g/10 min, de 1,5 g/10 min a 4,5 g/10 min, de 2,0 g/10 min a 4,5 g/10 min, de 2,5 g/10 min a 4,5 g/10 min, de 3,0 g/10 min a 4,5 g/10 min, de 3,5 g/10 min a 4,5 g/10 min, de 4,0 g/10 min a 4,5 g/10 min, de 0,2 g/10 min a 4,0 g/10 min, de 0,5 g/10 min a 4,0 g/10 min, de 1,0 g/10 min a 4,0 g/10 min, de 1,5 g/10 min a 4,0 g/10 min, de 2,0 g/10 min a 4,0 g/10 min, de 2,5 g/10 min a 4,0 g/10 min, de 3,0 g/10 min a 4,0 g/10 min, de 3,5 g/10 min a 4,0 g/10 min, de 0,2 g/10 min a 3,5 g/10 min, de 0,5 g/10 min a 3,5 g/10 min, de 1,0 g/10 min a 3,5 g/10 min, de 1,5 g/10 min a 3,5 g/10 min, de 2,0 g/10 min a 3,5 g/10 min, de 2,5 g/10 min a 3,5 g/10 min, de 3,0 g/10 min a 3,5 g/10 min, de 0,2 g/10 min a 3,0 g/10 min, de 0,5 g/10 min a 3,0 g/10 min, de 1,0 g/10 min a 3,0 g/10 min, de 1,5 g/10 min a 3,0 g/10 min, de 2,0 g/10 min a 3,0 g/10 min, de 2,5 g/10 min a 3,0 g/10 min, de 0,2 g/10 min a 2,5 g/10 min, de 0,5 g/10 min a 2,5 g/10 min, de 1,0 g/10 min a 2,5 g/10 min, de

1,5 g/10 min a 2,5 g/10 min, de 2,0 g/10 min a 2,5 g/10 min, de 0,2 g/10 min a 2,0 g/10 min, de 0,5 g/10 min a 2,0 g/10 min, de 1,0 g/10 min a 2,0 g/10 min, de 1,5 g/10 min a 2,0 g/10 min, de 0,2 g/10 min a 1,5 g/10 min, de 0,5 g/10 min a 1,5 g/10 min, de 1,0 g/10 min a 1,5 g/10 min, de 0,2 g/10 min a 1,0 g/10 min, de 0,5 g/10 min a 1,0 g/10 min, o de 0,2 g/10 min a 0,5 g/10 min.

En una o más modalidades, la capa central tiene una densidad que es de 0,935 g/cm³ a 0,956 g/cm³, tal como de 0,938 g/cm³ a 0,956 g/cm³, de 0,940 g/cm³ a 0,956 g/cm³, de 0,942 g/cm³ a 0,956 g/cm³, de 0,945 g/cm³ a 0,956 g/cm³, de 0,948 g/cm³ a 0,956 g/cm³, de 0,950 g/cm³ a 0,956 g/cm³, de 0,952 g/cm³ a 0,956 g/cm³, de 0,935 g/cm³ a 0,952 g/cm³, de 0,938 g/cm³ a 0,952 g/cm³, de 0,940 g/cm³ a 0,952 g/cm³, de 0,942 g/cm³ a 0,952 g/cm³, de 0,945 g/cm³ a 0,952 g/cm³, de 0,948 g/cm³ a 0,952 g/cm³, de 0,950 g/cm³ a 0,952 g/cm³, de 0,935 g/cm³ a 0,950 g/cm³, de 0,938 g/cm³ a 0,950 g/cm³, de 0,940 g/cm³ a 0,950 g/cm³, de 0,942 g/cm³ a 0,950 g/cm³, de 0,945 g/cm³ a 0,950 g/cm³, de 0,948 g/cm³ a 0,950 g/cm³, de 0,935 g/cm³ a 0,948 g/cm³, de 0,938 g/cm³ a 0,948 g/cm³, de 0,940 g/cm³ a 0,948 g/cm³, de 0,942 g/cm³ a 0,948 g/cm³, de 0,945 g/cm³ a 0,948 g/cm³, de 0,935 g/cm³ a 0,945 g/cm³, de 0,938 g/cm³ a 0,945 g/cm³, de 0,940 g/cm³ a 0,945 g/cm³, de 0,942 g/cm³ a 0,945 g/cm³, de 0,935 g/cm³ a

0,942 g/cm³, de 0,938 g/cm³ a 0,942 g/cm³, de 0,940 g/cm³ a 0,942 g/cm³, de 0,935 g/cm³ a 0,940 g/cm³, de 0,938 g/cm³ a 0,940 g/cm³, o de 0,935 g/cm³ a 0,938 g/cm³.

En una o más modalidades, la capa central tiene un nivel de SCB promedio en la porción entre el log(Mw) de 4,0 a 5,0 (SCB_{logMw4-5}) es mayor que 3,5 SCB/1000C, tal como mayor que 4,0 SCB/1000C, mayor que 4,5 SCB/1000C, mayor que 5,0 SCB/1000C, mayor que 5,5 SCB/1000C, mayor que 6,0 SCB/1000C, mayor que 6,5 SCB/1000C o mayor que 7,0 SCB/1000C. En una o más modalidades, el nivel de SCB promedio máximo en la porción entre el log(Mw) de 4,0 a 5,0 (SCB_{logMw4-5}) es 10,0 SCB/1000C y puede aplicarse a cualquiera de los valores anteriores. SCB_{logMw4-5} se mide de acuerdo con los procedimientos de prueba descritos en la presente a continuación.

En una o más modalidades, la capa central tiene un punto de fusión de DSC (T_m) que es de 125,0 °C a 135,0 °C, tal como de 128,0 °C a 135,0 °C, de 130,0 °C a 135,0 °C, de 132,0 °C a 135,0 °C, de 125,0 °C a 132,0 °C, de 128,0 °C a 132,0 °C, de 130,0 °C a 132,0 °C, de 125,0 °C a 130,0 °C, de 128,0 °C a 130,0 °C, o de 125,0 °C a 128,0 °C.

En algunas modalidades, la composición a base de polietileno en la capa central comprende una mezcla de dos o más componentes a base de polietileno. Debe entenderse que cuando la composición a base de

polietileno es una mezcla, la mezcla se puede lograr mediante cualquiera de mezclado en el reactor, mezclado por fusión, mezclado en seco o una combinación de estos métodos de mezclado.

5 En modalidades en donde la composición a base de polietileno en la capa central comprende una mezcla de dos o más componentes a base de polietileno, la capa central comprende un primer componente a base de polietileno. El primer componente a base de polietileno,
10 en modalidades, es un polietileno de alta densidad que tiene un índice de fusión (I_2) que es de 0,1 g/10 min a 2,5 g/10 min, tal como de 0,1 g/10 min a 1,0 g/10 min, de 0,1 g/10 min a 0,5 g/10 min, de 0,5 g/10 min a 2,5 g/10 min, de 0,5 g/10 min a 1,0 g/10 min, de 1,0 g/10 min a
15 1,5 g/10 min, o de 1,5 g/10 min a 2,5 g/10 min. En modalidades, el primer componente a base de polietileno tiene una densidad que es de 0,955 g/cm³ a 0,970 g/cm³, de 0,955 g/cm³ a 0,960 g/cm³, de 0,960 g/cm³ a 0,965 g/cm³, o de 0,965 g/cm³ a 0,970 g/cm³.

20 En una o más modalidades, la capa central de una película multicapa orientada biaxialmente comprende una composición a base de polietileno que es una mezcla del primer componente a base de polietileno y un segundo componente a base de polietileno. El segundo componente a
25 base de polietileno, en modalidades, es un LLDPE que tiene un índice de fusión (I_2) que es al menos 0,1 g/10

min mayor que el índice de fusión (I_2) del primer componente a base de polietileno, tal como al menos 0,3 g/10 min mayor que el índice de fusión (I_2) del primer componente a base de polietileno, al menos 0,5 g/10 min mayor que el índice de fusión (I_2) del primer componente a base de polietileno, o al menos 0,7 g/10 min mayor que el índice de fusión (I_2) del primer componente a base de polietileno. En modalidades, el índice de fusión (I_2) del segundo componente a base de polietileno es menor o igual a 10 g/10 min. En consecuencia, en modalidades, el segundo componente a base de polietileno tiene un índice de fusión (I_2) que es de 0,2 g/10 min a 2,8 g/10 min, tal como de 0,2 g/10 min a 1,3 g/10 min, de 0,2 g/10 min a 0,8 g/10 min, de 0,6 g/10 min a 2,8 g/10 min, de 0,6 g/10 min a 1,3 g/10 min, de 1,1 g/10 min a 1,8 g/10 min, o de 1,6 g/10 min a 2,8 g/10 min. En modalidades, el segundo componente a base de polietileno tiene un índice de fusión (I_2) que es de 0,2 g/10 min a 10,0 g/10 min, tal como de 2,0 g/10 min a 8,0 g/10 min, o de 4,0 g/10 min a 6,0 g/10 min. En modalidades, el segundo componente a base de polietileno tiene una densidad que es al menos 0,005 g/cm³ menos que la densidad del primer componente a base de polietileno, tal como al menos 0,01 g/cm³ menos que la densidad del primer componente a base de polietileno, al menos 0,02 g/cm³ menos que la densidad del primer componente a base de polietileno, al menos

0,03 g/cm³ menos que la densidad del primer componente a base de polietileno, al menos 0,04 g/cm³ menos que la densidad del primer componente a base de polietileno, al menos 0,05 g/cm³ menos que la densidad del primer
5 componente a base de polietileno, o al menos 0,06 g/cm³ menor que la densidad del primer componente a base de polietileno. En algunas modalidades, la densidad del segundo componente a base de polietileno es mayor que 0,900 g/cm³. En modalidades, el segundo componente a base
10 de polietileno tiene una densidad que es de 0,900 g/cm³ a 0,950 g/cm³, de 0,910 g/cm³ a 0,948 g/cm³, o de 0,920 g/cm³ a 0,945 g/cm³. En algunas modalidades, el segundo componente a base de polietileno puede ser INNATE™ TF 80 disponible comercialmente de The Dow Chemical Company.

15 En una o más modalidades, la capa central de una película multicapa orientada biaxialmente comprende una composición a base de polietileno que es una mezcla que comprende al menos el segundo componente a base de polietileno y un tercer componente a base de polietileno.
20 El tercer componente a base de polietileno, en modalidades, es un HDPE que tiene un índice de fusión (I₂) que es de 0,1 g/10 min a 0,5 g/10 min, tal como de 0,3 g/10 min a 0,5 g/10 min, o de 0,1 g/10 min a 0,3 g/10 min. En modalidades, el tercer componente a base de polietileno
25 tiene una densidad que es de 0,955 g/cm³ a 0,965 g/cm³, de 0,960 g/cm³ a 0,965 g/cm³, o de 0,955 g/cm³ a 0,960 g/cm³.

En modalidades, el tercer componente a base de polietileno puede ser CONTINUUM™ DMDE-6620 disponible de The Dow Chemical Company.

En modalidades donde la composición a base de polietileno comprende una mezcla del primer componente a base de polietileno y el segundo componente a base de polietileno, la composición a base de polietileno comprende el primer componente a base de polietileno en cantidades de 15 % en peso a 85 % en peso de composición a base de polietileno, tal como de 20 % en peso a 80 % en peso, de 25 % en peso a 75 % en peso, de 30 % en peso a 70 % en peso, de 35 % en peso a 65 % en peso, o de 40 % en peso a 50 % en peso. En consecuencia, en tales modalidades, la composición a base de polietileno comprende el segundo componente a base de polietileno en cantidades de 15 % en peso a 85 % en peso de composición a base de polietileno, tal como de 20 % en peso a 80 % en peso, de 25 % en peso a 75 % en peso, de 30 % en peso a 70 % en peso, de 35 % en peso a 65 % en peso, o de 40 % en peso a 50 % en peso.

En modalidades donde la composición a base de polietileno comprende una mezcla del tercer componente a base de polietileno y el segundo componente a base de polietileno, la composición a base de polietileno comprende el tercer componente a base de polietileno en cantidades de 15 % en peso a 85 % en peso de composición

a base de polietileno, tal como de 20 % en peso a 80 % en peso, de 25 % en peso a 75 % en peso, de 30 % en peso a 70 % en peso, de 35 % en peso a 65 % en peso, o de 40 % en peso a 50 % en peso. En consecuencia, en tales
5 modalidades, la composición a base de polietileno comprende el segundo componente a base de polietileno en cantidades de 15 % en peso a 85 % en peso de composición a base de polietileno, tal como de 20 % en peso a 80 % en peso, de 25 % en peso a 75 % en peso, de 30 % en peso a
10 70 % en peso, de 35 % en peso a 65 % en peso, o de 40 % en peso a 50 % en peso.

En consecuencia, en modalidades, la composición a base de polietileno comprende el segundo componente a base de polietileno en cantidades de 15 % en peso a 85 %
15 en peso de composición a base de polietileno, tal como de 20 % en peso a 80 % en peso, de 25 % en peso a 75 % en peso, de 30 % en peso a 70 % en peso, de 35 % en peso a 65 % en peso, o de 40 % en peso a 50 % en peso.

En modalidades, la composición a base de polietileno puede ser: una mezcla del primer componente a
20 base de polietileno y el segundo componente a base de polietileno. una mezcla del segundo componente a base de polietileno y el tercer componente a base de polietileno; o una mezcla del primer componente a base de polietileno, el
25 segundo componente a base de polietileno y el tercer componente a base de polietileno.

Debe entenderse que, en modalidades, la capa central puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en la composición a base de polietileno divulgada y descrita anteriormente en la presente. En
5 otras modalidades, la capa central puede ser una mezcla que comprende, consiste esencialmente en, o consiste en la composición a base de polietileno divulgada y descrita anteriormente en la presente y cualquier cantidad de composiciones a base de polietileno adicionales. La
10 cantidad de composiciones a base de polietileno usadas en combinación en la capa central no está limitada y puede incluir dos, tres, cuatro o más composiciones a base de polietileno de acuerdo con modalidades.

15 Fabricación del primer componente a base de polietileno

Para las modalidades en las que la capa central comprende el primer componente a base de polietileno como se describe en la presente, la siguiente descripción proporciona información sobre la polimerización y los
20 catalizadores potenciales. Puede encontrarse información adicional sobre la fabricación del primer componente a base de polietileno en la sección de Ejemplos a continuación.

25 Polimerización

En modalidades, el primer componente a base de polietileno se puede preparar mediante un proceso de polimerización en fase de solución. Generalmente, el proceso de polimerización en fase de solución se produce
5 en uno o más reactores bien mezclados, tales como uno o más reactores de bucle isotérmicos o uno o más reactores adiabáticos a una temperatura en el rango de 115 °C a 250 °C; por ejemplo, de 115 °C a 200 °C, y a presiones en el rango de 300 psi a 1000 psi; por ejemplo, de 400 psi a
10 750 psi. En algunas modalidades, en un reactor doble, la temperatura en el primer reactor está en el rango de 115 °C a 190 °C, por ejemplo, de 115 °C a 175 °C, y la temperatura del segundo reactor está en el rango de 150 °C a 250 °C, por ejemplo, de 130 °C a 165 °C. En
15 otras modalidades, en un solo reactor, la temperatura en el reactor está en el rango de 115 °C a 250 °C, por ejemplo, de 115 °C a 225 °C.

El tiempo de residencia en un proceso de polimerización en fase de solución está típicamente en el
20 rango de 2 a 30 minutos; por ejemplo, de 10 a 20 minutos. El etileno, solvente, hidrógeno, uno o más sistemas catalizadores, opcionalmente uno o más cocatalizadores y opcionalmente uno o más comonómeros se alimentan continuamente a uno o más reactores. Los solventes
25 ilustrativos incluyen, pero no se limitan a, isoparafinas. Por ejemplo, tales solventes están disponibles

comercialmente con el nombre ISOPAR E de ExxonMobil Chemical Co., Houston, Texas. Después, la mezcla resultante del componente de polietileno y el solvente se retiran del reactor y el componente de polietileno se aísla. El
5 solvente se recupera típicamente mediante una unidad de recuperación de solvente, es decir, intercambiadores de calor y recipiente separador de líquido-vapor, y después se recicla de vuelta al sistema de polimerización.

En una modalidad, el componente de polietileno
10 puede producirse mediante polimerización en solución en un sistema de reactor doble, por ejemplo, un sistema de reactor de bucle doble, en donde el etileno se polimeriza en presencia de uno o más sistemas catalizadores. En algunas modalidades, solo se polimeriza etileno. Además,
15 uno o más cocatalizadores pueden estar presentes. En otra modalidad, el componente de polietileno puede producirse mediante polimerización en solución en un sistema de reactor único, por ejemplo, un sistema de reactor de bucle único, en donde el etileno se polimeriza en
20 presencia de dos sistemas catalizadores. En algunas modalidades, solo se polimeriza etileno.

Sistemas catalizadores

Ahora se describirán modalidades específicas de
25 sistemas catalizadores que pueden usarse para producir las composiciones de polietileno descritas en la

presente. Se entiende que los sistemas catalizadores de esta descripción pueden incorporarse en diferentes formas y no deben interpretarse como limitados a las modalidades específicas expuestas en esta descripción. Más bien, se
5 proporcionan modalidades para que esta descripción sea exhaustiva y completa, y para que transmita plenamente el alcance de la materia a los expertos en la técnica.

El término “seleccionado independientemente” se usa en la presente descripción para indicar que los grupos
10 R, tales como R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 pueden ser idénticos o diferentes (p. ej., todos los R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 pueden ser alquilos sustituidos o R^1 y R^2 pueden ser un alquilo sustituido y R^3 puede ser un arilo, etc.). El uso del singular incluye el uso del plural y viceversa (p. ej., un
15 solvente de hexano, incluye hexanos). Un grupo R nombrado tendrá generalmente la estructura que se reconoce en la técnica como correspondiente a los grupos R que tienen ese nombre. Estas definiciones pretenden complementar e ilustrar, no excluir, las definiciones conocidas por los
20 expertos en la técnica.

El término “procatalizador” se refiere a un compuesto que tiene actividad catalítica cuando se combina con un activador. El término “activador” se refiere a un compuesto que reacciona químicamente con un procatalizador
25 de una manera que convierte el procatalizador en un catalizador catalíticamente activo. Como se usa en la

presente descripción, los términos “cocatalizador” y “activador” son términos intercambiables.

Cuando se usa para describir ciertos grupos químicos que contienen átomos de carbono, una expresión entre paréntesis que tiene la forma “(C_x-C_y)” significa que la forma no sustituida del grupo químico tiene de x átomos de carbono a y átomos de carbono, x y y incluso. Por ejemplo, un (C₁-C₄₀)alquilo es un grupo alquilo que tiene de 1 a 40 átomos de carbono en su forma no sustituida. En algunas modalidades y estructuras generales, ciertos grupos químicos pueden estar sustituidos por uno o más sustituyentes, tales como R^S. Una versión R^S sustituida de un grupo químico definido con la expresión entre paréntesis “(C_x-C_y)” puede contener más de y átomos de carbono en función de la identidad de cualesquier grupos R^S. Por ejemplo, un “(C₁-C₄₀)alquilo sustituido con exactamente un grupo R^S, donde R^S es fenilo (-C₆H₅)” puede contener de 7 a 46 átomos de carbono. Por lo tanto, en general, cuando un grupo químico definido con la expresión entre paréntesis “(C_x-C_y)” está sustituido por uno o más sustituyentes R^S que contienen átomos de carbono, la cantidad mínima y máxima total de átomos de carbono del grupo químico se determina al agregar tanto a x como a y la suma combinada de la cantidad de átomos de

carbono de todos los sustituyentes R^S que contienen átomos de carbono.

El término “sustitución” significa que al menos un átomo de hidrógeno (H) unido a un átomo de carbono o heteroátomo de un compuesto o grupo de función no sustituido correspondiente se reemplaza con un sustituyente (por ejemplo, R^S). El término “persustitución” significa que cada átomo de hidrógeno (H) unido a un átomo de carbono o heteroátomo de un correspondiente compuesto o grupo funcional no sustituido está reemplazado por un sustituyente (p. ej., R^S). El término “persustitución” significa que cada átomo de hidrógeno (H) unido a un átomo de carbono o heteroátomo de un correspondiente compuesto o grupo funcional no sustituido está reemplazado por un sustituyente (p. ej., R^S). El término “polisustitución” significa que al menos dos, pero menos que todos, átomos de hidrógeno unidos a átomos de carbono o heteroátomos de un correspondiente compuesto o grupo funcional no sustituido están reemplazados por un sustituyente.

El término “-H” significa un hidrógeno o un radical hidrógeno que está unido covalentemente a otro átomo. “Hidrógeno” y “-H” son intercambiables, y, a menos que se especifique claramente, significan lo mismo.

El término “hidrocarbilo(C₁-C₄₀)” se refiere a un radical de hidrocarburo de 1 a 40 átomos de carbono y el término “hidrocarbilen(C₁-C₄₀)” significa un dirradical de hidrocarburo de 1 a 40 átomos de carbono, en donde cada radical de hidrocarburo y cada dirradical de hidrocarburo es aromático o no aromático, saturado o insaturado, de cadena lineal o cadena ramificada, cíclico (que incluye mono y policíclico, policíclico fusionado y no fusionado, que incluye bicíclico; 3 átomos de carbono o más) o acíclico y no está sustituido o está sustituido por uno o más R^S.

En esta divulgación, un (C₁-C₄₀)hidrocarbilo puede ser un (C₁-C₄₀)alquilo, (C₃-C₄₀)cicloalquilo, (C₃-C₂₀)cicloalquil-(C₁-C₂₀)alquilen, (C₆-C₄₀)arilo o (C₆-C₂₀)aril-(C₁-C₂₀)alquilen sustituido o no sustituido. En algunas modalidades, cada uno de los grupos (C₁-C₄₀)hidrocarbilo mencionados anteriormente tiene un máximo de 20 átomos de carbono (es decir, (C₁-C₂₀)hidrocarbilo)y, en otras modalidades, un máximo de 12 átomos de carbono.

Los términos “(C₁-C₄₀)alquilo” y “(C₁-C₁₈)alquilo” significan un radical hidrocarburo lineal o ramificado saturado de 1 a 40 átomos de carbono o de 1 a 18 átomos de carbono, respectivamente, que no está sustituido o que está sustituido con uno o más RS. Los ejemplos de alquilo(C₁-C₄₀)

no sustituido son alquilo(C₁-C₂₀) no sustituido;
alquilo(C₁-C₁₀) no sustituido; alquilo(C₁-C₅) no sustituido;
metilo; etilo; 1-propilo; 2-propilo; 1-butilo; 2-butilo; 2-
metilpropilo; 1,1-dimetiletilo; 1-pentilo; 1-hexilo; 1-
5 heptilo; 1-nonilo; y 1-decilo. Ejemplos de (C₁-C₄₀)alquilo
sustituido son (C₁-C₂₀)alquilo sustituido, (C₁-C₁₀)alquilo
sustituido, trifluorometilo y [C₄₅]alquilo. El término
“[C₄₅]alquilo” (con corchetes) significa que hay un máximo
de 45 átomos de carbono en el radical, incluyendo
10 sustituyentes, y es, por ejemplo, un (C₂₇-C₄₀)alquilo
sustituido con un R^s, que es un (C₁-C₅)alquilo,
respectivamente. Cada (C₁-C₅)alquilo puede ser metilo,
trifluorometilo, etilo, 1-propilo, 1-metiletilo, o 1,1-
dimetiletilo.

15 El término “arilo(C₆-C₄₀)” significa un radical de
hidrocarburo aromático mono, bi o tricíclico de 6 a 40
átomos de carbono no sustituido o sustituido (por uno o más
R^s), de los cuales al menos de 6 a 14 de los átomos de
carbono son átomos de carbono de anillo aromático, y el
20 radical mono, bi o tricíclico comprende 1, 2, o 3 anillos,
respectivamente; en donde el 1 anillo es aromático y los 2
o 3 anillos están independientemente fusionados o no
fusionados y al menos uno de los 2 o 3 anillos es
aromático. Los ejemplos de arilo(C₆-C₄₀) no sustituido son
25 arilo(C₆-C₂₀) no sustituido, arilo(C₆-C₁₈) no sustituido; 2-

alquil(C₁-C₅)-fenilo; 2,4-bis alquil(C₁-C₅)-fenilo; fenilo;
fluorenilo; tetrahidrofluorenilo; indacenilo;
hexahidroindacenilo; indenilo; dihidroindenilo; naftilo;
tetrahidronaftilo; y fenantreno. Los ejemplos de
5 arilo(C₆-C₄₀) sustituido son arilo(C₁-C₂₀) sustituido;
arilo(C₆-C₁₈) sustituido; 2,4-bis [alquil(C₂₀)]-fenilo;
polifluorofenilo; pentafluorofenilo; y fluoren-9-ona-1-ilo.

El término “(C₃-C₄₀)cicloalquilo” significa un
radical hidrocarburo cíclico saturado de 3 a 40 átomos de
10 carbono que no está sustituido o que está sustituido con
uno o más R^s. Otros grupos cicloalquilo (por ejemplo,
(C_x-C_y)cicloalquilo) se definen de una manera análoga como
que tienen de x a y átomos de carbono y que no están
sustituidos o que están sustituidos con uno o más R^s. Los
15 ejemplos de (C₃-C₄₀)cicloalquilo no sustituido son
(C₃-C₂₀)cicloalquilo no sustituido, (C₃-C₁₀)cicloalquilo no
sustituido, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo,
ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclónonilo y
ciclodecilo. Los ejemplos de (C₃-C₄₀)cicloalquilo sustituido
20 son (C₃-C₂₀)cicloalquilo sustituido, (C₃-C₁₀)cicloalquilo
sustituido, ciclopentanon-2-ilo y 1-fluorociclohexilo.

Los ejemplos de (C₁-C₄₀)hidrocarbilenos incluyen
(C₆-C₄₀)arileno sustituido o no sustituido,
(C₃-C₄₀)cicloalquileno y (C₁-C₄₀)alquileno (por ejemplo,
25 (C₁-C₂₀)alquileno). En algunas modalidades, los

dirradicales están en el mismo átomo de carbono (p. ej.,
-CH₂-) o en átomos de carbono adyacentes (es decir, 1,2-
dirradicales), o están separados por uno, dos o más de dos
átomos de carbono intermedios (p. ej., respectivos 1,3-
5 dirradicales, 1,4-dirradicales, etc.). Algunos
dirradicales incluyen α,ω -dirradical. El α,ω -dirradical es
un dirradical que tiene separación máxima de la cadena
principal de carbono entre los carbonos radicales. Algunos
ejemplos de α,ω -dirradicales (C₂-C₂₀)alquilenos incluyen
10 etan-1,2-diilo (es decir, -CH₂CH₂-), propan-1,3-diilo (es
decir, -CH₂CH₂CH₂-), 2-metilpropan-1,3-diilo (es decir, -
CH₂CH(CH₃)CH₂-). Algunos ejemplos de α,ω -dirradicales (C₆-
C₅₀)arileno incluyen fenil-1,4-diilo, naftalen-2,6-diilo o
naftalen-3,7-diilo.

15 El término "(C₁-C₄₀)alquilenos" significa un
dirradical de cadena lineal o cadena ramificada saturado
(es decir, los radicales no están en átomos de anillo) de
1 a 40 átomos de carbono que no está sustituido o que está
sustituido con uno o más R^s. Los ejemplos de (C₁-
20 C₅₀)alquilenos no sustituidos son (C₁-C₂₀)alquilenos no
sustituidos, incluso -CH₂CH₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-
, -(CH₂)₆-, -(CH₂)₇-, -(CH₂)₈-, -CH₂C^{*}HCH₃ y -(CH₂)₄C^{*}(H)(CH₃)
no sustituidos, en donde "C" indica un átomo de carbono a
partir del cual se elimina un átomo de hidrógeno para
25 formar un radical alquilo secundario o terciario. Los
ejemplos de (C₁-C₅₀)alquilenos sustituidos son (C₁-

C_{20})alquileo sustituido, $-CF_2-$, $-C(O)-$, y $-(CH_2)_{14}C(CH_3)_2(CH_2)_5-$ (es decir, un 1,20-eicosileno normal sustituido con 6,6-dimetilo). Dado que, como se mencionó anteriormente, dos R^S pueden tomarse juntos para formar un
 5 (C_1-C_{18}) alquileo, los ejemplos de (C_1-C_{50}) alquileo sustituido también incluyen 1,2-bis(metilen)ciclopentano, 1,2-bis(metilen)ciclohexano, 2,3-bis(metilen)-7,7-dimetil-biciclo[2.2.1]heptano y 2,3-bis(metilen)biciclo[2.2.2]octano.

10 El término “ (C_3-C_{40}) cicloalquileo” significa un dirradical cíclico (es decir, los radicales están en átomos de anillo) de 3 a 40 átomos de carbono que no está sustituido o que está sustituido con uno o más R^S .

El término “heteroátomo” se refiere a un átomo
 15 diferente de hidrógeno o carbono. Los ejemplos de heteroátomos incluyen O, S, $S(O)$, $S(O)_2$, $Si(R^C)_2$, $P(R^P)$, $N(R^N)$, $-N=C(R^C)_2$, $-Ge(R^C)_2-$, o $-Si(R^C)-$, donde cada R^C , cada R^N y cada R^P es (C_1-C_{18}) hidrocarbilo no sustituido o $-H$. El término “heterohidrocarburo” se refiere a una molécula o
 20 estructura molecular en la que uno o más átomos de carbono se reemplazan con un heteroátomo. El término “heterohidrocarbilo(C_1-C_{40})” se refiere a un radical de heterohidrocarburo de 1 a 40 átomos de carbono y el término “heterohidrocarbilen(C_1-C_{40})” significa un
 25 dirradical de heterohidrocarburo de 1 a 40 átomos de

carbono, y cada heterohidrocarburo tiene uno o más heteroátomos. El radical del heterohidrocarbilo está en un átomo de carbono o un heteroátomo, y los dirradicales del heterohidrocarbilo pueden estar en: (1) uno o dos átomos de carbono, (2) uno o dos heteroátomos, o (3) un átomo de carbono y un heteroátomo. Cada (C₁-C₅₀)heterohidrocarbilo y (C₁-C₅₀)heterohidrocarbilenos puede no estar sustituido o estar sustituido (con uno o más R^S), puede ser aromático o no aromático, saturado o no saturado, de cadena lineal o cadena ramificada, cíclico (incluso mono y policíclico, policíclico fusionado y no fusionado) o acíclico.

El (C₁-C₄₀)heterohidrocarbilo puede ser (C₁-C₄₀)heteroalquilo, (C₁-C₄₀)hidrocarbilo-O-, (C₁-C₄₀)hidrocarbilo-S-, (C₁-C₄₀)hidrocarbilo-S(O)-, (C₁-C₄₀)hidrocarbilo-S(O)₂-, (C₁-C₄₀)hidrocarbilo-Si(R^C)₂-, (C₁-C₄₀)hidrocarbilo-N(R^N)-, (C₁-C₄₀)hidrocarbilo-P(R^P)-, (C₂-C₄₀)heterocicloalquilo, (C₂-C₁₉)heterocicloalquil-, (C₁-C₂₀)alquilenos, (C₃-C₂₀)-cicloalquil-, (C₁-C₁₉)heteroalquilenos, (C₂-C₁₉)heterocicloalquil-, (C₁-C₂₀)heteroalquilenos, (C₁-C₄₀)heteroarilos, (C₁-C₁₉)heteroaril-(C₁-C₂₀)alquilenos, (C₆-C₂₀)aril-, (C₁-C₁₉)heteroalquilenos, o (C₁-C₁₉)heteroaril-, (C₁-C₂₀)heteroalquilenos sustituido o no sustituido.

El término "(C₄-C₄₀)heteroarilo" significa un radical hidrocarburo heteroaromático mono, bi o tricíclico

no sustituido o sustituido (con uno o más R^S) de 4 a 40 átomos de carbono en total y de 1 a 10 heteroátomos, y el radical mono, bi o tricíclico comprende 1, 2 o 3 anillos, respectivamente, en donde los 2 o 3 anillos están fusionados o no fusionados independientemente y en donde al menos uno de los 2 o 3 anillos es heteroaromático. Otros grupos heteroarilo (por ejemplo, (C_x-C_y) heteroarilo en general, tal como (C_4-C_{12}) heteroarilo) se definen de una manera análoga como que tienen de x a y átomos de carbono (como de 4 a 12 átomos de carbono) y como que no están sustituidos o están sustituidos con uno o más de un R^S . El radical de hidrocarburo heteroaromático monocíclico es un anillo de 5 miembros o 6 miembros. El anillo de 5 miembros tiene 5 menos h átomos de carbono, en donde h es el número de heteroátomos y puede ser 1, 2 o 3; y cada heteroátomo puede ser O, S, N, o P. Los ejemplos de radical de hidrocarburo heteroaromático de anillo de 5 miembros son pirrol-1-ilo; pirrol-2-ilo; furan-3-ilo; tiofen-2-ilo; pirazol-1-ilo; isoxazol-2-ilo; isotiazol-5-ilo; imidazol-2-ilo; oxazol-4-ilo; tiazol-2-ilo; 1,2,4-triazol-1-ilo; 1,3,4-oxadiazol-2-ilo; 1,3,4-tiadiazol-2-ilo; tetrazol-1-ilo; tetrazol-2-ilo; y tetrazol-5-ilo. El anillo de 6 miembros tiene 6 menos h átomos de carbono, en donde h es el número de heteroátomos y puede ser 1 o 2 y los heteroátomos pueden ser N o P. Los ejemplos de radical de hidrocarburo heteroaromático de anillo de 6 miembros son

piridin-2-ilo; pirimidin-2-ilo; y pirazin-2-ilo. El radical de hidrocarburo heteroaromático bicíclico puede ser un sistema de anillo 5,6 o 6,6 fusionado. Los ejemplos de radical de hidrocarburo heteroaromático bicíclico de sistema de anillo 5,6 fusionado son indol-1-ilo; y bencimidazol-1-ilo. Los ejemplos de radical de hidrocarburo heteroaromático bicíclico de sistema de anillo 6,6 fusionado son quinolin-2-ilo; e isoquinolin-1-ilo. El radical de hidrocarburo heteroaromático tricíclico puede ser un sistema de anillo 5,6,5; 5,6,6-; 6,5,6; o 6,6,6. Un ejemplo del sistema de anillo 5,6,5 fusionado es 1,7-dihidropirrolo[3,2-f]indol-1-ilo. Un ejemplo del sistema de anillo 5,6,6 fusionado es 1H-benzo[f] indol-1-ilo. Un ejemplo del sistema de anillo 6,5,6 fusionado es 9H-carbazol-9-ilo. Un ejemplo del sistema de anillo 6,5,6 fusionado es 9H-carbazol-9-ilo. Un ejemplo del sistema de anillo 6,6,6 fusionado es acridin-9-ilo.

El heteroalquilo mencionado anteriormente puede ser radicales de cadena lineal o cadena ramificada saturados que contienen (C_1-C_{50}) átomos de carbono, o menos átomos de carbono y uno o más de los heteroátomos. Asimismo, el heteroalquilenos puede ser dirradicales saturados de cadena lineal o ramificada que contienen de 1 a 50 átomos de carbono y uno o más de un heteroátomos. Los heteroátomos, como se definieron anteriormente, pueden incluir $Si(R^C)_3$, $Ge(R^C)_3$, $Si(R^C)_2$, $Ge(R^C)_2$, $P(R^P)_2$,

$P(R^P)$, $N(R^N)_2$, $N(R^N)$, N , O , OR^C , S , SR^C , $S(O)$ y $S(O)_2$, en donde cada uno de los grupos heteroalquilo y heteroalquilenos son no sustituidos o sustituidos por uno o más R^S .

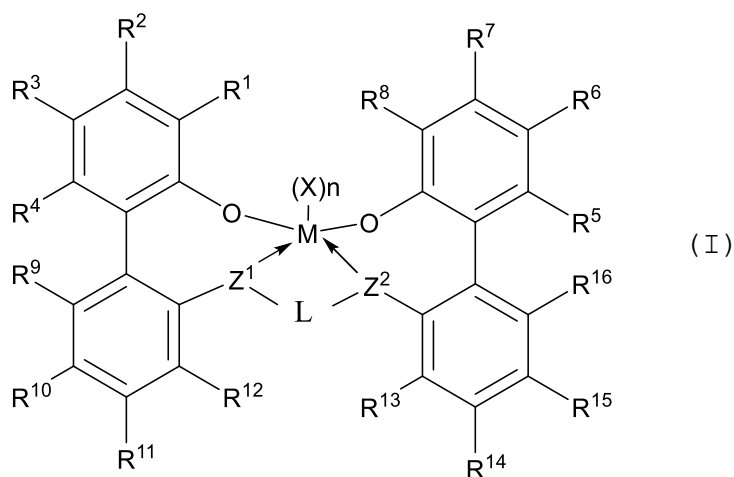
5 Los ejemplos de (C_2-C_{40}) heterocicloalquilo no sustituido son (C_2-C_{20}) heterocicloalquilo no sustituido, (C_2-C_{10}) heterocicloalquilo no sustituido, aziridin-1-ilo, oxetan-2-ilo, tetrahydrofuran-3-ilo, pirrolidin-1-ilo, tetrahidrotiofen-S, S-dióxido-2-ilo, morfolin-4-ilo, 1,4-
10 dioxan-2-ilo, hexahidroazepin-4-ilo, 3-oxa-ciclooctilo, 5-tio-ciclononilo y 2-aza-ciclododecilo.

El término “átomo de halógeno” o “halógeno” significa el radical de un átomo de flúor (F), átomo de cloro (Cl), átomo de bromo (Br) o átomo de yodo (I). El
15 término “haluro” significa forma aniónica del átomo de halógeno: fluoruro (F^-), cloruro (Cl^-), bromuro (Br^-) o yoduro (I^-).

El término “saturado” significa que carece de enlaces dobles carbono-carbono, enlaces triples carbono-carbono y (en grupos que contienen heteroátomos) enlaces
20 dobles carbono-nitrógeno, carbono-fósforo y carbono-silicio. Cuando un grupo químico saturado está sustituido por uno o más sustituyentes R^S , uno o más enlaces dobles y/o triples pueden estar opcionalmente presentes o no en
25 los sustituyentes R^S . El término “insaturado” significa que

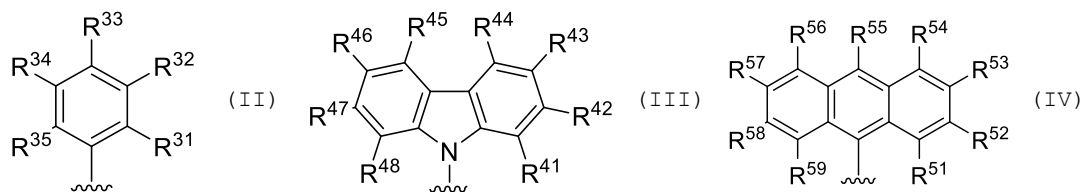
contiene uno o más enlaces dobles carbono-carbono, enlaces triples carbono-carbono y (en los grupos que contienen heteroátomos) enlaces dobles carbono-nitrógeno, carbono-fósforo y carbono-silicio, que no incluyen ninguno de tales
 5 enlaces dobles que puedan estar presentes en los sustituyentes R^s , si hubiere, o en anillos (hetero) aromáticos, si hubiere.

De acuerdo con algunas modalidades, un sistema catalizador para producir una composición de polietileno
 10 incluye un complejo de metal-ligando de acuerdo con la Fórmula (I):



En la Fórmula (I), M es un metal seleccionado de
 15 titanio, zirconio o hafnio, en donde el metal está en un estado de oxidación formal de +2, +3, o +4; n es 0, 1, o 2; cuando n es 1, X es un ligando monodentado o un ligando bidentado; cuando n es 2, cada X es un ligando monodentado y es el mismo o diferente; el complejo metal-

ligando es carga total-neutral; cada Z se selecciona,
 independientemente, de $-O-$, $-S-$, $-N(R^N)-$, o $-P(R^P)-$; L es
 hidrocarbilenos (C_1-C_{40}) o heterohidrocarbilenos (C_1-C_{40}), en
 donde el hidrocarbilenos (C_1-C_{40}) tiene una porción que
 5 comprende una cadena principal conectora de 1 átomo de
 carbono a 10 átomos de carbono que conecta los dos grupos
 Z de la Fórmula (I) (a la que L está unido) o el
 heterohidrocarbilenos (C_1-C_{40}) tiene una porción que
 comprende una cadena principal conectora de 1 átomo de
 10 carbono a 10 átomos de carbono que conecta los dos grupos
 Z de la Fórmula (I), en donde cada uno de los 1 a 10
 átomos de la cadena principal conectora de 1 átomo de
 carbono a 10 átomos de carbono del
 heterohidrocarbilenos (C_1-C_{40}) es independientemente un
 15 átomo de carbono o heteroátomo, en donde cada heteroátomo
 es independientemente O, S, $S(O)$, $S(O)_2$, $Si(R^C)_2$, $Ge(R^C)_2$,
 $P(R^C)$ o $N(R^C)$, en donde cada R^C es independientemente
 hidrocarbilo (C_1-C_{30}) o heterohidrocarbilo (C_1-C_{30}); R^1 y R^8
 se seleccionan independientemente del grupo que consiste
 20 en $-H$, hidrocarbilo (C_1-C_{40}), heterohidrocarbilo (C_1-C_{40}),
 $-Si(R^C)_3$, $-Ge(R^C)_3$, $-P(R^P)_2$, $-N(R^N)_2$, $-OR^C$, $-SR^C$, $-NO_2$, $-CN$,
 $-CF_3$, $R^CS(O)-$, $R^CS(O)_2-$, $(R^C)_2C=N-$, $R^C(O)O-$, $R^COC(O)-$,
 $R^C(O)N(R^N)-$, $(R^N)_2NC(O)-$, halógeno y radicales que tienen
 la fórmula (II), fórmula (III) o fórmula (IV):



En las Fórmulas (II), (III) y (IV), cada uno de R^{31-35} , R^{41-48} o R^{51-59} se selecciona independientemente de (C_1-C_{40}) hidrocarbilo, (C_1-C_{40}) heterohidrocarbilo, $-Si(R^C)_3$, $-Ge(R^C)_3$, $-P(R^P)_2$, $-N(R^N)_2$, $N=CHR^C$, $-OR^C$, $-SR^C$, $-NO_2$, $-CN$, $-CF_3$, $R^CS(O)-$, $R^CS(O)_2-$, $(R^C)_2C=N-$, $R^CC(O)O-$, $R^COC(O)-$, $R^CC(O)N(R^N)-$, $(R^N)_2NC(O)-$, halógeno, o $-H$, donde al menos uno de R^1 o R^8 es un radical que tiene la Fórmula (II), la Fórmula (III) o la Fórmula (IV).

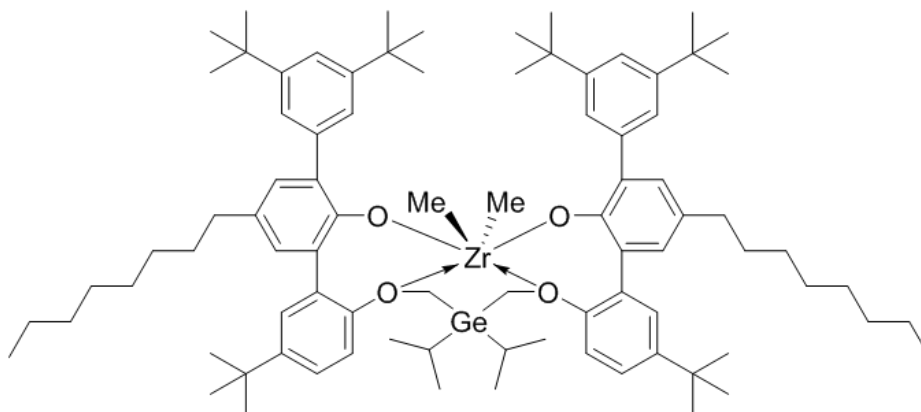
En la Fórmula (I), cada uno de R^{2-4} , R^{5-7} y R^{9-16} se selecciona independientemente de (C_1-C_{40}) hidrocarbilo, (C_1-C_{40}) heterohidrocarbilo, $-Si(R^C)_3$, $-Ge(R^C)_3$, $-P(R^P)_2$, $-N(R^N)_2$, $N=CHR^C$, $-OR^C$, $-SR^C$, $-NO_2$, $-CN$, $-CF_3$, $R^CS(O)-$, $R^CS(O)_2-$, $(R^C)_2C=N-$, $R^CC(O)O-$, $R^COC(O)-$, $R^CC(O)N(R^N)-$, $(R^C)_2NC(O)-$, halógeno y $-H$.

En algunas modalidades, la composición de polietileno se forma mediante un primer catalizador de acuerdo con la fórmula (I) en un primer reactor y un catalizador diferente de acuerdo con la fórmula (I) en un segundo reactor.

En una modalidad ilustrativa donde se usa un reactor de bucle doble, el procatalizador utilizado en el primer bucle es circonio, $[[2,2'''-[bis[1-$

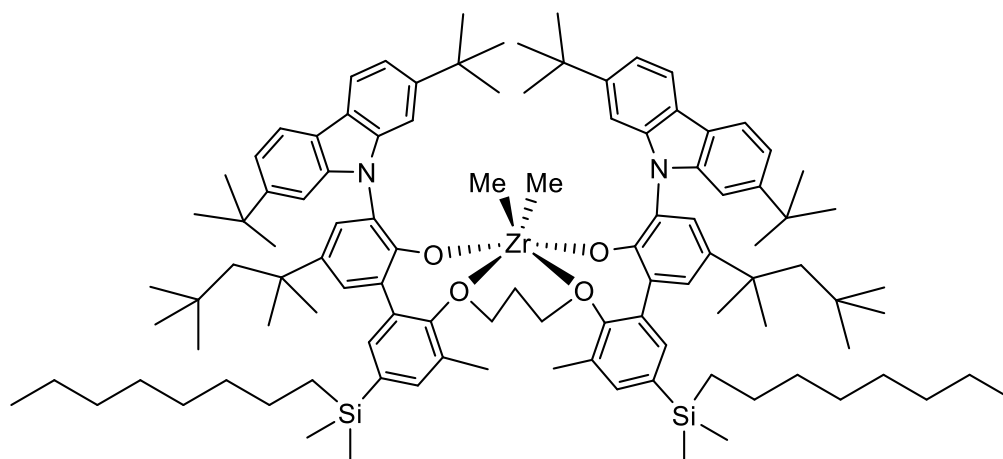
metiletil)germilen]bis(metilenoxi-κO)]bis[3'',5,5''-
 tris(1,1-dimetiletil)-5'-octil[1,1':3',1''-terfenil]-2'-
 olato-κO]](2-)]dimetilo-, que tiene la fórmula química
 $C_{86}H_{128}F_2GeO_4Zr$ y la siguiente estructura:

5



En una modalidad tal, el procatalizador
 utilizado en el segundo bucle es circonio, [[2,2'''-[1,3-
 10 propandiilbis(oxi-κO)]bis[3-[2,7-bis(1,1-dimetiletil)-9H-
 carbazol-9-il]]-5'-(dimetiloctilsilil)-3'-metil-5-
 (1,1,3,3-tetrametilbutil)[1,1]-bifenil]-2-olato-κO]](2-
)]dimetilo, que tiene la fórmula química $C_{107}H_{154}N_2O_4Si_2Zr$ y
 la siguiente estructura:

15



Componente cocatalizador

El sistema catalizador que comprende un complejo
 5 metal-ligando de la Fórmula (I) puede volverse
 catalíticamente activo mediante cualquier técnica conocida
 en la técnica para activar catalizadores a base de metal de
 reacciones de polimerización de olefinas. Por ejemplo, el
 sistema que comprende un complejo metal-ligando de Fórmula
 10 (I) puede volverse catalíticamente activo al poner en
 contacto el complejo, o al combinar el complejo, con un
 cocatalizador de activación. Los cocatalizadores de
 activación adecuados para usar en la presente descripción
 incluyen alquil aluminios; alumoxanos poliméricos u
 15 oligoméricos (también conocidos como aluminoxanos); ácidos
 de Lewis neutros; y compuestos no poliméricos, no
 coordinantes y formadores de iones (que incluyen el uso de
 tales compuestos bajo condiciones oxidantes). Una técnica
 de activación adecuada es la electrólisis a granel. También
 20 se contemplan las combinaciones de uno o más de los

cocatalizadores y las técnicas de activación anteriores. El término “alquilaluminio” significa un dihidruro de monoalquilaluminio o dihaluro de monoalquilaluminio, un hidruro de dialquilaluminio o haluro de dialquilaluminio, o un trialquilaluminio. Los ejemplos de alumoxanos poliméricos u oligoméricos incluyen metilalumoxano, metilalumoxano modificado con triisobutilaluminio, e isobutilalumoxano.

Los activadores de ácido de Lewis (cocatalizadores) incluyen compuestos de metal del grupo 13 que contienen de 1 a 3 sustituyentes de (C_1-C_{20}) hidrocarbilo como se describen en la presente. En una modalidad, los compuestos de metal del grupo 13 son compuestos de tri $((C_1-C_{20})$ hidrocarbilo)-aluminio sustituido o tri $((C_1-C_{20})$ hidrocarbilo)-boro. En otras modalidades, los compuestos de metal del grupo 13 son compuestos de tri(hidrocarbilo)-aluminio sustituido, tri $((C_1-C_{20})$ hidrocarbilo)-boro, tri $((C_1-C_{10})$ alquil)aluminio, compuestos de tri $((C_6-C_{18})$ aril)boro, y derivados halogenados (incluso perhalogenados) de estos. En modalidades adicionales, los compuestos de metales del grupo 13 son tris(fluoro-sustituido fenil)boranos, tris(pentafluorofenil)borano. En algunas modalidades, el cocatalizador de activación es un borato de tris $((C_1-C_{20})$ hidrocarbilo (por ejemplo, tetrafluoroborato de tritilo) o un tri $((C_1-C_{20})$ hidrocarbilo)amonio

tetra((C₁-C₂₀)hidrocarbilo)borano (por ejemplo, bis(octadecil)metilamonio de tetrakis(pentafluorofenil)borato). Como se usa en la presente descripción, el término “amonio” significa un catión de 5 nitrógeno que es un (hidrocarbilo(C₁-C₂₀))₄N⁺ un (hidrocarbilo(C₁-C₂₀))₃N(H)⁺, un (hidrocarbilo(C₁-C₂₀))₂N(H)₂⁺, hidrocarbilo(C₁-C₂₀)N(H)₃⁺ o N(H)₄⁺, en donde cada hidrocarbilo(C₁-C₂₀), cuando dos o más están presentes, pueden ser iguales o diferentes.

10 Las combinaciones de activadores de ácido de Lewis neutros (cocatalizadores) incluyen mezclas que comprenden una combinación de un tri((C₁-C₄)alquilo)aluminio y un compuesto de tri((C₆-C₁₈)arilo)boro halogenado, especialmente un 15 tris(pentafluorofenil)borano. Otras modalidades son combinaciones de tales mezclas de ácidos de Lewis neutros con un alumoxano polimérico u oligomérico, y combinaciones de un único ácido de Lewis neutro, especialmente tris(pentafluorofenil)borano con un 20 alumoxano polimérico u oligomérico. Las relaciones de los números de moles de (complejo metal-ligando): (tris(pentafluoro-fenilborano): (alumoxano) [por ejemplo, (complejo metal-ligando del Grupo 4):(tris(pentafluoro-fenilborano)):(alumoxano)] son de 1:1:1 a 1:10:30, otras 25 modalidades ilustrativas son de 1:1:1,5 a 1:5:10.

al menos 1:5000, en algunas otras modalidades, al menos 1:1000; y 10:1 o menos, y en algunas otras modalidades, 1:1 o menos. Cuando se usa un alumoxano solo como el cocatalizador de activación, la cantidad de moles del alumoxano que se usa es preferentemente al menos 100 veces la cantidad de moles del complejo metal-ligando de la Fórmula (I). Por ejemplo, cuando se puede usar tris(pentafluorofenil)borano solo como cocatalizador de activación, en algunas otras modalidades, el número de moles del tris(pentafluorofenil)borano que se emplea con respecto al número total de moles de uno o más complejos metal-ligando de fórmula (I) de 0,5: 1 a 10:1, de 1:1 a 6:1, o de 1:1 a 5:1. Los cocatalizadores de activación restantes se emplean generalmente en cantidades molares aproximadamente iguales a las cantidades molares totales de uno o más complejos metal-ligando de la Fórmula (I).

Películas multicapa orientadas biaxialmente

Las películas de polietileno orientadas biaxialmente de la presente descripción son películas multicapa. Como se indicó anteriormente, tales películas incluyen una capa central que comprende la composición a base de polietileno descrita en la presente.

La cantidad de la composición a base de polietileno usada en la capa central de modalidades puede depender de una variedad de factores, que incluyen, por

ejemplo, las otras capas en la película, las propiedades
deseadas de la película, la aplicación de uso final de la
película, y otros. Como se describió anteriormente, en
modalidades, la capa central consiste o consiste
5 esencialmente en la composición a base de polietileno. En
modalidades en donde la capa central comprende una mezcla
de composiciones, la capa central comprende la composición
a base de polietileno divulgada y descrita en la presente
descripción en cantidades de 30 por ciento en peso (% en
10 peso) a 70 % en peso de la capa central, tal como de 35 %
en peso a 70 % en peso, de 40 % en peso a 70 % en peso, de
45 % en peso a 70 % en peso, de 50 % en peso a 70 % en
peso, de 55 % en peso a 70 % en peso, de 60 % en peso a
70 % en peso, de 65 % en peso a 70 % en peso, de 30 % en
15 peso a 65 % en peso, de 35 % en peso a 65 % en peso, de
40 % en peso a 65 % en peso, de 45 % en peso a 65 % en
peso, de 50 % en peso a 65 % en peso, de 55 % en peso a
65 % en peso, de 60 % en peso a 65 % en peso, de 30 % en
peso a 60 % en peso, de 35 % en peso a 60 % en peso, de
20 40 % en peso a 60 % en peso, de 45 % en peso a 60 % en
peso, de 50 % en peso a 60 % en peso, de 55 % en peso a
60 % en peso, de 30 % en peso a 55 % en peso, de 35 % en
peso a 55 % en peso, de 40 % en peso a 55 % en peso, de
45 % en peso a 55 % en peso, de 50 % en peso a 55 % en
25 peso, de 30 % en peso a 50 % en peso, de 35 % en peso a
50 % en peso, de 40 % en peso a 50 % en peso, de 45 % en

peso a 50 % en peso, de 30 % en peso a 45 % en peso, de 35 % en peso a 45 % en peso, de 40 % en peso a 45 % en peso, o de 30 % en peso a 35 % en peso.

La cantidad de capas en la película puede
5 depender de varios factores, que incluyen, por ejemplo, las propiedades deseadas de la película, el espesor deseado de la película, el contenido de las otras capas de la película, la aplicación de uso final de la película, el equipo disponible para fabricar la película,
10 y otros. Por ejemplo, una película multicapa puede comprender además otras capas típicamente incluidas en películas multicapa, según la aplicación, que incluyen, por ejemplo, capas selladoras, capas aislantes, adhesivos de coextrusión, capas estructurales, etc. Una película
15 soplada o fundida multicapa puede comprender hasta 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 u 11 capas en diversas modalidades.

Las capas distintas de la central, también denominadas capas superficiales en la presente descripción, dentro de una película multicapa de
20 modalidades de la presente descripción pueden comprender un polímero a base de propileno. En modalidades, el polímero a base de propileno puede ser un copolímero con propileno y otras olefinas tales como etileno, butano y similares. El polímero a base de propileno, de acuerdo
25 con las modalidades, también puede ser un terpolímero con

propileno y otras olefinas tales como etileno, butano y similares.

En modalidades, una o más capas superficiales comprenden una composición a base de propileno. El uso de una composición a base de propileno como en las capas superficiales en combinación con la capa central como se describió anteriormente en la presente descripción permite que la película multicapa orientada biaxialmente se utilice en líneas de procesamiento de propileno tradicionales debido a que tienen propiedades de rigidez y fusión similares a las películas a base de propileno. Sin embargo, las películas multicapa orientadas biaxialmente de las modalidades descritas en la presente descripción pueden reciclarse más fácilmente que las películas que comprenden significativamente más propileno. Además, demasiado propileno en una película puede causar problemas con respecto a la turbidez y claridad de una película multicapa. En modalidades, la capa superficial puede comprender, consistir en o consistir esencialmente en una composición a base de propileno que tiene un T_m de DSC que es de 120 °C a 150 °C, tal como de 120 °C a 150 °C, de 130 °C a 150 °C, de 140 °C a 150 °C, de 100 °C a 140 °C, de 120 °C a 140 °C, de 130 °C a 140 °C, de 100 °C a 130 °C, de 120 °C a 130 °C, o de 100 °C a 120 °C. En modalidades, la

composición a base de propileno puede ser Sanren F800E fabricada por Sinopec.

Las capas superficiales pueden ser, en modalidades, una mezcla de una composición a base de propileno y otra composición, tal como una composición a base de etileno, un metacrilato de polimetilo (PMMA), poliestireno o similares. En modalidades en las que la capa superficial es una mezcla de una composición a base de propileno y otra composición, la capa superficial comprende composiciones a base de propileno en cantidades mayores de 40 % en peso, tales como mayores de 45 % en peso, mayores de 50 % en peso, mayores de 55 % en peso, mayores de 60 % en peso, mayores de 65 % en peso, mayores de 70 % en peso, mayores de 75 % en peso, mayores de 80 % en peso, mayores de 85 % en peso, mayores de 90 % en peso, o más de 95 % en peso.

El espesor de la película multicapa orientada biaxialmente de acuerdo con las modalidades es principalmente desde la capa central. En modalidades, la capa central es mayor que 70 % del espesor de la película multicapa orientada biaxialmente, tal como mayor que 75 % del espesor de la película multicapa orientada biaxialmente, mayor que 80 % del espesor de la película multicapa orientada biaxialmente, mayor que 85 % del espesor de la película multicapa orientada biaxialmente, mayor que 90 % del espesor de la película multicapa

orientada biaxialmente. En modalidades, la capa central es mayor que 70 % y menor que 95 % del espesor de la película multicapa orientada biaxialmente, tal como mayor que 75 % y menor que 95 % del espesor de la película multicapa orientada biaxialmente, mayor que 80 % y menor que 95 % del espesor de la película multicapa orientada biaxialmente, mayor que 85 % y menor que 95 % del espesor de la película multicapa orientada biaxialmente, mayor que 90 % y menor que 95 % del espesor de la película multicapa orientada biaxialmente.

En modalidades, la película multicapa orientada biaxialmente de acuerdo con modalidades comprende al menos una capa superficial. La al menos una capa superficial comprende menos del 30 % del espesor de la película multicapa orientada biaxialmente, tal como menos del 25 % del espesor de la película multicapa orientada biaxialmente, menos del 20 % del espesor de la película multicapa orientada biaxialmente, menos del 15 % del espesor de la película multicapa orientada biaxialmente, menos del 10 % del espesor de la película multicapa orientada biaxialmente, o menos del 5 % del espesor de la película multicapa orientada biaxialmente.

En modalidades, la película multicapa orientada biaxialmente comprende una capa central que comprende la composición a base de polietileno divulgada y descrita en

la presente y al menos una capa superficial que comprende una composición a base de propileno.

En una o más modalidades, la película multicapa orientada biaxialmente comprende una capa central que
5 comprende una composición a base de polietileno y dos capas superficiales, cada una de las cuales comprende un polímero a base de propileno. La composición a base de polietileno, en modalidades, comprende, consiste esencialmente en o consiste en una mezcla del primer
10 componente a base de polietileno y el segundo componente a base de polietileno. En modalidades, la composición a base de polietileno comprende, consiste esencialmente en o consiste en una mezcla del primer componente a base de polietileno, el segundo componente a base de polietileno
15 y el tercer componente a base de polietileno.

Se debe comprender que, en algunas modalidades, cualquiera de las capas dentro de la película también puede comprender uno o más aditivos conocidos por las personas del oficio de nivel medio, tales como antioxidantes,
20 estabilizadores de luz ultravioleta, estabilizadores térmicos, agentes de deslizamiento, antibloqueantes, pigmentos o colorantes, auxiliares de procesamiento, catalizadores reticulantes, pirorretardantes, agentes de relleno y agentes formadores de espuma.

25 Al ser a base de polietileno, las películas multicapa orientadas biaxialmente, de acuerdo con

modalidades descritas en la presente descripción, pueden incorporarse en artículos que están compuestos principalmente, si no sustancial o completamente, de polietileno para proporcionar una película y artículos que son más fácilmente reciclables. Por ejemplo, una película que comprende principalmente polietileno tiene un perfil de reciclabilidad mejorado además de otras ventajas que puede proporcionar el uso de tales polímeros. Por ejemplo, en algunas modalidades, aparte de aditivos, la película multicapa está compuesta completamente por polímeros a base de etileno.

En modalidades, la película multicapa orientada biaxialmente comprende al menos 65 % en peso de componentes a base de polietileno, tal como al menos 70 % en peso de componentes a base de polietileno, al menos 75 % en peso de componentes a base de polietileno, al menos 80 % en peso de componentes a base de polietileno, al menos 85 % en peso de componentes a base de polietileno, al menos 90 % en peso de componentes a base de polietileno o al menos 95 % en peso de componentes a base de polietileno.

Las películas multicapa, antes de la orientación, pueden tener una variedad de espesores que dependen, por ejemplo, de la cantidad de capas, el uso previsto de la película y otros factores. En algunas modalidades, tales películas multicapa tienen un espesor

antes de la orientación de 250 a 3200 micrómetros (típicamente, 500-1920 micrómetros).

Antes de la orientación, las películas de polietileno pueden formarse mediante el uso de técnicas conocidas por las personas del oficio de nivel medio en función de las enseñanzas en la presente. Por ejemplo, las películas pueden ser películas sopladas o fundidas. Por ejemplo, en el caso de películas multicapa, las capas que se pueden coextruir, tales capas se pueden coextruir como películas sopladas o películas fundidas usando técnicas conocidas por las personas del oficio de nivel medio y basadas en las enseñanzas en la presente.

En algunas modalidades en donde la película está orientada biaxialmente, la película de polietileno está orientada biaxialmente mediante el uso de un proceso de orientación biaxial secuencial de rama tensora. Tales técnicas son generalmente conocidas por los expertos en la técnica. En general, con un proceso de orientación biaxial secuencial de marco tensor, el marco tensor se incorpora como parte de una línea de coextrusión multicapa. Después de extrudir desde una matriz plana, la película se enfría en un rodillo de enfriamiento y se sumerge en un baño de agua lleno de agua a temperatura ambiente. La película fundida se pasa después sobre una serie de rodillos con diferentes velocidades de rotación para lograr el estiramiento en dirección de la máquina. Hay varios pares

de rodillos en el segmento de estiramiento en dirección de máquina de la línea de fabricación, y todos se calientan en aceite. Los rodillos pareados funcionan secuencialmente como rodillos precalentados, rodillos de estiramiento y rodillos para la relajación y el recocido. La temperatura de cada par de rodillos se controla por separado. Después del estiramiento en dirección de la máquina, la película se pasa a un horno de aire caliente de marco tensor con zonas de calentamiento para llevar a cabo el estiramiento en dirección transversal. Las primeras varias zonas son para el precalentamiento, seguidas por zonas para el estiramiento, y después las últimas zonas para la relajación y el recocido.

En modalidades, la orientación biaxial se realiza secuencialmente en dos cámaras de estiramiento diferentes a temperaturas predeterminadas. La orientación en dirección de la máquina (MDO) se realiza en la primera cámara. Inmediatamente después, la muestra orientada en dirección de máquina se envía a la segunda cámara para la orientación de la dirección transversal (TDO). En la etapa MDO, la lámina primero se calienta con aire caliente con convección forzada a la temperatura deseada (T_{MDO}) durante 180 segundos, y después se estira 5 veces en dirección de máquina con 500 por ciento por segundo (%/s) de velocidad de estiramiento. En la etapa de TDO, la muestra se calienta haciendo circular aire en la

segunda cámara a la temperatura deseada (T_{TDO}) durante 30 segundos, antes de la orientación de 8 veces en dirección transversal con 250 %/s de velocidad de estiramiento.

La T_{MDO} adecuada para la exploración de la orientación de TDO se identifica mediante el análisis del comportamiento de orientación de película en diversas T_{MDO} con intervalos de 2 °C de una T_{TDO} fija alrededor de 2 °C más alta que el T_m de DSC de la capa central. La T_{MDO} adecuada se define como la temperatura de MDO más baja en la que se puede lograr estiramiento secuencial estable. Por ejemplo, la T_{MDO} de una estructura con capa central que tiene un T_m de DSC de alrededor de 131 °C se criba mediante biorientación secuencial en diversas T_{MDO} con una T_{TDO} fija a 133 °C. La T_{MDO} más baja que puede suministrar una biorientación secuencial estable es la T_{MDO} adecuada para explorar la ventana de operación de TDO.

En modalidades, la película multicapa orientada biaxialmente tiene una ventana de operación de TDO que es mayor que 5 °C, mayor que 7 °C, mayor que 10 °C, mayor que 12 °C, mayor que 14 °C o mayor que 15 °C. En una o más modalidades, la película multicapa orientada biaxialmente tiene una ventana de operación de TDO que es de 5 °C a 20 °C, tal como de 7 °C a 20 °C, de 10 °C a 20 °C, de 12 °C a 20 °C, de 14 °C a 20 °C, de 15 °C a 20 °C, de 17 °C a 20 °C, de 5 °C a 17 °C, de 7 °C a 17 °C, de 10 °C a 17 °C, de 12 °C a 17 °C, de 14 °C a 17 °C, de 15 °C a 17 °C, de

5 °C a 15 °C, de 7 °C a 15 °C, de 5 °C a 14 °C, de 7 °C a 14 °C, de 10 °C a 14 °C, de 12 °C a 14 °C, de 5 °C a 12 °C, de 7 °C a 14 °C, de 10 °C a 14 °C, de 5 °C a 10 °C, de 7 °C a 10 °C, o de 5 °C a 7 °C.

5 Después de la orientación, la película orientada biaxialmente tiene un espesor de 5 a 50 micrómetros en algunas modalidades. En algunas modalidades, la película orientada biaxialmente tiene un espesor de 15 a 40 micrómetros.

10 En modalidades, las películas multicapa orientadas biaxialmente tienen un módulo promedio de dirección de máquina (MD) que es de 500 megapascuales (MPa) a 3500 MPa, tal como de 600 MPa a 3000 MPa, de 700 MPa a 2500 MPa, de 800 MPa a 2000 MPa, o de 900 MPa a 1500 MPa. En modalidades, las películas multicapa orientadas biaxialmente tienen un módulo de dirección transversal promedio (TD) que es de 700 MPa a 4000 MPa, tal como de 1000 MPa a 3500 MPa, de 1250 MPa a 3000 MPa, de 1500 MPa a 2500 MPa o de 1750 MPa a 2000 MPa.

20 En algunas modalidades, según, por ejemplo, la aplicación de uso final, la película de polietileno orientada se puede someter a tratamiento corona, tratar con plasma o imprimir mediante el uso de técnicas conocidas por las personas del oficio de nivel medio. En 25 algunas modalidades, la película multicapa orientada se puede recubrir en la superficie con aluminio, óxido de

silicio, óxido de aluminio u otros metales conocidos por los expertos en la técnica basado en las enseñanzas en la presente.

En modalidades, las películas de BOPE
5 divulgadas y descritas en la presente pueden laminarse con otras capas. La laminación puede tener un proceso de laminación adecuado y conocido, tal como laminación adhesiva o laminación por extrusión.

10 Artículos

Las modalidades de la presente descripción también se relacionan con artículos, tales como envases, formados a partir de o que incorporan películas multicapa orientadas biaxialmente como se describe en la presente.

15 Los ejemplos de tales artículos pueden incluir empaques flexibles, bolsas “pouch”, bolsas con base, y empaques o bolsas “pouch” prefabricados. En algunas modalidades, las películas de polietileno multicapa orientadas de la presente invención se pueden usar para
20 envases de alimentos. Los ejemplos de alimentos que se pueden incluir en tales envases incluyen carnes, quesos, cereales, nueces, jugos, salsas y otros. Tales empaques pueden formarse mediante técnicas conocidas por los expertos en la técnica basado en las enseñanzas en la
25 presente descripción y basado en el uso particular del

empaque (p. ej., tipo de alimento, cantidad de alimento, etc.).

Métodos de prueba

5 A menos que se indique de otro modo en la presente, se usan los siguientes métodos analíticos en los aspectos descriptivos de la presente invención:

Índice de fusión

10 Los índices de fusión I_2 (o I_2) y/o I_{10} (o I_{10}) se midieron de acuerdo con ASTM D-1238 (método B) a 190 °C y a una carga de 2,16 kg y 10 kg, respectivamente. Sus valores se informan en g/10 min.

15 Densidad

Las mediciones de densidad se pueden medir de acuerdo con ASTM D792.

Punto de fusión de DSC

20 El punto de fusión de DSC (T_m de DSC) se midió en un calorímetro diferencial de barrido TA Instruments serie Q2000 con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 10 °C/min bajo la atmósfera de nitrógeno. Se llevaron a cabo tres ciclos. El primero de temperatura
25 ambiente a 250 °C, el segundo de 250 °C a 0 °C, y el tercero de 0 °C a 280 °C. El pico endotérmico (de fusión)

en el tercer ciclo se analizó mediante el método horizontal de la señal pico integral en el *software* de análisis universal de TA para obtener el T_m de DSC para cada muestra.

5 Cromatografía de permeación en gel (GPC)

Los pesos moleculares (M_w , M_z , M_n , etc.) se midieron usando GPC a menos que se indicara de otro modo.

El sistema cromatográfico consistió en un cromatógrafo GPC de alta temperatura GPC-IR de PolymerChar (Valencia, España) equipado con un detector infrarrojo IR5 interno (IR5). El compartimiento del horno del automuestreador se fijó a 160° Celsius y el compartimiento de la columna se fijó a 150° Celsius. Las columnas usadas fueron 4 columnas lineales de lecho mixto de 30 cm “Mezclado A” de 20 micrones de Agilent. El solvente cromatográfico usado fue 1,2,4-triclorobenceno y contenía 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT, por sus siglas en inglés). La fuente de solvente se roció con nitrógeno. El volumen de inyección usado fue 200 microlitros y la velocidad de flujo fue 1,0 mililitro/minuto.

La calibración del conjunto de columnas de GPC se realizó con 21 estándares 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

década de separación entre pesos moleculares individuales. Los estándares se adquirieron de Agilent Technologies. Los estándares de poliestireno se prepararon a razón de 0,025 gramos en 50 mililitros de
5 solvente para pesos moleculares iguales a o mayores de 1.000.000, y 0,05 gramos en 50 mililitros de solvente para pesos moleculares menores de 1.000.000. Los estándares de poliestireno se disolvieron a 80 grados Celsius con agitación suave durante 30 minutos. Los pesos
10 moleculares máximos del estándar de polietileno se convirtieron a pesos moleculares de polietileno mediante la Ecuación 1 (como se describe en Williams and Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)).:

$$15 \quad M_{polietileno} = A \times (M_{poliestireno})^B \quad (EC. 1)$$

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

Para ajustar los respectivos puntos de
20 calibración equivalentes a polietileno se usó un polinomio de quinto orden. Para corregir la resolución de la columna y los efectos de ampliación de banda para obtener el estándar de homopolímero de polietileno lineal a un Mw de 120.000 se realizó un pequeño ajuste a A (de
25 aproximadamente 0,375 a 0,445).

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

$$\text{Conteo de placas} = 5,54 * \left(\frac{(RV_{\text{máx.pico}})}{\text{Ancho de pico a } \frac{1}{2}\text{altura}} \right)^2 \quad (\text{EC. 2})$$

10

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

$$\text{Simetría} = \left(\frac{\text{Pico posterior } RV_{\text{un décimo de altura}} - RV_{\text{Máx.pico}}}{RV_{\text{Máx.pico}} - \text{Pico anterior } RV_{\text{un décimo de altura}}} \right) \quad (\text{EC. 3})$$

15

donde RV es el volumen de retención en mililitros y el ancho de pico está en mililitros, el máximo de pico es la posición máxima del pico, un décimo de altura es 1/10 de altura del máximo de pico, y donde pico posterior se refiere a la cola del pico a volúmenes de retención posteriores al máximo de pico y donde pico anterior se refiere al frente del pico a volúmenes de retención anteriores al máximo de pico. El conteo de placas para el

sistema cromatográfico debe ser mayor que 18.000 y la simetría debe estar entre 0,98 y 1,22.

Las muestras se prepararon de manera semiautomática con el software “Instrument Control” de PolymerChar, en donde el peso objetivo de las muestras fue 2 mg/ml y el solvente (que contenía 200 ppm de BHT) se añadió a un vial tapado con septo previamente rociado con nitrógeno, por medio del automuestreador de alta temperatura de PolymerChar. Las muestras se disolvieron durante 2 horas a 160° Celsius con agitación de “baja velocidad”.

Los cálculos de $Mn_{(GPC)}$, $Mw_{(GPC)}$ y $Mz_{(GPC)}$ se basaron en los resultados de GPC usando el detector interno IR5 (canal de medición) del cromatógrafo GPC-IR de PolymerChar de acuerdo con las Ecuaciones 4-6, usando el software PolymerChar GPCOne™, el cromatograma de IR en el que se restó la línea de base en cada punto de recolección de datos (i) igualmente espaciado, y el peso molecular equivalente de polietileno obtenido de la curva de calibración estrecha de estándares para el punto (i) de la Ecuación 1.

$$Mn_{(GPC)} = \frac{\sum_i IR_i}{\sum_i \left(IR_i / M_{polietileno_i} \right)} \quad (EC. 4)$$

$$M_{W(GPC)} = \frac{\sum_i (IR_i * M_{polietileno_i})}{\sum_i IR_i} \quad (EC. 5)$$

$$M_{Z(GPC)} = \frac{\sum_i (IR_i * M_{polietileno_i}^2)}{\sum_i (IR_i * M_{polietileno_i})} \quad (EC. 6)$$

5

Para monitorear las desviaciones con el transcurso del tiempo, se introdujo en cada muestra un marcador de velocidad de flujo (decano) por medio de una microbomba controlada con el sistema GPC-IR de
 10 PolymerChar. Este marcador de velocidad de flujo (FM, por sus siglas en inglés) se usó para corregir linealmente la velocidad de flujo de la bomba (Velocidad de flujo(nominal)) para cada muestra mediante la alineación de RV del respectivo pico del decano dentro de la muestra
 15 (RV(FM muestra)) con la del pico del decano dentro de la calibración estrecha de estándares (RV(FM calibrado)). Se asume que cualquier cambio en el tiempo del pico del marcador decano se relaciona con un cambio lineal en la velocidad de flujo (Velocidad de flujo(efectiva)) durante
 20 la totalidad de la corrida. Para facilitar la máxima 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 del marcador de flujo en una ecuación cuadrática. Después se usa el primer derivado de la ecuación cuadrática para resolver la verdadera posición del pico. Después de calibrar el sistema basado en un pico del marcador de flujo, la velocidad de flujo efectiva (con respecto a la calibración estrecha de estándares) se calcula como Ecuación 7. El procesamiento del pico del marcador de flujo se llevó a cabo por medio del software GPCOne™ de PolymerChar. La corrección de la velocidad de flujo aceptable es tal que la velocidad de flujo efectiva debe estar dentro de +/- 0,5 % de la velocidad de flujo nominal.

15

$$\begin{aligned} \text{Velocidad de flujo(efectiva)} &= \text{Velocidad de flujo(nominal)} \\ &\quad * (\text{RV(FM Calibrado)} / \text{RV(FM Muestra)}) \\ &\quad (\text{EC. 7}). \end{aligned}$$

20 Mediciones de ramificación

SCB_{logMw} 4-5 (nivel promedio de ramificación de cadena corta de log(Mw) entre 4,0 y 5,0) La composición de resinas de polímero y mezclas se evaluó mediante GPC. El sistema de GPC consiste en un cromatógrafo de alta temperatura a 150 °C equipado con un detector infrarrojo Polymer Char IR-5, un detector de dispersión de luz de dos

ángulos (Agilent 1260) y un viscosímetro diferencial de Polymer Char. Cuatro columnas PL Mixed A (7,5 x 300 mm), disponibles en el comercio de Agilent, se instalan en serie antes del detector IR-5 en el horno detector. Se obtienen
5 1,2,4-triclorobenceno (TCB, grado HPLC) y 2,5-di-ter-butil-4-metilfenol (BHT) (tales como los disponibles en el comercio a través de Sigma-Aldrich). Se agregan ochocientos miligramos de BHT a cuatro litros de TCB. A continuación, TCB que contiene BHT se denomina "TCB". La preparación de la
10 muestra se realiza con un automuestreador a 2 mg/ml con agitación a 160 °C durante 3 horas. El volumen de inyección es 200 µl. La temperatura de GPC es de 150 °C y la velocidad de flujo es de 1 ml/min. La GPC se calibra usando una serie de estándares de poliestireno de peso molecular
15 estrecho (Mw).

La calibración del conjunto de columnas de GPC se realiza con 21 estándares de poliestireno de distribución de peso molecular estrecha con pesos moleculares que varían de 580 a 9.835.000 y se disponen
20 en seis mezclas de "cóctel" con al menos una década de separación entre pesos moleculares individuales. Se usa un polinomio de quinto orden para ajustar los respectivos puntos de calibración equivalentes a polietileno. Los pesos moleculares máximos del estándar de poliestireno se
25 convierten en pesos moleculares de polietileno.

El detector infrarrojo IR-5 se utiliza para medir la composición junto con MWD. El detector de composición se calibra usando una serie de estándares de copolímero que tienen niveles variables de comonomero. Los niveles del % en peso de comonomero de estas muestras se obtienen mediante C^{13} RMN. Para cada estándar, se recolectan las señales relacionadas con la composición, que se marcan como “medición”, “metileno” (CH_2) y “metilo” (CH_3). La señal de “medición” se usa como señal de concentración cuando se realiza la calibración de peso molecular, mientras que la relación de las señales de “metilo” y “metileno” se usa para el cálculo de la composición. Se realizan diagramas del % en peso de comonomero de RMN en comparación con estas relaciones para las series de estándares. Una regresión lineal de los datos produce buenos ajustes de los conjuntos de datos. Los datos del % en peso de comonomero pueden convertirse en ramificación de cadena corta en 1000 carbono total (SCB/1000C).

Mw es el peso molecular promedio en peso. $\log Mw$ es el logaritmo del peso molecular promedio en peso. $w_{\log Mw}$ es la fracción en peso de la porción en $\log Mw$ específico. $S_{\log Mw}$ es ramificación de cadena corta por 1000 carbonos de la porción en $\log Mw$ específico. $SCB_{\log Mw}$ en (SCB/1000C) se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$SCB_{\log Mw 4 \sim 5} = \int_{4,0}^{5,0} S_{\log Mw} \cdot w_{\log Mw} \cdot d \log Mw / \int_{4,0}^{5,0} w_{\log Mw} \cdot d \log Mw$$

Orientación biaxial

La orientación biaxial se realiza
 5 secuencialmente en dos cámaras de estiramiento diferentes a temperaturas predeterminadas. Las muestras de lámina se cortan en un tamaño de 10 x 10 cm a lo largo de las direcciones MD y TD y se cargan en el marco de estiramiento, con cinco sujetadores ubicados en cada uno
 10 de los cuatro lados. Los sujetadores se accionan neumáticamente para sujetar los bordes de muestra, y después el marco de estiramiento se transporta a la primera cámara. La orientación en dirección de la máquina (MDO) se realiza en la primera cámara. Inmediatamente
 15 después, la muestra orientada en dirección de máquina se envía a la segunda cámara para la orientación de la dirección transversal (TDO). En la etapa de MDO, el lienzo de muestra primero se calienta con aire caliente con convección forzada a la temperatura deseada (T_{MDO}) durante
 20 180 segundos, después se estira 5 veces en dirección de máquina con 500 %/s de velocidad de estiramiento. En la etapa de TDO, la muestra se calienta haciendo circular aire en la segunda cámara a la temperatura deseada (T_{TDO}) durante 30 segundos, antes de la orientación de 8 veces en

dirección transversal con 250 %/s de velocidad de estiramiento. A continuación, la muestra de película estirada se descargó del marco de estiramiento, se envejeció químicamente durante al menos una semana antes
5 de probar las propiedades de película como se describe a continuación en esta sección.

La T_{MDO} adecuada para la exploración de orientación TDO se identifica mediante el análisis del comportamiento de orientación de película en diversas T_{MDO}
10 con un intervalo de 2 °C con una T_{TDO} fija alrededor de 2 °C más alta que el T_m de DSC de la capa central respectiva. La T_{MDO} adecuada se define como la temperatura de MDO más baja en la que se puede lograr estiramiento secuencial estable. Por ejemplo, el cribado de una
15 estructura con capa central que tiene un T_m de DSC de alrededor de 131 °C se realiza mediante biorientación secuencial en diversas T_{MDO} con una T_{TDO} fija a 133 °C. La T_{MDO} más baja que puede suministrar una biorientación secuencial estable es la T_{MDO} adecuada para explorar la
20 ventana de orientación TDO.

Turbidez

La turbidez se midió de acuerdo con ASTM D1003 a través de un Haze-gard de BYK Gardner.

Claridad

La claridad se mide de acuerdo con ASTM D1746.

Módulo de tracción

5 El módulo de tensión (que incluye módulo de la dirección de la máquina (MD) y la dirección transversal (TD)) se mide de acuerdo con el módulo secante al 2 % en ASTM D882.

Algunas modalidades de la invención se
10 describirán en detalle a continuación en los siguientes ejemplos.

Ejemplos

15 Materiales para los Ejemplos y Ejemplos comparativos

Los materiales usados para formar películas de los ejemplos y los ejemplos comparativos se enumeran a continuación.

El “primer componente a base de polietileno” es
20 un polietileno de alta densidad de acuerdo con las modalidades descritas en la presente que tiene un índice de fusión (I_2) de 1,1 g/10 min y una densidad de 0,9668 g/cm³ y se usa en la capa central de los ejemplos. A continuación, se proporciona un método para elaborar el
25 primer componente a base de polietileno.

El “segundo componente a base de polietileno” es INNATE™ TF80, un polietileno lineal de baja densidad de The Dow Chemical Company que tiene un índice de fusión (I_2) de 1,7 g/10 min y una densidad de 0,927 g/cm³ y se
5 usa en la capa central de los ejemplos.

El “tercer componente a base de polietileno” es CONTINUUM™ DMDE-6620 NT 7, un polietileno de alta densidad de The Dow Chemical Company, que tiene un índice de fusión (I_2) de 0,3 g/10 min y una densidad de 0,960 g/cm³ y se usa
10 en la capa central de algunos ejemplos.

Exceed XP 6026 (“XP6026”) es un polietileno lineal de baja densidad de Exxon Mobil, con un índice de fusión (I_2) de 0,2 g/10 min y una densidad de 0,916 g/cm³ y se usa en el centro de ejemplos comparativos.

15 Evole SP 3022 (“SP3022”) es un polietileno lineal de baja densidad de Mitsui Chemical, que tiene un índice de fusión (I_2) de 1,7 g/10 min y una densidad de 0,926 g/cm³ y se usa en la capa central de ejemplos comparativos.

20 CONTINUUM™ DMDC-1270 NT 7 (“DMDC-1270”) es un polietileno de alta densidad de The Dow Chemical Company que tiene un índice de fusión (I_2) de 2,5 g/10 min y una densidad de 0,955 g/cm³ y se usa en la capa central de ejemplos comparativos.

Exxon HTA 108 (“HTA-108”) es un polietileno de alta densidad de Exxon Mobil, que tiene un índice de fusión (I_2) de 0,7 g/10 min y una densidad de 0,961 g/cm³ y se usa en capas centrales de ejemplos comparativos.

5 Las capas superficiales de los ejemplos y los ejemplos comparativos se fabrican a partir de un copolímero aleatorio de propileno Sanren F800E suministrado por Sinopec, con un T_m de DSC a 142,6 °C.

10 Método para fabricar la primera composición a base de polietileno

La primera composición a base de polietileno 1 que se usa en los Ejemplos se preparó de acuerdo con el siguiente proceso y con base en las condiciones de
15 reacción informadas en la Tabla 1.

Todas las materias primas (monómero de etileno) y el solvente del proceso (un solvente isoparafínico de alta pureza con rango de ebullición limitado, Isopar-E) se purificaron con tamices moleculares antes de la
20 introducción en el entorno de la reacción. El hidrógeno se suministró presurizado como un grado de alta pureza y no se purificó adicionalmente. La corriente de alimentación de monómero del reactor se presurizó por medio de un compresor mecánico por encima de la presión de reacción. La
25 alimentación del solvente se presurizó a través de una bomba por encima de la presión de reacción. Los componentes

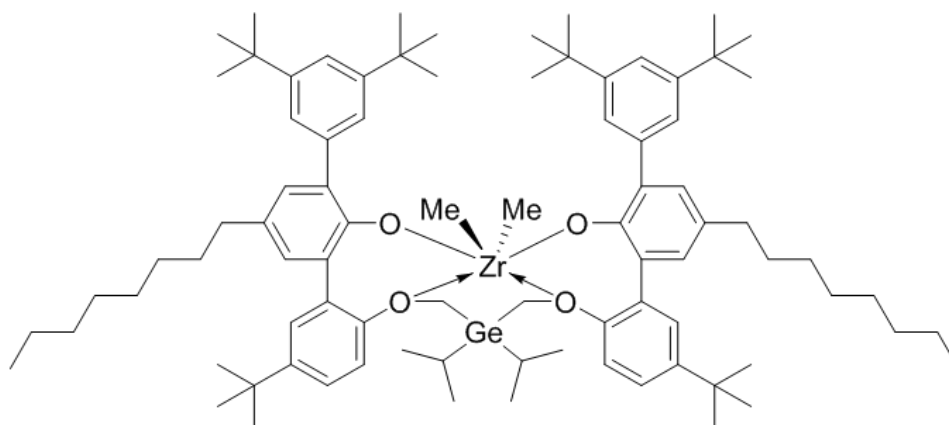
individuales del catalizador se diluyeron manualmente en lotes a concentraciones de componentes específicas con un solvente purificado y por encima de la presión de reacción. Todos los flujos de alimentación de la reacción se midieron
5 con medidores de flujo de masa y se controlaron independientemente con sistemas de control de válvula automatizados por computador.

Los reactores de polimerización en solución continua consistían en dos reactores de bucle lleno de
10 líquido, no adiabático, isotérmico, de circulación que imitan reactores de tanque de agitación continua (CSTR) con eliminación de calor. Fue posible el control independiente de todas las nuevas alimentaciones de solventes, monómeros, hidrógenos y componentes
15 catalizadores a cada reactor. Las corrientes de nueva alimentación total a cada reactor (solvente, monómero e hidrógeno) se controlaron por temperatura al hacer pasar la corriente de alimentación a través de un intercambiador de calor. La nueva alimentación total a
20 cada reactor de polimerización se inyectó en el reactor en dos ubicaciones por reactor con volúmenes de reactor a grandes rasgos iguales entre cada ubicación de inyección. Típicamente, la nueva alimentación al primer reactor se controló al recibir cada inyector la mitad del flujo de
25 masa de la nueva alimentación total. Típicamente, la nueva alimentación al segundo reactor en serie se

controló para mantener la mitad del flujo de masa de etileno total cerca de cada inyector, y, dado que el etileno sin reaccionar del primer reactor ingresó al segundo reactor adyacente a la nueva alimentación de menor presión, este inyector generalmente tenía menos de la mitad del flujo de masa de nueva alimentación total al segundo reactor.

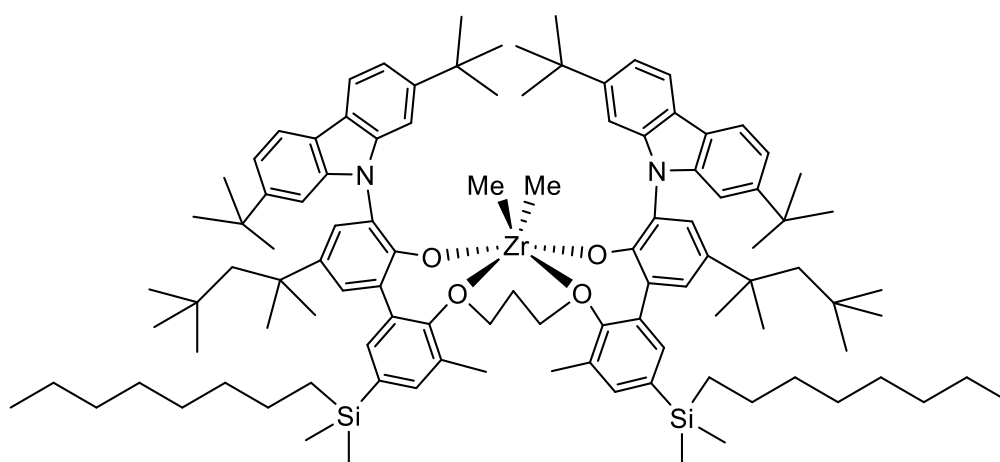
Los componentes catalizadores/cocatalizadores para cada reactor se inyectaron en el reactor de polimerización a través de agujas de inyección especialmente diseñadas. Cada componente catalizador/cocatalizador se inyectó por separado en la misma ubicación relativa en el reactor sin tiempo de contacto antes del reactor. El componente catalizador primario se controló por computador para mantener la conversión individual de monómero en el reactor en el objetivo especificado. Los componentes cocatalizadores se alimentaron basado en las relaciones molares especificadas calculadas con respecto al componente catalizador primario.

El catalizador usado en el primer reactor fue circonio, $[[2,2'''-[[bis[1-metiletil)germilen]bis(metilenoxi-\kappa O)]bis[3'',5,5'''-tris(1,1-dimetiletil)-5'-octil[1,1':3',1''-terfenil]-2'-olato-\kappa O]](2-)]dimetil-$, que tenía la fórmula química $C_{86}H_{128}F_2GeO_4Zr$ y la siguiente estructura (“catalizador 1”):



El catalizador usado en el segundo reactor fue circonio, $[[2,2''''-[1,3\text{-propandiilbis(oxi-}\kappa\text{O)}]\text{bis}[3-[2,7\text{-}$
 5 $\text{bis(1,1-dimetiletil)-9H-carbazol-9-il}]]-5'-$
 $(\text{dimetiloctilsilil})-3'\text{-metil-5-(1,1,3,3-}$
 $\text{tetrametilbutil)[1,1]-bifenil]-2-olato-}\kappa\text{O}]](2-)]\text{dimetilo},$
 que tenía la fórmula química $\text{C}_{107}\text{H}_{154}\text{N}_2\text{O}_4\text{Si}_2\text{Zr}$ y la siguiente
 estructura (“catalizador 2”):

10



Inmediatamente después de cada lugar de inyección de alimentación del reactor, las corrientes de alimentación

se mezclaron con el contenido del reactor de polimerización en circulación con elementos de mezcla estática. El contenido de cada reactor se hizo circular continuamente a través de intercambiadores de calor responsables de
5 eliminar gran parte del calor de reacción y con la temperatura del lado del refrigerante responsable de mantener un entorno de reacción isotérmica a la temperatura especificada. Una bomba proporcionó circulación alrededor de cada bucle del reactor.

10 El efluente del primer reactor de polimerización (que contenía solvente, monómero, hidrógeno, componentes catalizadores y polímero disuelto) salió del primer circuito del reactor y pasó a través de una válvula de control (responsable de controlar la presión del primer
15 reactor en un objetivo especificado) y se inyectó en el segundo reactor de polimerización de diseño similar. El efluente final del segundo reactor de polimerización entró en una zona donde se desactivó con la adición de, y la reacción con, un reactivo adecuado (agua). En esta misma
20 ubicación de salida del reactor, se agregaron otros aditivos para la estabilización del polímero. Esta corriente de efluente final pasó a través de otro conjunto de elementos de mezcla estáticos para facilitar la desactivación del catalizador y la dispersión de los
25 aditivos.

Después de la desactivación del catalizador y la adición del aditivo, el efluente del reactor ingresó en un sistema de desvolatilización donde el polímero se eliminó de la corriente no polimérica. La masa polimérica fundida aislada se peletizó y recolectó. La corriente no polimérica pasó a través de diversas piezas de equipo que separaron la mayor parte del etileno que se eliminó del sistema. La mayor parte del solvente se recicló de vuelta al reactor después de pasar a través de un sistema de purificación. Una pequeña cantidad de solvente se purgó del proceso. El primer componente a base de polietileno se estabilizó con cantidades menores (ppm) de estabilizadores.

Las condiciones de polimerización para el primer polímero a base de etileno se informaron en la Tabla 1. Como se observa en la Tabla 1, el cocatalizador bis(alquilo de sebo hidrogenado)metilo, tetrakis(pentafluorofenil)borato(1-) amina y Cocat. 2 (metil aluminoxano modificado (MMAO)) se usaron cada uno como un cocatalizador para catalizador 1 y catalizador 2.

Tabla 1

		<u>Primer componente a base de PE</u>
Relación de flujo de masa de solvente/etileno de alimentación del primer reactor	g/g	6,3
Relación de flujo de masa de hidrógeno/etileno de alimentación del primer reactor	g/g	1,5E-04

Temperatura del primer reactor	°C	155
Presión del primer reactor	barg	50
Conversión de etileno del primer reactor	%	69,4
Tipo de catalizador del primer reactor	Tipo	Catalizador 1
Tipo de cocatalizador 1 del primer reactor	Tipo	Cocatalizador 1
Tipo de cocatalizador 2 del primer reactor	Tipo	Cocatalizador 2
Relación molar de cocatalizador 1 con respecto a catalizador del primer reactor (relación de B con respecto a Zr)	Relación	1,5
Relación molar de cocatalizador 2 con respecto a catalizador del primer reactor (relación de Al con respecto a Zr)	Relación	12,5
Relación de flujo de masa de solvente/etileno de alimentación del segundo reactor	g/g	2,6
Relación de flujo de masa de hidrógeno/etileno de alimentación del segundo reactor	g/g	9,2E-04
Temperatura del segundo reactor	°C	205
Presión del segundo reactor	barg	50
Conversión de etileno del segundo reactor	%	91,1
Tipo de catalizador del segundo reactor	Tipo	Catalizador 2
Tipo de cocatalizador 1 del segundo reactor	Tipo	Cocatalizador 1
Tipo de cocatalizador 2 del segundo reactor	Tipo	Cocatalizador 2
Relación molar del cocatalizador 1 con respecto al catalizador del segundo reactor (relación de B con respecto a Zr)	mol/mol	1,8
Relación molar del cocatalizador 2 con respecto al catalizador del segundo reactor (relación de Al con respecto a Zr)	mol/mol	22,9

Formación de película multicapa

Se llevó a cabo una mezcla fundida para preparar compuestos de capa central mediante la siguiente formulación enumerada en la Tabla 1. Los compuestos de capa central se fabricaron en una extrusora de doble tornillo Coperion ZSK40. La velocidad del tornillo fue de 250 rpm y la velocidad de alimentación se controló a 50 kg/h. La temperatura de las diferentes zonas se enumeró en la Tabla 2. Todos los materiales se

alimentaron en el puerto de alimentación principal. Se usó vacío en la zona 11 para eliminar los volátiles. Se utilizó una peletización bajo agua para fabricar gránulos. Los pelets de compuestos de capa central se usaron después para las caracterizaciones y se fundieron en láminas.

Tabla 1 - Formulación del compuesto de las capas centrales

ID central	Formulación
Core-1	66 % en peso del primer componente a base de polietileno + 34 % en peso del segundo componente a base de polietileno
Core-2	35 % en peso del primer componente a base de polietileno + 35 % en peso del segundo componente a base de polietileno + 30 % en peso del tercer componente a base de polietileno
Core-3	80 % en peso de HTA-108 + 20 % en peso de SP3022
Core-4	85 % en peso de DMDC-1270 + 15 % en peso de XP6026
Core-5	100 % en peso de segundo componente a base de polietileno

El segundo componente a base de polietileno es un PE de estado de la técnica usado para la orientación biaxial, y se usó en las formulaciones de Core-1 y Core-2 para la capacidad de orientación; el primer componente a base de polietileno es un HDPE usado para una aplicación de alta rigidez, que cuando se mezcla con el segundo componente a base de polietileno proporciona formulaciones de Core-1 y Core-2 con una alta densidad y distribución de cadena corta; el tercer componente a base de polietileno es un HDPE muy bajo de MI, que proporciona una formulación de Core-2 con mayor peso molecular; HTA-108 es un HDPE general y SP3022 es un PE comparativo para

la orientación biaxial que se describió en la patente
 núm. WO 2019156733 y se combinó para elaborar la
 formulación de Core-3: DMDC-1270 es un HDPE alto de MI,
 que permite que la formulación de Core-4 tenga un nivel
 5 promedio de ramificación de cadena corta menor en la
 porción entre el log(Mw) en 4,0~5,0, y XP6026 es un LLDPE
 de MI bajo que proporcionó la formulación de Core-4 con
 una densidad deseada.

Tabla 2 Configuraciones de temperatura de mezcla por fusión

10

Zona	Temperatura (°C)
1	Fresca
2	180
3	200
4	200
5	200
6	200
7	200
8	200
9	200
10	200
11	200
12	200
Adaptador	210
Troquel	210

Las características de las formulaciones de capa
 central se analizaron siguiendo los métodos de prueba
 introducidos en la sección anterior y se enumeraron en la
 15 Tabla 3.

Tabla 3 Características de compuestos de capa central

	Core-1	Core-2	Core-3	Core-4	Core-5
MI (g/10 min)	1,3	0,9	0,9	1,5	1,7
Densidad (g/cm ³)	0,950	0,947	0,948	0,944	0,927
SCB _{logMw4~5} (SCB/1000C)	5,9	5,8	3,2	3,0	10,9
Tm de DSC (°C)	131,1	131,7	131,3	129,9	124,4

Se elaboraron seis láminas coextruidas de 3
5 capas diferentes en una línea de lámina multicapa fundida a escala de laboratorio suministrada por POTOP siguiendo un proceso de lámina de fundido regular con ~200 °C de temperatura de fusión. Excepto por CE-5, que era una estructura monocapa, el resto de las láminas compartía el
10 mismo componente cutáneo y un espesor total similar (~700 µm), pero tenía diferentes componentes de la capa central y relaciones de capas. La información de la estructura detallada se enumera en la Tabla 4, donde “E” denota un ejemplo de acuerdo con las modalidades, y “CE”
15 denota un ejemplo comparativo. La relación de capa está en porcentaje de espesor.

Tabla 4 Ejemplos de estructura multicapa

	Relación de capas	Capa superficial	Capa central
E-1	6 %/88 %/6 %	F800E	Core-1
E-2	6 %/88 %/6 %	F800E	Core-2
CE-1	6 %/88 %/6 %	F800E	Core-3
CE-2	6 %/88 %/6 %	F800E	Core-4
CE-3	6 %/88 %/6 %	F800E	Core-5

CE-4	20 %/60 %/20 %	F800E	Core-1
CE-5	Monocapa	Core-1	Core-1

Orientación biaxial de las películas multicapa

Después, el rendimiento de orientación biaxial de cada lámina multicapa coextruida se evaluó en un estirador de laboratorio Karo IV suministrado por Brueckner, siguiendo el proceso descrito en la sección anterior. La T_{MDO} adecuada como se definió mediante el protocolo anterior se encontró a 129 °C para E-1, E-2, CE-1 y CE-2. Para CE-3, la T_{MDO} adecuada se halló como 125 °C. A pesar de compartir una misma capa central con E-1, la orientación de la estructura CE-4 no fue un éxito a la mejor temperatura MDO para E-1 (129 °C). CE-4 MDO se hizo funcionar a 131 °C y se combinó con una temperatura de TDO mayor para lograr una orientación biaxial secuencial exitosa. Dada la diferencia de relación de capa de CE-4, la evaluación de rendimiento de orientación se llevó a cabo a una temperatura MDO de 131 °C, ya que es la temperatura MDO más baja en la que se puede obtener una orientación exitosa. Se llevó a cabo MDO de CE-5 a la T_{MDO} adecuada de E-1, ya que compartían el mismo componente de capa central. La ventana de T_{TDO} detallada a la mejor T_{MDO} se resumió en la Tabla 5. En la Tabla 5, se probaron tres intentos de orientación repetidos en cada combinación de temperatura MDO/TDO para asegurarse de que el rendimiento de orientación sea estable. Una

orientación exitosa se definió por buenos tramos (sin rotura de película o deslizamiento de los sujetadores) en los tres intentos. La falla se clasifica una vez que se produce un mal estiramiento (película que se rompe o se desliza de los sujetadores).

Tabla 5 Rendimiento de orientación biaxial

T_{TDO} (°C)	120	124	127	130	133	136	140	144	Ventana de operación
E-1 (T _{MDO} a 129 °C)	F	F	F	S	S	S	F	N	~6 °C
E-2 (T _{MDO} a 129 °C)	F	F	F	S	S	S	S	S	>14 °C
CE-1 (T _{MDO} a 129 °C)	F	F	F	F	S	F	F	N	~1 °C
CE-2 (T _{MDO} a 129 °C)	F	F	F	S	S	F	F	N	~3 °C
CE-3 (T _{MDO} a 125 °C)	F	F	S	S	F	N	N	N	~3 °C
CE-4 (T _{MDO} a 131 °C)	N	N	N	F	N	F	S	S	>4 °C
CE-5 (T _{MDO} a 129 °C)	N	F	F	F	F	N	N	N	Sin ventana

F: falla, al menos un intento de orientación falló

S: éxito, todos los intentos de orientación fueron exitosos

10 N: la prueba de orientación no se llevó a cabo

En la prueba de orientación biaxial, E-1 y E-2 demostraron una ventana de operación estable significativamente más amplia en comparación con CE-1, CE-2, CE-3 y CE-5.

Típicamente, la película orientada a una temperatura más baja en su ventana de orientación tiene una mejor óptica y una mayor rigidez. En consecuencia, se seleccionaron muestras de película cercanas a la baja

limitación de la ventana de orientación para llevar a cabo la prueba óptica y de módulo siguiendo los métodos descritos anteriormente. Los resultados se resumieron en la Tabla 6. Dado que CE-5 no puede orientarse exitosamente en ninguna condición, no hay datos de película disponibles.

Tabla 6 Sumario de la propiedad de películas orientadas biaxialmente

	Claridad promedio (%)	Turbidez promedio (%)	Módulo de MD promedio (MPa)	Módulo de TD promedio (MPa)
E-1 (T_{MDO} a 129 °C, T_{TDO} a 130 y 133 °C)	47,3	3,2	1187,1	2075,8
E-2 (T_{MDO} a 129 °C, T_{TDO} a 130 y 133 °C)	60,2	3,2	1221,1	2009,4
CE-1 (T_{MDO} a 129 °C, T_{TDO} a 133 °C)	27,0	3,1	1150,5	1677,2
CE-2 (T_{MDO} a 129 °C, T_{TDO} a 130 y 133 °C)	22,6	7,3	1243,4	1333,8
CE-3 (T_{MDO} a 125 °C, T_{TDO} a 127 y 130 °C)	4,3	6,5	401,9	597,8
CE-4 (T_{MDO} a 131 °C, T_{TDO} a 140 y 144 °C)	51,5	9,8	821,1	1283,1

10

Se descubrió que E-1 y E-2 suministraron la mejor combinación de las propiedades ópticas deseadas (alta claridad y baja opacidad) y alta rigidez (módulo alto). CE-1 demostró buena opacidad y una rigidez bastante buena, pero claridad deficiente. La totalidad de la claridad, opacidad y módulo de TD de CE-2 fueron inferiores a E-1 y E-2. CE-3 suministró tanto una propiedad óptica deficiente como una menor rigidez en

comparación con E-1 y E-1. La opacidad y rigidez de CE-4 son inferiores y desfavorecidas en comparación con E-1 y E-2.