

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 545 821**

51 Int. Cl.:

**B65B 21/24** (2006.01)

**B65B 11/58** (2006.01)

**B65B 53/02** (2006.01)

**B65D 71/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.04.2012 E 12164652 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.07.2015 EP 2653391**

54 Título: **Un proceso para envolver mediante agrupación por retracción una pluralidad de contenedores individuales**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**16.09.2015**

73 Titular/es:

**BOREALIS AG (100.0%)  
Wagramerstrasse 17-19  
1220 Vienna, AT**

72 Inventor/es:

**NIEDERSUESS, PETER y  
AARNIO, MINNA**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 545 821 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Un proceso para envolver mediante agrupación por retracción una pluralidad de contenedores individuales

5 Esta invención se refiere a un proceso de agrupación por retracción, en particular, un proceso de agrupación por retracción que emplea una película de polietileno de baja densidad lineal multimodal que ha sido estirada uniaxialmente en la dirección de la máquina. En particular, el proceso implica el uso de una película orientada uniaxialmente como anteriormente y una cinta de agrupación formada a partir de una película orientada uniaxialmente para envolver mediante agrupación por retracción un objeto. La invención también proporciona un  
10 objeto envuelto por retracción utilizando el proceso de la invención.

Antecedentes de la invención

15 Las películas de agrupación por retracciones son películas que se envuelven alrededor de un objeto a envasar y se retraen para mantener juntas las unidades dentro del objeto. El uso más común de estas películas es en el embalaje de varios contenedores, tales como botellas o latas, que pueden contener productos alimenticios, bebidas, etc. La película retráctil de agrupación se envuelve alrededor de un número de los contenedores, tal vez un paquete de 6 bebidas o un paquete de 24 latas de alimentos, soportadas en una base de cartón y se retrae alrededor de los contenedores. El experto está familiarizado con esta área de películas en rápida expansión.

20 Por ejemplo, el documento EP-1268280 describe un método de agrupación de botellas, que comprende las etapas de: acoplamiento de al menos dos contenedores mediante un elemento de interconexión que tiene una porción deformable con calor para formar un conjunto unitario, acoplamiento de al menos dos conjuntos unitarios mediante una cubierta de material sensible al calor, en el que dichos conjuntos unitarios definen un paquete en cooperación  
25 con la cubierta; y hacer que dicha cubierta se adhiera a los conjuntos unitarios mediante la exposición de la cubierta a un flujo de calor. Este método se caracteriza por que comprende además la etapa de proteger la porción deformable por calor contra el flujo de calor, por ejemplo, mojándolo.

30 El proceso de envoltura implica normalmente un horno de retracción o túnel de retracción en el que se calienta brevemente la película y el objeto cubierto por la película para hacer que se produzca la envoltura de agrupación por retracción. La película de plástico luego se colapsa alrededor de los múltiples contenedores y mantiene las unidades en posición.

35 Las películas que se utilizan como películas de agrupación por retracciones, obviamente, deben poseer ciertas propiedades para hacerlas comercialmente interesantes. Algunas de las principales características que se requieren para aplicaciones de película en este segmento del mercado es una buena retracción. Las películas deben poseer excelente resistencia después de la retracción, a menudo referida como la resistencia a la retención de la carga. Esta propiedad requiere que las películas sean rígidas.

40 Las películas deben resistir la punción y no deben ser adherentes. El consumidor no quiere que el producto envasado se adhiera a la película. Las películas de agrupación por retracciones se cortan durante el proceso de envoltura, de manera que la capacidad para ser cortadas es importante.

45 Las propiedades de sellado son también importantes. Durante el proceso de envoltura, los dos lados de la película se pasan alrededor del objeto que se está envolviendo y se ponen en contacto, típicamente por debajo del producto que se envuelve. Estos dos bordes de la película deben sellarse y la resistencia del sellado tiene que ser alta. Todo el conjunto empaquetado se traslada a menudo simplemente sujetando la película de envasado. Si la resistencia del sellado es débil, la película puede fallar durante esta operación. La resistencia del sellado debe idealmente ser lo suficientemente fuerte como para soportar el peso del objeto empaquetado. Cuando el objeto es un paquete de 24  
50 latas, por ejemplo, el peso puede ser significativo.

Finalmente, el propietario de la marca de los productos que se envasan idealmente quiere que sus productos sean claramente visibles a través del embalaje. Las propiedades ópticas son importantes, tales como baja turbidez y alto brillo que resultan en un aspecto brillante de impresión.

55 El polietileno de baja densidad (LDPE) domina actualmente el segmento de mercado de las películas de agrupación por su buen comportamiento retráctil, especialmente en la dirección transversal (TD). Se sabe, sin embargo, que el LLDPE multimodal presenta ventajas significativas sobre el LDPE cuando se mezcla con otros componentes de polietileno de baja densidad lineal y de polietileno de alta densidad. Esta mezcla ofrece el más alto rendimiento en  
60 todos los parámetros retráctiles claves para películas de agrupación por retracciones.

Por lo tanto, las soluciones de películas de agrupación por retracciones actuales son películas de polietileno soplado que están hechas de LDPE y LLDPE y/o HDPE. El LDPE es necesario para dar una alta tasa de retracción y el componente de LLDPE/HDPE proporciona una combinación de rigidez, dureza y fuerza de empaquetado (también conocida como fuerza de retracción en frío).

Una consideración importante en este mercado en rápida expansión son los costes. La reducción del calibre de la película, es decir, utilizar películas más delgadas, ofrece una manera obvia de ahorrar costes, dado que las películas más delgadas significan menos película por unidad de envasado. Las películas de calibre reducido solo pueden ser utilizadas, sin embargo, cuando se mantienen las otras propiedades de la película como se describió anteriormente.

5 Las propiedades mecánicas, en particular, necesitan mantenerse.

La presente invención se dirige a nuevas películas de agrupación por retracciones que pueden proporcionar estas propiedades básicas, pero preferiblemente de calibre reducido. Hoy en día hay películas sopladas de base de polietileno para aplicaciones de agrupación por retracción en uso con un espesor de aproximadamente 38 a 45  $\mu\text{m}$ .

10 Los presentes inventores buscaron películas que tienen un espesor (antes de la retracción) de menos de 38  $\mu\text{m}$ . Idealmente, los presentes inventores intentaron reducir el calibre de las películas a aproximadamente 28 a 32  $\mu\text{m}$ .

15 Una ruta posible para películas de calibre reducido podría ser añadir polietileno de alta densidad (HDPE). La alta rigidez del HDPE proporciona a la película contraída la fuerza de empaquetado necesaria, pero hace que sea necesario el uso de una temperatura más alta en el túnel de retracción para efectuar la retracción. Por otra parte, la resistencia mecánica de la película es pobre y la película se rompe bajo tensión (por ejemplo, cuando el paquete se levanta o se mueve). Esta solución no es, por lo tanto, favorable.

20 Sorprendentemente, los inventores han encontrado que el uso de películas de LLDPE multimodal orientadas uniaxialmente ofrece una posible solución al presente problema. Cuando se utiliza una película estirada monoaxial de base LLDPE multimodal es posible lograr una película fina que proporciona alta resistencia mecánica y alta fuerza de empaquetado y, al mismo tiempo una tasa muy alta de retracción/fuerza de retracción a una temperatura significativamente más baja en comparación con la película soplada no orientada.

25 Es una característica clave de esta invención que la temperatura requerida para efectuar la retracción sea mucho más baja que la que se usa convencionalmente en un túnel de retracción de película de agrupación. Las temperaturas más bajas significan menores costes y el producto que se envasa no está expuesto a tan altas temperaturas. Esto minimiza el riesgo de degradación del producto.

30 Sin embargo, el uso de películas orientadas uniaxiales (dirección de la máquina) y el uso de bajas temperaturas durante el proceso de agrupación por retracción están limitados por la dirección transversal retráctil de estas películas. Si no hay suficiente dirección transversal de retracción entonces la fuerza de empaquetado de la película puede ser demasiado baja en la dirección transversal. Los productos envasados que utilizan una película de este tipo, podrían por lo tanto hallar la forma de soltarse durante el transporte.

35 Por consiguiente, los inventores proponen el uso de una cinta de agrupación o tira de agrupación que sea también una película orientada uniaxialmente en la dirección de la máquina, idealmente de la misma composición que la película retráctil. Esta cinta se puede pasar alrededor del objeto que está siendo envuelto de tal manera que cuando se somete al calor, la cinta de agrupación se contrae en su dirección de la máquina alrededor del objeto. La cinta está orientada de tal manera que su retracción proporciona una fuerza de empaquetado en la dirección transversal de la película retráctil de agrupación principal. La cinta necesaria, simplemente se puede cortar a partir de la película retráctil de agrupación principal. La cinta también podría formar un asa para transportar las mercancías.

40 Se apreciará que en cualquier proceso de envoltura retráctil de agrupación dos extremos del objeto que está siendo envuelto permanecen abiertos. Esto proporciona una fuente potencial de debilidad en el objeto envuelto de agrupación por retracción. Un beneficio adicional del uso de una cinta de agrupación es que esta cinta va a cubrir al menos parcialmente el extremo abierto lo que proporciona fuerza adicional al paquete y, posiblemente, una especie de asa.

45 De esta manera, un objeto puede ser envuelto por retracción utilizando una película orientada en la dirección de la máquina potencialmente de calibre reducido (MDO) a una temperatura más baja que las películas de agrupación por retracciones convencionales y altas fuerzas de empaquetado. Esto es ventajoso en términos de coste y debido al hecho de que los materiales empaquetados no son sometidos a dicha alta temperatura.

50 Sumario de la invención

Vista desde un aspecto, la invención proporciona un procedimiento para envolver un objeto mediante agrupación por retracción que comprende una pluralidad de contenedores individuales, preferiblemente una pluralidad de contenedores sustancialmente idénticos, que comprende:

- 60
- (i) obtener una cinta de agrupación que es una película orientada de forma uniaxial en la dirección de la máquina (MD) y envolver dicha cinta alrededor de dicho objeto;
  - (ii) sellador los extremos de la cinta de agrupación ahora envuelta (es decir, para formar un bucle);
  - (iii) obtener una película retráctil de agrupación que comprende un polietileno lineal de baja densidad multimodal (LLDPE), siendo dicha película una película estirada que está orientada uniaxialmente en la dirección de la máquina (MD) en una relación de estirado de al menos 1:3;
- 65

(iv) envolver dicha película alrededor de dicho objeto de la etapa (ii) de tal manera que cuando dicha cinta de agrupación se contrae en su dirección de la máquina ante la aplicación de calor, dicha dirección representa sustancialmente la dirección transversal de la película retráctil, siendo esta dirección perpendicular a la retracción de la película retráctil;

5 (v) calentar dicho objeto envuelto de la etapa (iv) de tal manera que la cinta se contrae en su dirección de la máquina y la película retráctil se contrae en su dirección de la máquina.

10 Se apreciará que la película retráctil de agrupación será proporcionada en una bobina. El proceso de la invención puede implicar, por lo tanto, las etapas de dispensación de película a partir de dicha bobina y el corte de la película en una longitud apropiada para envolver alrededor de dicho objeto.

Visto desde otro aspecto, la invención proporciona un objeto que comprende una pluralidad de contenedores de productos individuales envueltos por retracción mediante el proceso como se ha definido anteriormente.

15 En una realización, el proceso para envolver por retracción un objeto implica la etapa de obtención de la cinta de agrupación por el corte de la cinta de agrupación de la película retráctil.

#### Definiciones

20 El término LLDPE significa polietileno lineal de baja densidad en el presente documento.

25 El término cuando se expone a una temperatura de 170°C o menos se refiere a la temperatura del ambiente alrededor de la película, tal como la temperatura del horno en el que se coloca la película o la temperatura de un baño de aceite en el que se coloca la película. Se apreciará que si la película está presente en un horno durante un corto período de tiempo, la propia película puede no calentarse a la temperatura del horno. Para facilidad de medición sin embargo, cuando se expone a una temperatura de 170°C o menos se refiere a esa temperatura del horno, y así sucesivamente, en lugar de la temperatura de la película real.

30 El término "un objeto que comprende una pluralidad de contenedores de productos individuales" significa que el objeto que se envuelve en sí está formado a partir de una pluralidad de contenedores preferiblemente idénticos tales como latas, botellas, latas, tarros, dispensadores de líquido de plástico (por ejemplo, gel de ducha, champú, y contenedores de jabón) y así sucesivamente. El número de tales contenedores que componen el objeto podría variar, por ejemplo, de 4 a 64 contenedores. El experto en la materia estará familiarizado con objetos que pueden ser envueltos, tal como un pack de 6 bebidas, paquete de 24 latas de alimentos y así sucesivamente.

35 El producto aquí no es un producto formado a partir de un gran número de pequeñas unidades idénticas, tales como arroz, dulces o pasta, sino que se basa en una serie de contenedores que contienen un producto deseado.

40 A menudo, los múltiples contenedores pueden ser transportados en una bandeja, tal como una bandeja de cartón. En ese caso, la parte de la bandeja forma parte del objeto que está siendo envuelto.

45 Los contenedores estarán normalmente dispuestos en un patrón regular, tal como un cuadrado o un rectángulo. Los contenedores pueden tener cualquier sección transversal tal como circular (como botellas y latas), ovalada, cuadrada, rectangular o irregular. La sección transversal más pequeña de cualquier contenedor es preferiblemente al menos 2 cm. La sección transversal máxima es preferiblemente 30 cm. Los contenedores no suelen estar apilados antes de envolver. Preferiblemente estarán en una sola capa, por tanto, de contenedores a ser envueltos.

50 Las películas de la invención están orientadas uniaxialmente en la dirección de la máquina. Ellas no se estiran en la dirección transversal. Las películas de la invención no están, por tanto, orientadas biaxialmente.

#### Descripción detallada de la invención

55 La película retráctil de agrupación de la invención debe comprender al menos un LLDPE multimodal. Se apreciará que en cualquier polietileno de la invención el etileno forma la principal unidad de monómero presente, tal como al menos 80% en peso de los residuos de monómero presente.

60 Se prefiere que el LLDPE multimodal forme el polímero más abundante presente dentro de la película como un todo, es decir, que tenga el porcentaje en peso más grande. Idealmente, al menos 50% en peso de la película retráctil está formado de un LLDPE multimodal.

El LLDPE de uso en esta invención es multimodal. El término "multimodal" significa multimodal con respecto a la distribución del peso molecular y, por tanto, incluye también polímeros bimodales.

65 Por lo general, una composición LLDPE, que comprende al menos dos fracciones de polietileno, que han sido producidos bajo diferentes condiciones de polimerización que resultan en diferentes pesos moleculares (promedio en peso) y distribuciones de peso molecular para las fracciones, se conoce como "multimodal". El prefijo "multi" se

refiere al número de diferentes fracciones poliméricas presentes en el polímero. Así, por ejemplo, el término polímero multimodal incluye los llamados "polímeros bimodales" que consisten en dos fracciones. La forma de la curva de distribución de peso molecular, es decir, la apariencia de la gráfica de la fracción en peso de polímero como una función de su peso molecular, de un polímero multimodal, por ejemplo, LLDPE, mostrará dos o más máximos o al menos estar claramente ampliados en comparación con las curvas para las fracciones individuales.

Idealmente, la curva de distribución de peso molecular para polímeros multimodales de la invención mostrará dos distinciones máximas.

Por ejemplo, si un polímero se produce en un proceso de múltiples etapas secuenciales, utilizando reactores acoplados en serie y utilizando diferentes condiciones en cada reactor, las fracciones de polímero producidas en los diferentes reactores tendrán cada una su propia distribución de peso molecular y peso molecular medio ponderado. Cuando se registra la curva de distribución de peso molecular de un polímero tal, las curvas individuales de estas fracciones se superponen en la curva de distribución de peso molecular para el producto de polímero resultante total, generalmente produciendo una curva con dos o más máximos distintos.

En cualquier LLDPE multimodal, no es por definición un componente de menor peso molecular (LMW) y un componente de mayor peso molecular (HMW). El componente de LMW tiene un peso molecular más bajo que el componente de mayor peso molecular. Esta diferencia es preferentemente de al menos 5.000. Preferiblemente, en un LLDPE multimodal de uso en esta invención al menos uno de los componentes de LMW y de HMW es un copolímero de etileno. Más preferiblemente, al menos el componente de HMW es un copolímero de etileno. Más preferiblemente, también el componente de peso molecular inferior (LMW) puede ser un copolímero de etileno. Alternativamente, si uno de los componentes es un homopolímero, entonces el LMW es preferiblemente el homopolímero.

Alternativamente, el LLDPE multimodal puede comprender otros componentes de polímero, por ejemplo hasta 10% en peso de un prepolímero de polietileno bien conocido (obtenible a partir de una etapa de prepolimerización como es bien conocido en la técnica). En caso de tal prepolímero, el componente prepolímero está comprendido en uno de los componentes de LMW y de HMW, preferiblemente el componente de LMW como se definió anteriormente.

El término "copolímero de etileno" se utiliza en este contexto para abarcar polímeros que comprenden unidades de repetición derivadas de etileno y al menos otro monómero de alfa olefina C<sub>4-12</sub>. Los copolímeros preferidos son binarios y comprenden un único comonómero o son terpolímeros y comprenden dos o tres comonómeros. En cualquier componente de HMW copolímero, preferiblemente al menos 0,25 % molar, preferiblemente al menos 0,5 % molar, por ejemplo, por lo menos 1-mol %, tal como hasta 10 % molar, de unidades repetidas derivadas del comonómero. El etileno forma preferiblemente la mayoría del componente de HMW.

La composición LLDPE multimodal preferida se define más adelante.

Por consiguiente, la composición de LLDPE multimodal puede tener una densidad de no más de 940 kg/m<sup>3</sup>, por ejemplo, 905-940 kg/m<sup>3</sup>. La densidad es preferiblemente 915 kg/m<sup>3</sup> o más. Idealmente, el LLDPE multimodal tiene preferiblemente una densidad de 915 a 935 kg/m<sup>3</sup>.

El caudal de masa fundida, MFR<sub>2</sub> del LLDPE multimodal está preferiblemente en el intervalo de 0,01 a 20 g/10 min, por ejemplo, 0,05 a 10 g/10 min, preferiblemente de 0,1 a 6,0 g/10 min. El MFR<sub>2</sub> es muy preferiblemente en el intervalo de 0,10 a 5 g/10 min.

El MFR<sub>21</sub> del LLDPE multimodal puede estar en el intervalo de 5 a 500, preferiblemente de 10 a 200 g/10 min.

El Mw del LLDPE multimodal, puede estar en el rango de 100.000 a 300.000, preferiblemente 150.000 a 270.000. El Mw/Mn del LLDPE multimodal puede estar en el intervalo de 10 a 30, preferiblemente 10 a 25.

El LLDPE multimodal, puede formarse a partir de etileno junto con al menos un comonómero de alfa-olefina C<sub>4-12</sub>, por ejemplo, 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno. Preferiblemente, el LLDPE multimodal, es un copolímero binario, es decir el polímero contiene etileno y un comonómero, o un terpolímero, es decir el polímero contiene etileno y dos o tres comonómeros. Preferiblemente, el LLDPE multimodal, comprende un copolímero de etileno hexeno, un copolímero de etileno octeno o un copolímero de etileno buteno. La cantidad de comonómero presente en el LLDPE multimodal, es preferiblemente 0,5 a 12% molar, por ejemplo, 2 a 10 % molar relativo a etileno, especialmente 4 a 8% molar.

Como se indicó anteriormente un LLDPE multimodal comprende al menos un componente de LMW y un componente de HMW.

El componente de LMW de LLDPE tiene preferiblemente un MFR<sub>2</sub> de al menos 50, preferiblemente de 50 a 3000 g/10 min, más preferiblemente al menos 100 g/10 min. El peso molecular del componente de bajo peso molecular debe oscilar preferiblemente de 20.000 a 50.000, por ejemplo, 25.000 a 40.000.

La densidad del componente de menor peso molecular puede variar desde 930 hasta 980 kg/m<sup>3</sup>, por ejemplo, 940-970 kg/m<sup>3</sup>, más preferiblemente de 945 a 955 kg/m<sup>3</sup> en el caso de copolímero y 940 a 975 kg/m<sup>3</sup>, especialmente 960 a 972 kg/m<sup>3</sup> en el caso de homopolímero.

5 El componente de menor peso molecular se forma preferiblemente de 30 a 70 % en peso, por ejemplo, 40 a 60 % en peso del LLDPE multimodal con el componente de mayor peso molecular formando 70 a 30 % en peso, por ejemplo, 40 a 60 % en peso.

10 El componente de mayor peso molecular tiene un MFR<sub>2</sub> menor y una densidad menor que el componente de menor peso molecular.

15 El componente de mayor peso molecular tiene preferiblemente un MFR<sub>2</sub> de menos de 1 g/10 min, preferiblemente menos de 0,5 g/10 min, especialmente menos de 0,2 g/10 min, y una densidad de menos de 915 kg/m<sup>3</sup>, por ejemplo, menos de 910 kg/m<sup>3</sup>, preferiblemente menos de 905 kg/m<sup>3</sup>. El Mw del componente de mayor peso molecular puede variar de 100.000 a 1.000.000, preferiblemente de 250.000 a 500.000.

#### Preparación del polímero

20 El LLDPE multimodal puede ser cualquier composición de polímero convencional, por ejemplo disponible en el comercio. Alternativamente, las composiciones de polímeros adecuadas pueden producirse de una manera conocida según o análogamente a procesos de polimerización convencionales descritos en la literatura de la química de polímeros.

25 El LLDPE unimodal, se prepara preferiblemente usando una sola etapa de polimerización, por ejemplo, en suspensión o polimerización en fase gaseosa, preferiblemente una polimerización en suspensión en el tanque de suspensión o, más preferiblemente, en reactor de bucle en una manera bien conocida en la técnica. Como ejemplo, un LLDPE unimodal se puede producir por ejemplo, en un proceso de polimerización de bucle de una sola etapa de acuerdo con los principios dados más adelante para la polimerización de la fracción de bajo peso molecular en un reactor de bucle de un proceso de múltiples etapas, naturalmente con la excepción de que las condiciones del proceso (por ejemplo, alimentación de hidrógeno y de comonomero) se ajustan para proporcionar la propiedades del polímero unimodal final.

35 Los polímeros multimodales (por ejemplo, bimodales) se pueden hacer mediante la mezcla mecánica de dos o más, componentes de polímero preparados por separado o, preferiblemente, mediante la mezcla in situ en un proceso de polimerización de múltiples etapas durante el proceso de preparación de los componentes de polímero. Tanto la mezcla mecánica e in situ son bien conocidas en el campo.

40 En consecuencia, los LLDPE multimodales preferidos, se preparan mezclando in situ en una polimerización de varias etapas, es decir, dos o más etapas, o por el uso de dos o más catalizadores de polimerización diferentes, incluyendo catalizadores de sitio múltiples o dobles, en una polimerización en una etapa.

45 Preferiblemente, el LLDPE multimodal se produce mediante la polimerización de al menos dos etapas usando el mismo catalizador, por ejemplo un catalizador de sitio único o un Ziegler-Natta. Así, por ejemplo, dos reactores de suspensión o dos reactores de fase gaseosa, o cualquiera de sus combinaciones, en cualquier orden, pueden ser empleados. Preferiblemente, sin embargo, el polímero multimodal, por ejemplo el LLDPE, se realiza mediante una polimerización en suspensión en un reactor de bucle seguida por una polimerización en fase gaseosa en un reactor de fase gaseosa.

50 Un sistema de reactor de bucle - reactor de fase gaseosa es comercializado por Borealis como un sistema reactor BORSTAR. Cualquier polímero multimodal, por ejemplo, el LLDPE, presente se forma así preferiblemente en un proceso de dos etapas que comprende una primera polimerización de bucle en suspensión seguida por polimerización en fase gaseosa.

55 Las condiciones usadas en un proceso de este tipo son bien conocidas. Para reactores de suspensión, la temperatura de reacción estará generalmente en el intervalo de 60 a 110°C (por ejemplo, 85-110°C), la presión del reactor estará generalmente en el intervalo de 5 a 80 bar (por ejemplo 50-65 bar), y el tiempo de residencia estará generalmente en el intervalo de 0,3 a 5 horas (por ejemplo, 0,5 a 2 horas). El diluyente usado será generalmente un hidrocarburo alifático que tiene un punto de ebullición en el intervalo de -70 a +100°C. En tales reactores, la polimerización puede efectuarse, si se desea en condiciones supercríticas. La polimerización en suspensión también puede llevarse a cabo en masa en donde se forma el medio de reacción a partir del monómero que se polimeriza.

60 Para reactores en fase gaseosa, la temperatura de reacción usada estará generalmente en el intervalo de 60 a 115°C (por ejemplo, 70 a 110°C), la presión del reactor estará generalmente en el intervalo de 10 a 25 bar, y el tiempo de residencia generalmente será 1 a 8 horas. El gas usado será comúnmente un gas no reactivo tal como nitrógeno o hidrocarburos de bajo punto de ebullición tales como propano junto con el monómero (por ejemplo etileno).

Preferiblemente, la fracción de polímero de peso molecular más bajo se produce en un reactor de bucle de funcionamiento continuo donde el etileno se polimeriza en presencia de un catalizador de polimerización como se indicó anteriormente y un agente de transferencia de cadena tal como hidrógeno. El diluyente es típicamente un hidrocarburo alifático inerte, preferiblemente isobutano o propano.

5 El componente de mayor peso molecular puede entonces formarse en un reactor de fase gaseosa usando el mismo catalizador.

10 Cuando el componente de mayor peso molecular se hace en una segunda polimerización de múltiples etapas no es posible medir directamente sus propiedades. Sin embargo, el experto en la materia es capaz de determinar la densidad, el  $MFR_2$ , etc. del componente de mayor peso molecular utilizando ecuaciones de Kim McAuley. Así, tanto la densidad y el  $MFR_2$  se puede encontrar utilizando K.K. McAuley y J.F. McGregor: "On-line Inference of Polymer Properties in an Industrial Polyethylene Reactor", AIChE Journal, junio de 1991, vol. 37, No. 6, páginas 825-835.

15 La densidad se calcula a partir de la ecuación 37 de McAuley, donde se conocen densidad final y la densidad después del primer reactor.

20 El  $MFR_2$  se calcula a partir de la ecuación 25 de McAuley, donde se calculan el  $MFR_2$  definitivo y el  $MFR_2$  después del primer reactor. El uso de estas ecuaciones para calcular las propiedades del polímero en polímeros multimodales es común.

25 El LLDPE multimodal puede hacerse usando cualquier catalizador convencional, tal como un catalizador de cromo de sitio único, incluyendo metalocenos y no metalocenos bien conocidos en el campo, o catalizadores de Ziegler Natta como también son conocidos en la técnica. La elección preferida es cualquier catalizador de Ziegler Natta convencional. Tal LLDPE se llama un znLLDPE en el presente documento.

30 En el caso de znLLDPE, la composición de polímero de polietileno está fabricado utilizando catálisis con Ziegler Natta. Los catalizadores preferidos de Ziegler Natta comprenden un componente de metal de transición y un activador. El componente de metal de transición comprende un metal del Grupo 4 o 5 del Sistema Periódico (IUPAC) como un metal activo. Además, puede contener otros metales o elementos, como elementos de los Grupos 2, 13 y 17. Preferiblemente, el componente de metal de transición es un sólido. Más preferiblemente, está soportado sobre un material de soporte, tal como un soporte de óxido inorgánico o haluro de magnesio. Se dan ejemplos de tales catalizadores, entre otros en los documentos WO 95/35323, WO 01/55230, WO 2004/000933, EP 810235 y WO 99/51646.

35 En una realización muy preferible de la invención, la composición de polietileno se produce usando un catalizador de Ziegler Natta que se describe en el documento WO 2004/000933 o en el documento EP-A-0688794.

40 Cocatalizadores convencionales, soportes/portadores, donadores de electrones, etc. pueden ser utilizados.

#### 40 Películas

45 Las películas de la invención pueden ser películas de múltiples capas o películas monocapa. En su realización más simple, la presente invención cubre una película retráctil de agrupación que es una película monocapa que comprende un LLDPE multimodal como se describe en el presente documento como el componente principal. La película monocapa puede simplemente consistir esencialmente en el LLDPE multimodal. Cualquier película también puede contener una mezcla de LLDPE multimodales de la invención.

50 El término consiste se utiliza esencialmente en este contexto para indicar que la única poliolefina presente es el LLDPE multimodal. Sin embargo, la película puede contener aditivos de polímeros estándar como se describe a continuación, posiblemente añadidos a través de una mezcla madre. Los niveles de estos aditivos son bajos, típicamente por debajo de 3 % en peso.

55 La película monocapa se puede formar por extrusión del polímero necesario para formar la película. Películas monocapa también pueden ser producidas por coextrusión del mismo material en capas separadas. Tales capas se vuelven esencialmente indistinguibles después de la extrusión. Se apreciará que las películas de la invención pueden comprender una mezcla de dos o más LLDPE multimodales diferentes.

60 Se prefiere, sin embargo, si el LLDPE multimodal se mezcla con otros componentes con el fin de formar las películas de la invención. Idealmente, por lo tanto, las películas de la invención son películas monocapa en las que el LLDPE multimodal de la invención forma el componente principal o son películas multicapa que comprenden LLDPE multimodal como el componente principal. Esto podría estar presente en una capa de una película de múltiples capas o en más de una capa de una película multicapa.

65 Además del LLDPE multimodal, las películas de la invención pueden contener un LDPE (polietileno de baja densidad) o un LLDPE unimodal especialmente uno hecho utilizando catálisis de tipo metaloceno. Las películas

también pueden contener un polietileno de muy baja densidad, es decir, un copolímero de etileno con alfa olefina C<sub>3-12</sub> que tiene una densidad de 900 kg/m<sup>3</sup> o menos. Estos polímeros se producen preferentemente metaloceno. Los polietilenos de muy baja densidad preferidos tienen una densidad de 850 a 900 kg/m<sup>3</sup>, tal como 860 a 895 kg/m<sup>3</sup>. Ellos pueden tener un MFR<sub>2</sub> de 0,4 a 3 g/10 min.

5 Se prefiere que las películas de la invención estén libres de cualquier polietileno de alta densidad, es decir, un homopolímero o copolímero de polietileno con una alfa olefina de C<sub>3-12</sub> que tiene una densidad de más de 940 kg/m<sup>3</sup>.

También se prefiere si las películas de la invención están libres de cualquier polímeros de etileno (met)acrilato.

10 En una realización preferida adicional, las películas de la invención están libres de LDPE. Se cree que la presencia de LDPE en las películas de la invención podría impartir un estiramiento pobre y propiedades mecánicas pobres a la película. Por otra parte, el LDPE no ayuda a las propiedades de retracción de la película.

15 Las películas de la invención también pueden estar libres del polietileno de muy baja densidad que se definió anteriormente.

Se prefiere especialmente, por tanto, si las películas de la invención están libres de HDPE, LDPE y acrilatos. Por lo tanto, las películas consisten preferiblemente esencialmente en LLDPE multimodal, un LLDPE unimodal opcional y un componente de polietileno de densidad muy baja opcional.

20 Los LLDPE unimodales son LLDPE que tienen un único pico en la curva de GPC y que por lo tanto se producen en una única etapa de polimerización. Los LLDPE unimodales se producen preferiblemente de metaloceno, es decir, que se sintetizan usando catálisis de metaloceno. Esto da rasgos característicos al polímero, tales como estrecho Mw/Mn, distribución de comonómeros uniforme (observable bajo TREF) y así sucesivamente. Estos polímeros se denominan mLLDPE unimodal en el presente documento.

25 Como se usa en este documento, el polímero LLDPE unimodal es un copolímero de etileno que tiene una densidad de 940 kg/m<sup>3</sup> o menos. Los LLDPE unimodales preferidos pueden tener una densidad de 905 a 940 kg/m<sup>3</sup>, más preferiblemente de 910 a 937 kg/m<sup>3</sup>, por ejemplo, 935 kg/m<sup>3</sup> o por debajo. En una realización preferible incluso densidades de 925 kg/m<sup>3</sup> o por debajo son altamente factibles.

35 El LLDPE unimodal se forma a partir de etileno junto con al menos un comonómero de alfa olefina C<sub>4-12</sub>, por ejemplo, 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno. Preferiblemente, el LLDPE unimodal es un copolímero binario, es decir el polímero contiene etileno y un comonómero, o un terpolímero, es decir el polímero contiene etileno y dos o tres, preferiblemente dos, comonómeros. Preferiblemente, el LLDPE unimodal comprende un copolímero de etileno hexeno, copolímero de octeno de etileno, copolímero de buteno de etileno o un terpolímero de etileno con comonómeros 1-buteno y 1-hexeno. La cantidad de comonómero presente en el LLDPE unimodal es preferiblemente 0,5 a 12 % molar, por ejemplo, 2 a 10 % molar, especialmente 4 a 8 % molar.

40 El MFR<sub>2</sub> de LLDPE de unimodal está preferiblemente en el 0,01 o más, preferiblemente de 0,1 a 20 g/10 min, por ejemplo, 0,2 a 10, preferiblemente de 0,5 a 6,0, por ejemplo, 0,7 a 4,0 g/10 min.

45 El LLDPE unimodal tiene preferiblemente un peso molecular promedio en peso (Mw) de 100.000-250.000, por ejemplo, de 110.000-160.000.

Los polímeros de LLDPE unimodales poseen preferiblemente una estrecha distribución de peso molecular. El valor Mw/Mn es preferiblemente de 2 a 8, por ejemplo, 2,2 a 4.

50 Los LLDPE unimodales son productos comerciales bien conocidos.

En especial, la invención, por lo tanto cubre una película retráctil de agrupación que comprende LLDPE multimodal y un LLDPE unimodal.

55 Se prefiere que las películas de la invención sean de varias capas. Las películas de múltiples capas se forman preferiblemente a partir de al menos tres capas, tales como 3 capas, 5 capas o 6 capas. Las películas comprenden preferiblemente por lo tanto, al menos las capas A, B y C.

60 Se prefiere si dos o más de las capas en las películas de la invención comprenden un LLDPE multimodal como se definió anteriormente. Se prefiere especialmente si al menos la capa (A) y la capa (B) de la película comprenden un LLDPE multimodal.

65 La capa (A) de la película es preferiblemente una capa externa. Está implicada preferiblemente en el sellado de la película (a sí mismo). Dicha capa (A) comprende preferiblemente al menos un LLDPE multimodal, en particular un LLDPE multimodal Ziegler Natta. Idealmente, esta capa es una mezcla de LLDPE multimodal con un LLDPE unimodal en particular un mLLDPE. Estos LLDPE de sitio individual imparten un excelente comportamiento de

sellado para las películas. La capa (A) también puede ser una mezcla del componente LLDPE multimodal y un polietileno de muy baja densidad como se describe aquí.

Dicha capa (B) comprende preferentemente, por ejemplo consiste en un LLDPE multimodal.

Dicha capa (C) comprende, preferiblemente, la misma estructura que la capa (A). Las películas preferidas de la invención son por lo tanto películas de tipo ABA.

Capas de película

El término "consiste esencialmente en" utilizado a continuación en relación a los materiales de la capa de la película está destinado a excluir solamente la presencia de otros componentes poliolefinicos, preferiblemente otros polímeros. Así dicho término no excluye la presencia de aditivos, por ejemplo, aditivos de película convencionales, es decir, cada capa puede contener independientemente aditivos de película convencionales tales como antioxidantes, estabilizadores UV, eliminadores de ácidos, agentes de nucleación, agentes antibloqueo, agentes de deslizamiento, etc., así como agente de procesamiento de polímeros (PPA) y así sucesivamente.

Las películas de la invención comprenden preferiblemente capas (A) y (B) a continuación, en especial capas (A), (B) y (C) a continuación.

Capa (A)

Por consiguiente, en una primera forma de realización preferida (i) de la invención, dicha capa (A) comprende una mezcla de un LLDPE multimodal y LLDPE unimodal o polietileno de muy baja densidad. En esta realización (i) una capa (A) comprende preferiblemente 40-75 % en peso de LLDPE multimodal, más preferentemente 40 a 70 % de LLDPE multimodal. La capa (A) de la realización (i) comprende preferiblemente 25-60 % en peso de LLDPE unimodal o polietileno de muy baja densidad, más preferiblemente 30-60 % en peso. El uso de un 50/50 % en peso de división de LLDPE multimodal y unimodal o polietileno de muy baja densidad se prefiere especialmente aquí. La capa (A) consiste preferiblemente esencialmente en estos componentes.

Capa (B)

La capa (B) comprende preferiblemente al menos 50 % en peso, preferiblemente al menos 60 % en peso, más preferiblemente al menos 70 % en peso de un LLDPE multimodal. En algunas realizaciones se prefiere incluso alrededor del 80 % en peso o más de LLDPE multimodal. El LLDPE multimodal es preferiblemente un znLLDPE multimodal. Preferiblemente, dicha capa (B) consiste en un polímero(s) LLDPE multimodal. Por lo tanto, puede comprender una mezcla de dos LLDPE multimodales o de un solo LLDPE multimodal.

Capa (C)

Dicha capa (C) puede tener una composición de polímero como se describe en relación a la capa (A) anterior. Preferiblemente las capas (A) y (C) son idénticas en una estructura de película tipo ABA.

La distribución de espesor de la película (%) de una película de capa ABC es preferiblemente 20 a 40 %/20-60 %/20-40 % del espesor total de la película (100%).

En una realización preferida adicional, las películas de la invención comprenden al menos cinco/seis capas, preferentemente en el orden siguiente:

- (i) una primera capa exterior (A),
- (ii) una segunda capa exterior (B),
- (iii) una primera capa interior (C),
- (iv) una segunda capa interior (C),
- (v) una tercera capa exterior (B) y
- (vi) una cuarta capa exterior (A)

Esta película se forma preferiblemente de dos películas de tipo ABC idénticas y se puede argumentar que las capas C centrales se unen para convertirse en una (y por lo tanto, una construcción de 5 capas). Para una estructura de película ABCCBA el espesor de las capas puede ajustarse a 7,5 a 27,5 %/15-35 %/5-25 %/15-35%/7,5- 27,5 %, en el que el espesor total de la película es 100% y la cantidad de capa de núcleo es la suma de dos capas (C).

En una estructura ABCCBA, se prefiere que las capas (C) no sean las mismas que las capas (A). En particular, las capas (C) pueden comprender un polietileno de muy baja densidad como se ha definido anteriormente.

Cada capa A, B o C puede tener independiente una composición tal como se ha definido anteriormente. Idealmente, la película ABCCBA se forma a partir de dos películas ABC idénticas laminadas juntas a través de sus capas (C).

## Preparación de la Película

Las películas retráctiles son producidas por extrusión a través de una boquilla anular con una diferencia de presión aplicada para soplar el cilindro extrudido en una película y conseguir la orientación deseada dentro de la película, es decir, para construir un estrés en la película enfriada. El tratamiento de calor resulta en la relajación de la tensión y, como resultado, la retracción. La mayor parte de la retracción se produce mientras que la película está más caliente (por lo general 120-130°C) durante el tratamiento térmico; sin embargo, la película continúa contrayéndose medida que se enfría. Estas se conocen como la fuerza de retracción en caliente y la fuerza de retracción en frío, respectivamente y para que un polímero funcione adecuadamente como material base para una película retráctil debe cumplir los diferentes requerimientos (en términos de resistencia a la fusión, la resistencia en frío y otras propiedades mecánicas) de la retracción en caliente, la retracción en frío y las etapas post-retracción.

Las películas retráctiles de la invención tienen una fuerza de retracción en frío particularmente beneficiosa. Las altas fuerzas de retracción en frío proporcionan excelentes propiedades de sujeción, es decir, sirven para estabilizar el producto envuelto por retracción. Además, la película contraída tiene propiedades mecánicas que se mejoran con respecto a las películas retráctiles convencionales, especialmente a temperaturas muy bajas. Como resultado, las películas retráctiles de la invención son especialmente adecuadas para su uso en productos de embalaje que estarán expuestos a bajas temperaturas durante el transporte o el almacenamiento.

Así, las películas de la invención presentan las siguientes propiedades ventajosas:

- una alta fuerza retráctil en frío, lo que lleva a una mejor retención por la película contraída de objetos empacados por ella;
- la mejora de las propiedades mecánicas de la película retráctil, permitiendo productos más exigentes (por ejemplo con bordes afilados) para ser envueltos por retracción y/o permitir que películas más delgadas sean utilizadas (y por lo tanto permitiendo que la cantidad de envoltura de polímero se reduzca); y
- una óptica brillante o transparente.

Para la formación de la película usando mezclas de polímeros, los diferentes componentes polímeros (por ejemplo, dentro de las capas (A), (B) y opcional (C)) son típicamente íntimamente mezclados antes de la extrusión y soplado de la película como es bien conocido en la técnica. Se prefiere especialmente mezclar a fondo los componentes, por ejemplo usando una extrusora de doble tornillo, preferiblemente una extrusora de contra-rotación antes de la extrusión y el soplado de las películas.

Las películas de la invención están orientadas uniaxialmente. Eso significa que se estira en una sola dirección, la dirección de la máquina.

La preparación de una película multicapa orientada uniaxialmente de la invención comprende al menos las etapas de formar una estructura de película en capas y estirar la película multicapa obtenida en una relación de estirado de al menos 1:3.

Típicamente las composiciones que proporcionan las capas de la película serán sopladas es decir, (co)extrudidas a una temperatura en el rango de 160°C a 240°C, y se enfriarán soplando gas (generalmente aire) a una temperatura de 10 a 50°C para proporcionar una altura de línea helada de 1 o 2 a 8 veces el diámetro de la matriz. La relación de soplado generalmente debe estar en el intervalo de 1,2 a 6, preferiblemente de 1,5 a 4.

La película obtenida se somete a una etapa de estiramiento posterior, en la que la película se estira en la dirección de la máquina. El estiramiento puede llevarse a cabo mediante cualquier técnica convencional usando cualquier dispositivo de estiramiento convencional que son bien conocidos para los expertos en la técnica.

Preferiblemente, para estructuras de película tipo ABCCBA, dicha película ventajosamente se puede preparar primero mediante la coextrusión de composiciones que forman las capas (B), (C) y (A) a través de una boquilla anular, soplando mediante extrusión por soplado en una película tubular para formar una burbuja. La burbuja formada después se colapsa por ejemplo, en rodillos de presión para formar dicha película en la que las capas (C) son contactadas interior/interior, es decir, ABC/CBA. Alternativamente, la burbuja coextrudida puede colapsarse y dividirse en dos películas. Las dos películas pueden entonces ser estiradas separadamente en una máquina de bobinado (2 x películas ABC).

El estiramiento se realiza preferiblemente a una temperatura en el rango de 70-90°C, por ejemplo, alrededor de 80°C. Cualquier tasa de estiramiento convencional puede ser utilizada, por ejemplo, 2 a 40 %/segundo.

La película se estira solo en la dirección de la máquina para ser uniaxial. El efecto de estirar en una sola dirección es orientar uniaxialmente la película.

La película se estira al menos 3 veces, preferiblemente de 3 a 10 veces, su longitud original en la dirección de la máquina. Esto se afirma en este documento como una relación de estirado de al menos 1:3, es decir, "1" representa

la longitud original de la película y "3" denota que ha sido estirada a 3 veces esa longitud original. Las películas preferidas de la invención se estiran en una relación de estirado de al menos 1:4, más preferiblemente entre 1:5 y 1:8, por ejemplo, entre 1:5 y 1:7. Un efecto de estirar (o extraer) es que el espesor de la película se reduce de manera similar. Así, una relación de extracción de al menos 1:3 preferiblemente también significa que el espesor de la película es al menos tres veces menor que el espesor original.

Técnicas de extrusión por soplado y estiramiento son bien conocidas en la técnica, por ejemplo, en el documento EP-A-299750.

Las etapas del proceso preparación de la película de la invención son conocidos y pueden realizarse en una línea de película de una manera conocida en la técnica. Tales líneas de película están disponibles comercialmente.

Las películas de la invención tienen típicamente un espesor de partida (u original) de 400  $\mu\text{m}$  o menos, preferiblemente 40 a 300  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de 50 a 250  $\mu\text{m}$  antes de la etapa de estiramiento.

Después del estiramiento, el espesor final de las películas orientadas uniaxialmente, de la invención es típicamente 50  $\mu\text{m}$  o menos, preferiblemente de 10 a 50  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de 15 a 40  $\mu\text{m}$ , aún más preferiblemente 20 a 38  $\mu\text{m}$ , por ejemplo, 25 a 38  $\mu\text{m}$ , especialmente de 28 a 32  $\mu\text{m}$ .

#### Propiedades de la película

Cuando se somete al calor, tal como en el túnel de retracción, se prefiere si las películas de la invención se retraen en la dirección de la máquina entre 40 y 85 %, tal como 50 a 80 %, tal como 60 a 75%. Esta relación de retracción representa la retracción total de la película, es decir, la que se produce durante el proceso de calentamiento en el túnel/horno y la retracción que se produce durante el proceso de enfriamiento.

Se prefiere que la película de la invención se reduzca en al menos un 50 % en la dirección de la máquina incluso cuando se expone al calor de 170°C o menos. Se prefiere que las películas de la invención se reduzcan por lo menos 50 % en la dirección de la máquina a temperaturas de entre 80 y 160°C, tal como 90 a 150°C.

La retracción en la dirección transversal puede ser de hasta el 10%. Idealmente la retracción en la dirección transversal es de hasta el 10%, especialmente en el rango de temperatura de 90 a 170°C.

Las películas de la invención tienen preferiblemente una alta rigidez antes del proceso de retracción. Una mayor rigidez permite que la película retráctil de agrupación se maneje fácilmente. La rigidez de la película antes de la retracción puede ser 700 a 1000 MPa.

El material puede tener mucha energía para resistir la penetración de objetos punzantes. Los valores de resistencia a la perforación pueden ser del orden de 22 J/mm antes de la retracción.

La fuerza de empaquetado o la fuerza de retracción en frío están preferiblemente por encima de 2 N en la dirección de la máquina.

Las películas de la invención tienen preferiblemente un valor de turbidez de menos de 20 antes de la retracción.

#### Cinta de agrupación

La invención requiere el uso de una cinta de agrupación. La cinta de agrupación es una tira relativamente delgada de película que se utiliza para envolver alrededor del objeto como se describe en el presente documento. La cinta será más delgada en anchura que la altura de los contenedores dentro del objeto que está siendo empaquetado. La cinta de agrupación puede ser cualquier película orientada uniaxialmente (orientada en la dirección de la máquina). Debe ser estirada por lo menos 3 veces su longitud durante el proceso de orientación. Más preferiblemente, la cinta de agrupación puede ser una película orientada uniaxialmente como se describe anteriormente para la película retráctil. Idealmente, por lo tanto, la cinta de agrupación es una película orientada uniaxialmente que comprende un LLDPE multimodal.

Idealmente, por supuesto, la cinta de agrupación se forma a partir de exactamente el mismo material que la película retráctil. Por ello, la cinta de agrupación es preferentemente simplemente una delgada tira de película cortada de la película de agrupación por retracción principal.

El espesor de la cinta de agrupación puede variar dependiendo del tamaño del objeto que está siendo empaquetado, pero generalmente es de las mismas dimensiones que la película retráctil. La cinta de agrupación de la invención tiene típicamente un espesor de partida (u original) de 400  $\mu\text{m}$  o menos, preferiblemente 40 a 300  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de 50 a 250  $\mu\text{m}$  antes de la etapa de estiramiento.

Después del estiramiento, el espesor final de las películas orientadas uniaxialmente de la invención es típicamente 50 µm o menos, preferiblemente de 10 a 50 µm, más preferiblemente de 15 a 40 µm, aún más preferiblemente 20 a 38 µm, por ejemplo, 25 a 38 µm, especialmente de 28 a 32 µm.

5 La anchura de la cinta de agrupación puede variar dependiendo del tamaño del objeto que se envasa. Anchos de 0,5 cm a 20 cm podrían ser apropiados, tales como de 1 a 18 cm, preferiblemente 2 a 16 cm, especialmente de 4 a 14 cm, por ejemplo, 6 a 12 cm. Las cintas de agrupación preferidas pueden ser de 10 a 70% de la altura de los contenedores en el objeto, tal como 20 a 60%.

10 Será evidente que la longitud de la cinta de agrupación debe ser suficiente para ser envuelta alrededor de la totalidad del objeto con un grado de solapamiento para permitir que los extremos de la cinta de agrupación sean sellados entre sí.

15 La tira de agrupación se sella preferiblemente antes de la aplicación de la película retráctil de agrupación. El sellado se puede efectuar utilizando barras de sellado.

#### Proceso de agrupación por retracción

20 El proceso de envoltura retráctil de agrupación es uno convencional y las etapas del proceso son bien conocidas por la persona experta. La película retráctil de agrupación de la invención se puede envolver alrededor de un objeto de una manera convencional. La película retráctil de agrupación se suministra normalmente en un rollo grande en su forma estirada. La película se dispensa desde el rollo, se corta y se coloca sobre el objeto a envolver. La película se puede cortar en longitudes apropiadas, ya que se dispensa desde el rollo.

25 En general, el objeto a ser envuelto mediante agrupación por retracción estará presente en una cinta transportadora u otros medios de transporte. El proceso de envoltura es un proceso continuo por lo que el transportador contendrá una pluralidad de objetos a ser envuelta con cada una siendo envuelta a su vez.

30 A medida que cada objeto se mueve a lo largo de la cinta transportadora, la película retráctil se mueve sobre la parte superior del objeto y luego se envuelve sobre ella, a dos de sus lados opuestos y por debajo de ella utilizando un equipo convencional. Por consiguiente, los extremos de la película se juntan y contactan debajo del objeto. Estos extremos forman un sello durante el proceso retráctil posterior o se pueden sellar usando barras de sellado como se describe más adelante.

35 Los otros dos lados del objeto permanecen abiertos pero la película utilizada será más ancha que el objeto de modo que habrá película sobresaliendo alrededor de los extremos abiertos del objeto. En el túnel de retracción, la película que sobresale se dobla para envolver los extremos abiertos aunque todavía hay un orificio en el centro de los extremos abiertos, como es bien conocido en la técnica.

40 Se apreciará que en el proceso de envoltura, dos lados del objeto están cubiertos y dos extremos del objeto permanecen abiertos. Se prefiere que el lado más corto de cualquier objeto permanezca abierto y el lado más largo cubierto. Por lo tanto, cuando el envasado de un objeto que comprende una disposición de 2 x 3 de los contenedores, los extremos abiertos se colocan en el lado de los dos contenedores con el lado que cubre a lo largo de la parte de los 3 contenedores. Obviamente, si el objeto es un cuadrado, entonces no hay lado más corto y no importa qué lado es cuál.

45 La dirección de la máquina en este ejemplo de tipo 2 x 3 es paralela al lado 2 del contenedor. Cuando la película se contrae se comprime los 2 contenedores en cada fila juntos. Hay menos fuerza de compresión de la agrupación de los contenedores a lo largo del eje 3 del contenedor.

50 En la presente invención, una cinta de agrupación también se usa para resolver este problema. Esta cinta podría ser suministrada por separado de la película retráctil de agrupación principal o puede ser parte de la película retráctil que es cortada para formar la cinta de agrupación.

55 Antes de que la película retráctil de agrupación principal se envuelva alrededor del objeto, la cinta de agrupación se envuelve alrededor del objeto. Es necesario envolver la cinta de agrupación de tal manera que cuando se contrae en su dirección de la máquina, proporciona una fuerza de empaquetado en la dirección transversal de la película retráctil de agrupación principal. Uno de los problemas con las películas de agrupación por retracción de esta invención es una falta de fuerza de empaquetado en la dirección transversal. Mediante el uso de una cinta de agrupación, se resuelve este problema.

60 Por lo tanto, una cinta de agrupación puede ser aplicada alrededor del objeto antes de que la película retráctil de agrupación de tal manera que está bajo la película retráctil de agrupación en el objeto final. Los dos extremos de la cinta de agrupación deben solaparse y permanecer en contacto para permitir la formación de un sello en la cinta de agrupación. El sello debe ser formado antes de aplicar la película retráctil de agrupación principal. El sellado se efectúa convencionalmente usando calor.

65

5 Cuando la cinta de agrupación se contrae, también se contrae preferiblemente en su mayoría en su dirección de la máquina. La cinta está orientada de tal que la retracción en la dirección de la máquina de la cinta de agrupación efectivamente proporciona fuerza de empaquetado en la dirección transversal de la película retráctil de agrupación principal. En nuestro ejemplo de los 2 x 3 contenedores, la cinta se puede envolver alrededor de los lados del objeto (en oposición a la base o la parte superior del objeto). Cuando se contrae, por lo tanto proporciona la compresión (fuerza de la agrupación) por el eje de 3 contenedores. Comprime juntos los tres contenedores en cada columna. La cinta de agrupación también cubrirá parcialmente el extremo abierto del objeto. Esto se ilustra generalmente en la figura 3. Por lo tanto, se prefiere si la cinta de agrupación se envuelve alrededor de los lados del objeto, es decir, horizontal en lugar de vertical.

15 Una vez que se han aplicado la cinta de agrupación y la película retráctil de agrupación, el objeto envuelto se calienta de alguna manera para permitir el proceso de agrupación por retracción. Idealmente, el objeto envuelto se pasa a través de un túnel de calor con el fin de contraer la película alrededor del objeto y para reducir el tamaño de la cinta de agrupación. Preferiblemente, este proceso también sella la película retráctil de agrupación a sí misma por debajo del objeto.

20 Los túneles de retracción actuales emplean típicamente temperaturas de 180 a 210°C. Esto expone por lo tanto el material que está siendo empaquetado a alta temperatura aunque sea por un corto período de tiempo. Se percibe sin embargo, que se requieren estas altas temperaturas para permitir las propiedades de agrupación por retracción necesarias y para efectuar un sellado de la película por debajo del objeto.

25 Es una ventaja importante de la utilización de películas retráctil de agrupación de la invención que se pueden lograr los niveles comercialmente pertinentes de retracción en la dirección de la máquina a temperaturas mucho más bajas. Dado que la cinta de agrupación es también una película orientada uniaxialmente idealmente de un LLDPE multimodal, también se contrae a baja temperatura.

30 La temperatura a la que las películas de agrupación por retracción de esta invención están expuestas puede ser de hasta 170°C, preferiblemente hasta 160°C, tal como 80 a 150°C. Idealmente, la temperatura está en el intervalo de 90 a 140°C.

35 Tenga en cuenta, por supuesto, que lo que importa aquí es la temperatura que experimenta la película. Con el fin de asegurarse de que la película experimenta una temperatura particular, puede ser que el túnel de retracción tenga que estar un poco más caliente que la temperatura. En términos de las temperaturas experimentadas por la película en sí, hemos observado propiedades retráctiles útiles cuando la temperatura real de la película es de 140°C o menos, tal como de 80 a 135°C, especialmente de 90 a 130°C.

40 Para las películas orientadas en la dirección de la máquina objetivo de esta invención, la temperatura del túnel podría reducirse a 130-170°C, por ejemplo, con el fin de asegurarse de que las películas de agrupación por retracción experimentan dentro del túnel las temperaturas mencionadas anteriormente.

45 Las bajas temperaturas de retracción, sin embargo podrían conducir a un mal sellado de la película en la película retráctil de agrupación. Por consiguiente, puede ser necesario utilizar barras de sellado para efectuar un sellado de los dos extremos de la película retráctil de la invención. Esto puede llevarse a cabo antes de que el objeto se exponga a las temperaturas de retracción.

El objeto puede pasar hasta 1 min en la zona calentada con el fin de asegurar que se produce la retracción de agrupación, tal como 20 a 30 segundos.

50 Como se puede parecer de la figura 3, la cinta de agrupación proporcionará generalmente la fuerza de empaquetado horizontal. La película de agrupación proporcionará generalmente la fuerza de empaquetado vertical.

#### Aplicaciones

55 Las películas de agrupación por retracción de la invención se utilizan preferentemente en el embalaje de productos para el hogar, alimentos, cuidado de la salud o bebidas, en particular los productos que se envasan en contenedores tales como botellas, latas, tubos y similares. Dondequiera que un producto es enviado en numerosos contenedores esencialmente idénticos, el uso de la película retráctil es útil para evitar daños a los productos y para mantener el producto seguro durante el transporte. Por tanto, la aplicación más común es en el mercado de transporte de bebidas.

Se apreciará que la película retráctil de agrupación también puede ser utilizada para envolver productos industriales tales como productos químicos y similares.

65 La invención se describirá ahora con referencia a los siguientes ejemplos no limitativos y a las figuras.

La figura 1 muestra las propiedades de retracción en la dirección de la máquina relativas de las películas de la invención con relación a una película de referencia no orientada a varias temperaturas diferentes.

La figura 2 muestra la fuerza retráctil en frío como una función de la tasa de retracción a diferentes temperaturas (100-200°C).

5 La figura 3 es una representación de un objeto envuelto mediante agrupación por retracción con una cinta de agrupación y la película como se reivindica en el presente documento.

#### Métodos de determinación

10 La densidad de los materiales se mide según la norma ISO 1183:1987 (E), método D, con isopropanol-agua como líquido de gradiente. La velocidad de enfriamiento de las placas cuando se cristalizaron las muestras fue de 15°C/min. El tiempo de acondicionamiento fue de 16 horas.

#### Índice de fluidez (MFR) o índice de fusión (MI)

15 El índice de fluidez (MFR) se determina según la norma ISO 1133 y se indica en g/10 min. El MFR es una indicación de la viscosidad de fusión del polímero. El MFR se determina a 190°C para PE y a 230°C para PP. La carga bajo la cual se determina la tasa de flujo de fusión generalmente se indica como un subíndice, por ejemplo MFR<sub>2</sub> se mide bajo 2,16 kg de carga, MFR<sub>5</sub> se mide en 5 kg de carga o MFR<sub>21</sub> se mide bajo 21,6 kg de carga.

20 Pesos moleculares, distribución del peso molecular, Mn, Mw, MWD

25 El peso molecular promedio en peso Mw y la distribución del peso molecular (MWD = Mw/Mn en donde Mn es el peso molecular medio numérico y Mw es el peso molecular promedio en peso) se mide por un método basado en la ISO 16014-4:2003. Un instrumento Waters 150CV plus, equipado con detector de índice de refracción y viscosímetro en línea se utilizó con 3 x columnas Styragel HT6E de Waters (estireno-divinilbenceno) y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 250 mg/L de 2,6- Di tert butil-4-metil-fenol) como disolvente a 140°C y con un caudal constante de 1 mL/min. 500 µl de solución de muestra se inyectaron por análisis. El conjunto de columnas se calibró utilizando calibración universal (de acuerdo con ISO 16014-2: 2003) con estándares 10 poliestireno estrecho MWD (PS) en el intervalo de 1,05 kg/mol a 11 600 kg/mol. Constantes de Mark Houwink se utilizaron para poliestireno y polietileno (K: 19 x 10<sup>-3</sup> dL/g y a: 0,655 para PS y K: 39 x 10<sup>-3</sup> dL/g y a: 0,725 para PE). Todas las muestras se prepararon disolviendo 0,5 a 3,5 mg de polímero en 4 mL (a 140°C) de TCB estabilizado (igual que la fase móvil) y manteniendo durante 2 horas a 14° C y durante otras 2 horas a 160°C con agitado ocasional previo al muestreo en el instrumento GPC.

35 Contenido de comonomero (% en peso y % mol) se determinó mediante el uso de <sup>13</sup>C-NMR. Los espectros de <sup>13</sup>C-NMR se registraron en un espectrómetro Bruker 400 MHz a 130°C a partir de muestras disueltas en 1,2,4-triclorobenceno/benceno-d<sub>6</sub> (90/10 w/w). La conversión entre % en peso y % molar se puede realizar con el cálculo.

40 La turbidez se mide según la norma ASTM D 1003.

45 Las fuerzas de retracción en frío se han medido según la norma ISO 14616:1997 en la dirección de la máquina (MD) de la siguiente manera. Muestras de 15 mm de ancho y 115 mm de longitud se cortan desde la muestra de película MD. Las muestras se montan firmemente en las mordazas de la celda de carga de tal manera que la distancia entre las mordazas es 100 mm y la fuerza real es cero. Las muestras se exponen entonces a aire caliente a la temperatura dada. Después de cerrar la cámara se alcanza la temperatura retráctil a la fuerza máxima. Esto se registra y representa la fuerza retráctil en caliente. Se retira la cámara de aire caliente después que la fuerza se ha reducido 15 a 30 % desde el máximo sin dejar de registrar la fuerza. La fuerza máxima se registra de nuevo y este segundo máximo representa la fuerza de retracción en frío.

50 Ejemplo 1

55 Dos películas estiradas uniaxialmente de 25 micras fueron producidas a partir de dos LLDPE multimodales diferentes. El Grado 1 era un polietileno de baja densidad lineal Ziegler Natta multimodal que tiene una densidad de 923 kg/m<sup>3</sup> y un MFR<sub>2</sub> de 0,4 g/10 min. El Grado 2 es un polietileno de baja densidad lineal Ziegler Natta multimodal que tiene una densidad de 931 kg/m<sup>3</sup> y un MFR<sub>2</sub> de 0,2 g/10 min.

60 Las películas de la invención se hicieron en una primera etapa en una línea de película soplada con un espesor de 150 µm, BUR 1:3 y brecha de troquel de 1,4 mm. La estructura de la película es una película monocapa que consta de Grado 1 o Grado 2 (IE1 o IE2 respectivamente).

65 La película se estira luego en una unidad MDO con una relación de estiramiento de 6 a una temperatura de ~ 110°C. Esto se hace desenrollando la película y alimentándola en la unidad MDO. En primer lugar los rodillos de calentamiento llevan a la película hasta una temperatura de ~ 110°C, a continuación, la película se estira entre los rodillos de estiramiento debido a una velocidad 6 veces mayor del segundo rodillo de estiramiento sobre el primero. En una etapa de enfriamiento y recocado se fija la orientación en la película.

## ES 2 545 821 T3

Esta película se comparó con una película monocapa no orientada de 30 micras formada a partir de una mezcla de znLLDPE multimodal (45 % en peso de densidad 931 kg/m<sup>3</sup> y MFR<sub>2</sub> 0,2 g/10 min)/HDPE (40 % en peso de densidad de 958 kg/m<sup>3</sup> y MFR<sub>2</sub> de 0,7 g/10 min) y/LDPE (15 % en peso de la densidad de 920 kg/m<sup>3</sup> y MFR<sub>2</sub> de 0,3 g/10 min).

Retracción en aceite:

La determinación comparativa retráctil se realizó en aceite de acuerdo con el método Borealis interno. Muestras de 50 mm x 50 mm se colocan en aceite (Polidimetilsiloxan) a una temperatura dada durante 10 segundos. Después de esto se extraen las muestras, y se acondicionan a temperatura ambiente durante 1 hora. Finalmente, se mide la retracción, es decir, el cambio en dimensión. Los resultados se presentan en la Tabla 1. Los valores de retracción se calculan como:

$$\text{Retracción} = (\text{Lo} - \text{Lm}) * 100 / \text{Lo}$$

lo que es la longitud original (es decir, 50 mm), y Lm es la longitud medida después de la exposición térmica.

Si el valor medido aumenta (por ejemplo, en la dirección TD), a continuación, la retracción es negativa.

Tabla 1

Temperatura de retracción (en aceite)	Parámetro	Unidad	Película no orientada	Película IE1.	Película IE2
80 ° C	Longitud Md Después	mm	50	46,3	45,5
80 ° C	Longitud Td Después	mm	50	50,2	50
80 ° C	Retracción Md	%	0	7,4	9
80 ° C	Retracción Td	%	0	-0,4	0
100 ° C	Longitud Md Después	mm	50	39,2	37
100 ° C	Longitud Td Después	mm	50	51,6	51,2
100 ° C	Retracción Md	%	0	21,6	26
100 ° C	Retracción Td	%	0	-3,2	-2,4
120 ° C	Longitud Md Después	mm	48,7	9,5	12,1
120 ° C	Longitud Td Después	mm	50	53,5	52,9
120 ° C	Retracción Md	%	2,6	81	75,8
120 ° C	Retracción Td	%	0	-7	-5,8
140 ° C	Longitud Md Después	mm	11,5	4	4
140 ° C	Longitud Td Después	mm	46,6	44,2	44
140 ° C	Retracción Md	%	77	92	92
140 ° C	Retracción Td	%	6,8	11,6	12

Ejemplo 2

Los datos mecánicos de las películas se presentan en la Tabla 2, junto con datos adicionales de relación de retracción. El cuadro 2 muestra los datos de retracción que producen las pruebas de fuerza de retracción. Debido a la conductividad térmica, la retracción es diferente que a la misma temperatura en aceite.

Tabla 2

Temperatura de retracción	Parámetro (siempre MD)	Unidad	Película no orientada	Película IE1	Película IE2
100 ° C	Fuerza de retracción en frío	N	nd	1,86	1,93
100 ° C	Relación de retracción	%	nd	15,11	18,73
120 ° C	Fuerza de retracción en frío	N	0,18	2,44	2,59
120 ° C	Relación de retracción	%	nd	47,78	44,63
150 ° C	Fuerza de retracción en frío	N	1,62	0,91	3,17
150 ° C	Relación de retracción	%	12,87	80,7	80,6
180 ° C	Fuerza de retracción en frío	N	2,09	nd	nd
180 ° C	Relación de retracción	%	71,2	87,43	90,3
200 ° C	Fuerza de retracción en frío	N	2,03	nd	nd
200 ° C	Relación de retracción	%	71,23	93,17	91,67
Nd no determinado					

El % de longitud y las relaciones de retracción de la película son más cortas después de la aplicación de calor.

Ejemplo 3

5 Un paquete de 24 latas de refrescos, llevado en una bandeja de cartón es envuelto mediante agrupación por retracción utilizando el proceso de la invención. Se ha cortado de una película retráctil (IE1) una tira de 5 cm de ancho de longitud suficiente para pasar alrededor del lado de la caja de refrescos. La cinta de agrupación se pasa alrededor de los lados de la caja de refrescos y los extremos solapados de la cinta son sellados con barras de sellado.

10 A partir de entonces, una película retráctil (IE1) se dispensa desde un rollo y se corta a una longitud apropiada. La película se coloca sobre la caja de refrescos con la cinta de agrupación sellada y se pasa por los lados más largos de la caja y debajo de la caja usando tecnología convencional. Un sello se forma debajo de la caja usando barras de sellado.

15 Todo el objeto se pasa dentro un túnel de retracción durante 30 segundos a una temperatura de 165°C. La película retráctil y la cinta de agrupación ambas se retraen en la dirección de la máquina de tal manera que esas direcciones son ortogonales.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Un proceso para envolver mediante agrupación por retracción un objeto que comprende una pluralidad de contenedores individuales, preferiblemente una pluralidad de contenedores sustancialmente idénticos, que comprende:
- 10 (i) obtener una cinta de agrupación que es una película orientada de forma uniaxial en la dirección de la máquina (MD) y envolver dicha cinta alrededor de dicho objeto;
- (ii) sellar los extremos de la cinta de agrupación ahora envuelta (es decir, para formar un bucle);
- 15 (iii) obtener una película retráctil que comprende un polietileno lineal de baja densidad multimodal (LLDPE), siendo dicha película una película estirada que está orientada uniaxialmente en la dirección de la máquina (MD) en una relación de estirado de al menos 1:3;
- (iv) envolver dicha película alrededor de dicho objeto de la etapa (ii) de tal manera que cuando dicha cinta de agrupación se contrae en su dirección de la máquina ante la aplicación de calor, que representa dirección sustancialmente la dirección transversal de la película retráctil, siendo esa dirección perpendicular a la retracción de la película retráctil;
- 20 (v) calentar dicho objeto envuelto de la etapa (iv) de tal manera que la cinta se contrae en su dirección de la máquina y la película retráctil se contrae en su dirección de la máquina.
2. Un proceso para envolver mediante agrupación por retracción un objeto como se reivindica en la reivindicación 1, en el que la etapa de obtención de la cinta de agrupación comprende el corte de la cinta de agrupación de la película retráctil.
- 25 3. Un proceso como el reivindicado en cualquier reivindicación anterior, en el que dicha película retráctil tiene un espesor de 15 a 40 micras.
4. Un proceso como el reivindicado en cualquier reivindicación anterior, en el que el objeto envuelto en la película se calienta a una temperatura de 170°C o menos.
- 30 5. Un proceso como el reivindicado en cualquier reivindicación anterior, en el que dicho polietileno multimodal se forma a partir de un homopolímero de peso molecular más bajo y un copolímero de peso molecular más alto.
6. Un proceso como el reivindicado en cualquier reivindicación anterior, en el que la película retráctil es una película monocapa.
- 35 7. Un proceso como el reivindicado en cualquier reivindicación anterior, en el que dicha película retráctil está libre de HDPE y LDPE.
8. Un proceso como el reivindicado en cualquier reivindicación anterior, en el que dicha película retráctil comprende un LLDPE unimodal.
- 40 9. Un proceso como el reivindicado en cualquier reivindicación anterior, en el que dicha película retráctil comprende una película multicapa que tiene al menos tres capas ABC.
- 45 10. Un proceso como el reivindicado en cualquier reivindicación anterior, en el que la capa (A) comprende un LLDPE unimodal y un LLDPE multimodal.
11. Un proceso como el reivindicado en cualquier reivindicación anterior, en el que la capa (B) comprende un LLDPE multimodal.
- 50 12. Un proceso como el reivindicado en cualquier reivindicación anterior, en el que la cinta de agrupación se envuelve alrededor de los lados del objeto.

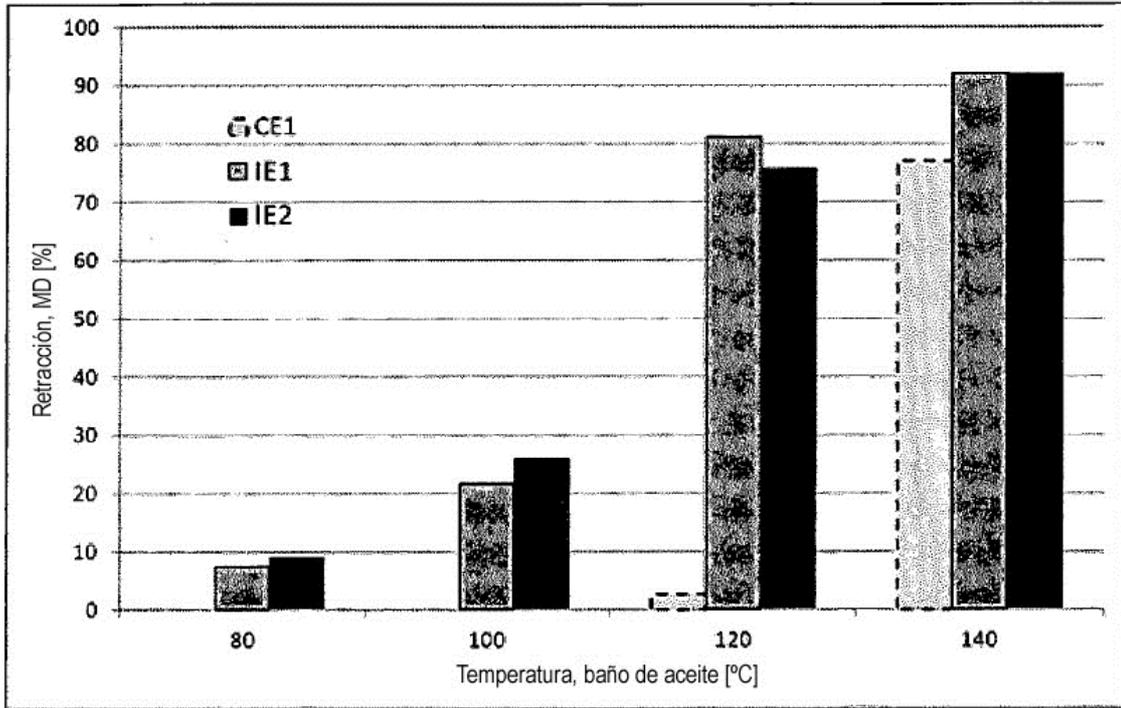


Figura 1

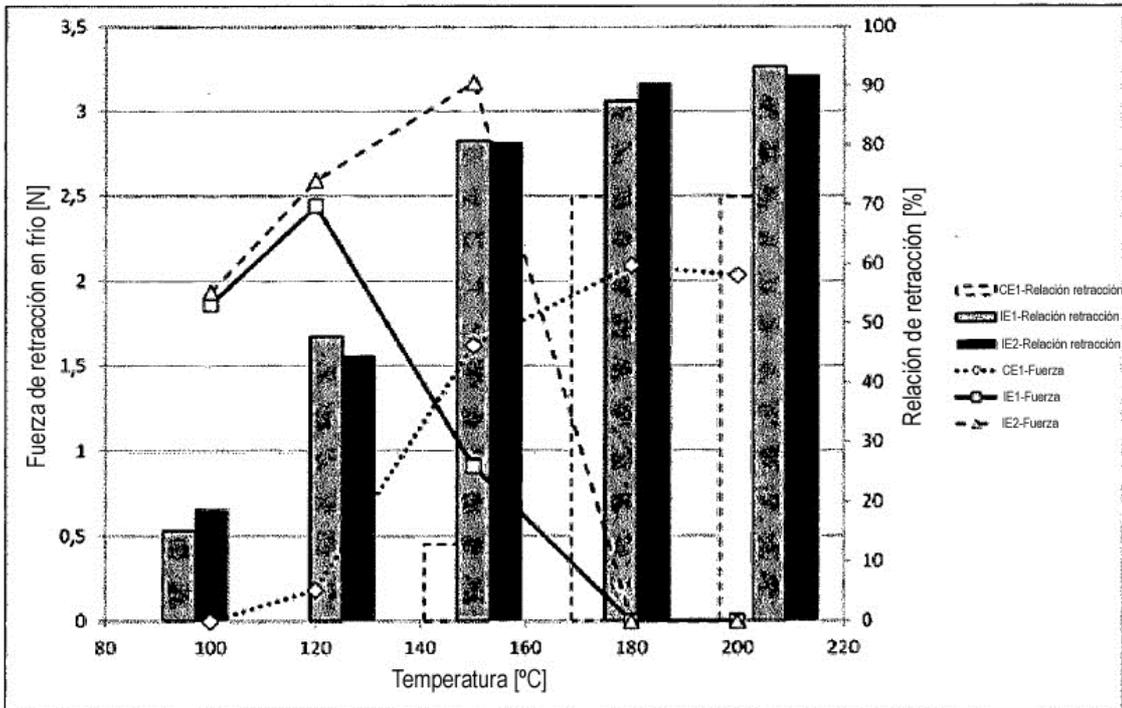


Figura 2

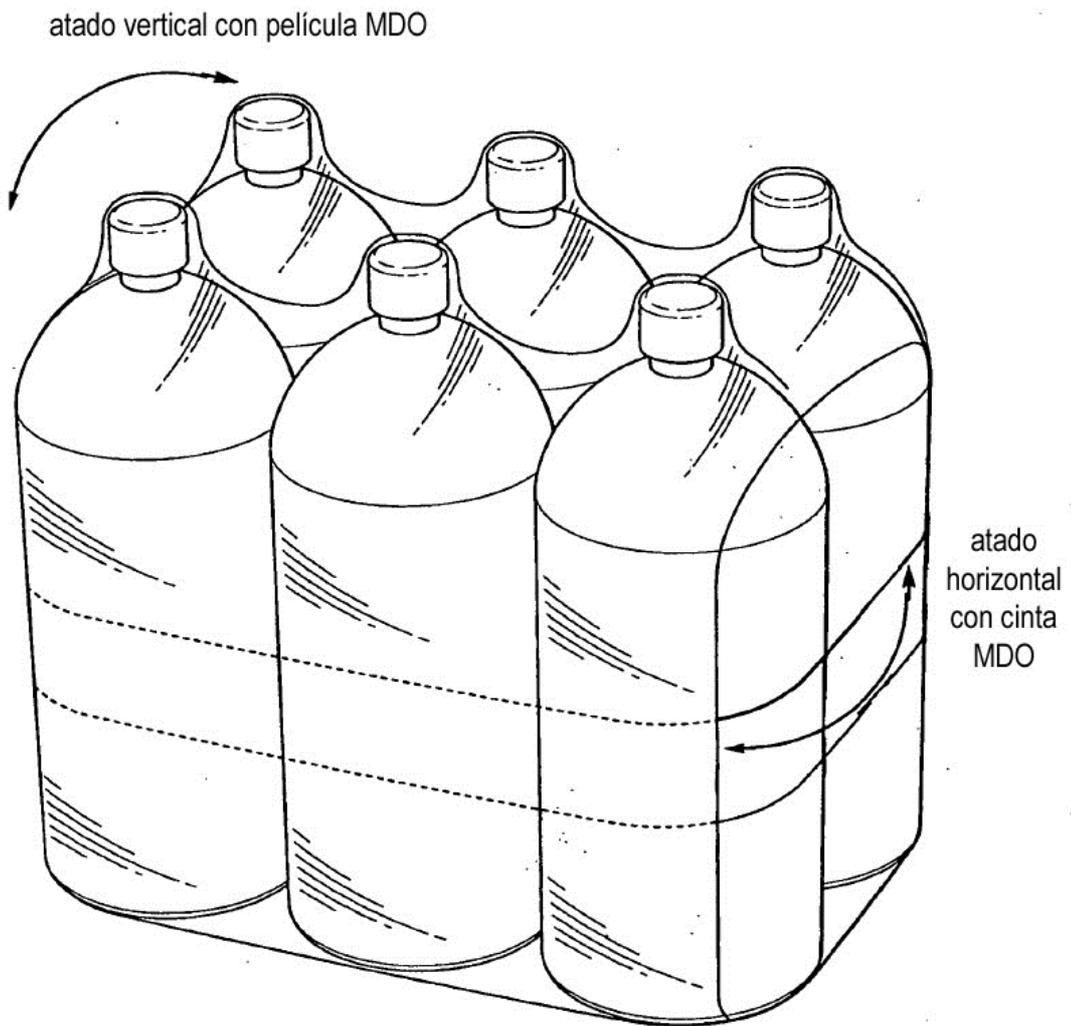


Figura 3