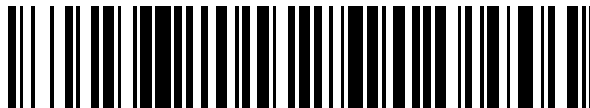


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 555 271**

51 Int. Cl.:

**B65B 21/24** (2006.01)

**B65B 53/06** (2006.01)

**B65B 11/00** (2006.01)

**C08L 23/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.04.2012 E 12164653 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.10.2015 EP 2653392**

54 Título: **Películas de embalaje retráctiles**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**30.12.2015**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**NIEDERSUESS, PETER;  
AARNIO, MINNA y  
CAVACAS, PAULO**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 555 271 T3

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

**DESCRIPCIÓN**

Películas de embalaje retráctiles

5 La presente invención se refiere a películas de embalaje retráctiles, en particular a películas de embalaje retráctiles que comprenden un polietileno de baja densidad lineal multimodal que se ha estirado de forma uniaxial en la dirección de la máquina. La invención también proporciona un método de envoltura de embalaje retráctil de un objeto usando esta película y el uso de la película en la envoltura de embalaje retráctil.

10 Antecedentes de la invención

15 Las películas de embalaje retráctiles son películas que se envuelven alrededor de un objeto a embalar y que se retraen para mantener las unidades dentro del objeto en conjunto. El uso más habitual de estas películas se encuentra en el embalaje de múltiples envases, tales como botellas o latas que podrían contener comida, bebidas, etc. La película de embalaje retráctil se envuelve alrededor de un número de los envases, quizá un paquete de 6 bebidas o un paquete de 24 latas de alimentos mantenidas en una base de cartón y retraídas alrededor de los envases. La persona experta está familiarizada con este área de película que se expande rápidamente.

20 El proceso de embalaje por lo general implica un horno de contracción o túnel de contracción en los que la película y el objeto cubierto por la película se calienta brevemente para hacer que se produzca la envoltura de embalaje retráctil. La película de plástico a continuación se pliega alrededor de los múltiples envases y mantiene las unidades en su lugar.

25 Las películas que se usan como películas de embalaje retráctiles necesitan evidentemente poseer ciertas propiedades para hacerlas comercialmente interesantes. Algunas de las características principales que son necesarias para aplicaciones en películas en este segmento del mercado son una buena capacidad de contracción. Las películas deben poseer excelente resistencia después de la contracción, a menudo denominada resistencia de retención de carga. Esta propiedad requiere que las películas sean rígidas. Las películas deben resistir la punción y no deben ser pegajosas. El consumidor no quiere que el producto envasado se pegue a la película. Las películas de embalaje retráctiles se cortan durante el proceso de embalaje de modo que la capacidad para ser cortadas es importante.

35 Las propiedades de sellado también son importantes. Durante el proceso de embalaje, los dos lados de la película se pasan alrededor del objeto que se está embalando y se ponen en contacto, por lo general por debajo del producto que se está embalando. Estos dos bordes de la película se deben sellar y es necesario que la resistencia al sellado sea elevada. A menudo, todo el conjunto envasado se lleva simplemente manteniendo agarrada la película de envasado. Si la resistencia al sellado es débil, la película puede fracasar durante esta operación. De forma ideal, la resistencia al sellado debe ser lo suficientemente fuerte como para mantener el peso del objeto envasado. Cuando el objeto es un paquete de 24 envases, por ejemplo, el peso puede ser significativo.

40 Por último, el propietario de la marca de las mercancías que se están envasando quiere de forma ideal que sus productos sean claramente visibles a través del envase. Son importantes algunas propiedades ópticas tales como turbidez baja y brillo elevado que dan como resultado un aspecto de impresión brillante.

45 El Polietileno de Baja Densidad (LDPE) en la actualidad domina el segmento del mercado de películas de embalaje por su buen comportamiento de contracción, especialmente en dirección transversal (TD). Sin embargo, se sabe que el LLDPE multimodal presenta beneficios significativos 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 rendimiento más elevado en todos los parámetros de contracción fundamentales para películas de embalaje retráctiles.

50 Por lo tanto, las soluciones para películas de embalaje retráctiles actuales son películas de polietileno soplado que se fabrican a partir de LDPE y LLDPE y/o HDPE. El LDPE es necesario para dar una tasa de contracción elevada y el componente de LLDPE / HDPE proporciona una combinación de rigidez, tenacidad y fuerza de empaquetamiento (también conocida como fuerza de contracción en frío).

55 Una consideración principal en este mercado en rápida expansión son los costes. La reducción del grosor de la película, es decir, el uso de películas más finas ofrece un modo evidente de ahorrar costes ya que película más fina significa menos película por unidad envasada. Sin embargo, las películas con grosor reducido solamente se pueden usar cuando las otras propiedades de la película que se han analizado anteriormente se mantienen. En particular, es necesario mantener las propiedades mecánicas.

60 La presente invención se dirige a nuevas películas de embalaje retráctiles que pueden proporcionar estas propiedades de núcleo pero que preferentemente tienen un calibre reducido. En la actualidad existen películas sopladas basadas en polietileno para aplicaciones en embalaje retráctil en so con un espesor de aproximadamente 65 38 - 45 µm. Los presentes inventores buscaban tener películas con un espesor (antes de la contracción) inferior a 38

micrómetros. De forma ideal, los presentes inventores buscaban reducir el calibre de las películas de aproximadamente 28 µm a 32 µm.

5 Una ruta posible para reducir el calibre de las películas podría ser añadir polietileno de alta densidad (HDPE). La rigidez elevada del HDPE proporciona a la película contraída la fuerza de empaquetamiento necesaria, pero hace necesario el uso de una temperatura más elevada en el túnel de contracción para realizar la contracción. Además, la resistencia mecánica de la película es baja y la película se rompe bajo tensión (por ejemplo, cuando el grupo se desplazó se mueve). Por lo tanto, esta solución no es favorable.

10 De forma sorprendente, los inventores han encontrado que el uso de películas de LLDPE multimodal orientadas de forma uniaxial ofrece una solución posible al problema que se presenta aquí. Cuando se usa una película estirada monoaxial de LLDPE de base multimodal es posible conseguir una película fina proporcionan una resistencia mecánica elevada y una fuerza de empaquetamiento elevada y al mismo tiempo una tasa de contracción / fuerza de contracción muy elevada a una temperatura significativamente inferior en comparación con película soplada no orientada.

15 Una característica fundamental de la presente invención es que la temperatura necesaria para realizar la contracción es mucho menor de de la que se usa habitualmente en un túnel de contracción de película de embalaje. Temperaturas menores significan costes menores y el producto que se está embalando no se expone a temperaturas tan elevadas. Esto minimiza el riesgo de degradación del producto.

#### Sumario de la invención

25 Visto desde un aspecto, la invención proporciona una película de embalaje retráctil que comprende un polietileno de baja densidad lineal multimodal (LLDPE), siendo dicha película, una película estirada que se orienta de forma uniaxial en la dirección de la máquina (MD) una tasa de estiramiento de al menos 1:3 y que se contrae al menos un 50 % en la dirección de la máquina cuando se expone a una temperatura de 170 °C o inferior y tiene preferentemente un espesor de 50 micrómetros o inferior y es dicha película está libre de LDPE.

30 Visto desde otro aspecto, la invención proporciona un método de envoltura de embalaje retráctil de un objeto que comprende una pluralidad de envases del producto individuales, preferentemente envases de producto básicamente idénticos, que comprende:

35 (i) obtener una película de embalaje retráctil que comprende un polietileno de baja densidad lineal multimodal (LLDPE), siendo dicha película una película estirada que se orienta de forma uniaxial en la dirección de la máquina (MD) con una tasa de estiramiento de al menos 1:3;  
(ii) embalar dicho objeto en dicha película;  
(iii) calentar dicho objeto envuelto en la película para contraer el embalaje de dicha película alrededor de dicho objeto.

40 Dado que la película generalmente se proporciona en una bobina, la película se corta preferentemente antes de la etapa (ii), es decir, la película se corta desde la bobina y a continuación se envuelve alrededor del objeto.

45 Por lo tanto es preferente si la película de embalaje retráctil se proporciona en una bobina y se distribuye desde dicha bobina y se corta en una longitud apropiada para embalar dicho objeto en la etapa (ii).

50 Visto desde otro aspecto, la invención proporciona un objeto que comprende una pluralidad de envases de productos individuales envueltos en embalaje retráctil con una película de embalaje retráctil que comprende un polietileno de baja densidad lineal multimodal (LLDPE), siendo dicha película una película estirada que se orienta de forma uniaxial en la dirección de la máquina (MD) con una tasa de estiramiento de al menos 1:3 y estando dicha película libre de LDPE.

55 Visto desde otro aspecto, la invención proporciona el uso de una película de embalaje retráctil que comprende un polietileno de baja densidad lineal multimodal (LLDPE), siendo dicha película, una película estirada que se orienta de forma uniaxial en la dirección de la máquina (MD) con una tasa de estiramiento de al menos 1:3 y estando dicha película libre de LDPE para embalar un objeto con un embalaje retráctil que comprende una pluralidad de envases de producto individual.

#### Definiciones

60 En el presente documento, el término LLDPE se refiere a polietileno de baja densidad lineal.

65 El término, cuando se expone a una temperatura de 170 °C o inferior, se refiere a la temperatura del entorno 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 observará que si la película está presente en un horno durante un breve periodo de tiempo, la película por sí misma no se puede calentar a la temperatura del horno. Sin embargo,

para facilitar la medida, cuando se expone a una temperatura de 170 °C o inferior, se refiere a la temperatura del horno, etc. en lugar de la temperatura real de la película.

La expresión "un objeto que comprende una pluralidad de envases de producto individual" se refiere a que el objeto que se está embalando se forma en sí mismo a partir de una pluralidad envases preferentemente idénticos tales como botes, latas, botellas, frascos, dispensadores de líquido de plástico (por ejemplo, envases de gel de ducha, champú, y jabón) etc. El número de tales envases que forman el objeto pueden variar, por ejemplo de 4 a 64 envases. La persona experta estará familiarizada con objetos que se pueden volver tales como latas de bebidas de 6 envases, latas de comida de 24 envases, etc.

Aquí, el producto no es un producto formado a partir de un gran número de pequeñas unidades idénticas tales como arroz, caramelos o pasta sino que se basa en una serie de envases que contienen un producto deseado.

A menudo, los múltiples envases se podrían transportar en una bandeja, tal como una bandeja de cartón. En ese caso, la bandeja forma parte del objeto que se está embalando.

Por lo general, los envases se colocarán en un patrón regular tal como un cuadrado o rectángulo. Algunos envases pueden tener una sección transversal tal como circular (como botellas y latas), oval, cuadrada, rectangular o irregular. La sección transversal más pequeña de cualquier envase es preferentemente al menos 2 cm. La sección transversal máxima es preferentemente de 30 cm. Algunos envases por lo general no se apilarán antes del embalaje. Por lo tanto, preferentemente habrá una sola capa de envases a embalar.

Las películas de la invención se orientan de forma uniaxial en la dirección de la máquina. Éstas no se estiran en la dirección transversal. Por lo tanto, las películas de la invención no se orientan de forma biaxial.

Descripción detallada de la invención

La película de embalaje retráctil de la invención debe comprender al menos un LLDPE multimodal. Se observará que en cualquier polietileno de la invención que etileno forma la unidad de monómero principal presente tal como es menos un 80 % en pesos de los restos de monómero presentes.

Será preferente si el LLDPE multimodal forma el polímero más abundante presente dentro de la película común como, es decir, tiene el porcentaje de peso más elevado. De forma ideal, al menos un 50 % en peso de la película de embalaje retráctil está formada a partir de un LLDPE multimodal.

El LLDPE de usó en la presente invención es multimodal. El término "multimodal" se refiere a multimodal con respecto a la distribución de peso molecular y por lo tanto también incluye polímeros bimodales.

Habitualmente, una composición de LLDPE, que comprende al menos dos fracciones de polietileno, que se han producido en diferentes condiciones de polimerización dando como resultado diferentes pesos moleculares (peso medio) y distribuciones de peso molecular para las acciones, se denomina "multimodal". El prefijo "multi" se refiere al número de diferentes fracciones de polímero presentes en el polímero. Por lo tanto, por ejemplo, la expresión polímero multimodal incluye polímeros denominados "bimodales" que constan de dos fracciones. La forma de la curva de distribución de peso molecular, es decir, el aspecto del gráfico de la fracción de peso del polímero como una función de su peso molecular, de un polímero multimodal, por ejemplo LLDPE, mostrará dos o más máximos o al menos se ensanchará de forma inequívoca en comparación con las cubas para las fracciones individuales.

De forma ideal, la curva de distribución de peso molecular para polímeros multimodales de la invención mostrará los máximos de distinción.

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

En cualquier LLDPE multimodal, por definición existe un componente de menor peso molecular (LMW) y un componente de mayor peso molecular (HMW). El componente LMW tiene un peso molecular menor que el componente de mayor peso molecular. Esta diferencia es preferentemente al menos 5000. Preferentemente, en un LLDPE multimodal de uso en la presente invención, al menos uno de los componentes de LMW y HMW es un copolímero de etileno. Además, preferentemente, al menos el componente de HMW copolímero de etileno. Además, preferentemente, también el componente de menor peso molecular (LMW) puede ser un copolímero de etileno. Como alternativa, si uno de los componentes es un homopolímero, entonces el de LMW es el homopolímero preferente.

- 5 Como alternativa, el LLDPE multimodal puede comprender otros componentes poliméricos, por ejemplo hasta un 10 % en peso de un prepolímero de polietileno bien conocido (que se puede obtener a partir de una etapa de polimerización previa que se conoce bien en la técnica). En el caso de tal prepolímero, el componente prepolimérico consiste en uno de los componentes LMW y HMW, preferentemente el componente LMW, como se ha definido anteriormente.
- 10 La expresión "copolímero de etileno" se usa en este contexto para incluir polímeros que comprenden unidades de repetición que se derivan de etileno y al menos otro monómero de alfa olefina en C<sub>4-12</sub>. Algunos copolímeros preferentes son binarios y comprenden un solo comonómero o son terpolímeros y comprenden dos o tres comonómeros. En cualquier componente de HMW copolimérico, preferentemente al menos un 0,25 % en moles, preferentemente al menos un 0,5 % en moles, por ejemplo al menos un 1 % en moles, tal como hasta un 10 % en moles, de unidades de repetición se derivan del comonómero. El etileno forma preferentemente la mayor parte del componente de HMW.
- 15 La composición de LLDPE multimodal preferente se define adicionalmente a continuación.
- Por consiguiente, la composición de LLDPE multimodal puede tener una densidad no superior a 940 kg/m<sup>3</sup>, por ejemplo 905-940 kg/m<sup>3</sup>. La densidad es preferentemente de 915 kg/m<sup>3</sup> o superior. De forma ideal, el LLDPE multimodal tiene preferentemente una densidad de 915 a 935 kg/m<sup>3</sup>.
- 20 El caudal en estado fundido, MFR<sub>2</sub> del LLDPE multimodal está preferentemente en el intervalo de 0,01 a 20 g/10 min, por ejemplo de 0,05 a 10 g/10 min, preferentemente de 0,1 a 6,0 g/10 min. El MFR<sub>2</sub> está de forma altamente preferente en el intervalo de 0,10 a 5 g/10 min.
- 25 El MFR<sub>21</sub> del LLDPE multimodal puede estar en el intervalo de 5 a 500, preferentemente de 10 a 200 g/10 min.
- El Pm del LLDPE multimodal, puede estar en el intervalo de 100.000 a 300.000, preferentemente de 150.000 a 270.000. El Pm/Mn del LLDPE multimodal puede estar en el intervalo de 10 a 30, preferentemente de 10 a 25,
- 30 El LLDPE multimodal, se puede formar a partir de etileno junto con al menos un comonómero de alfa-olefina en C<sub>4-12</sub>, por ejemplo 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno. Preferentemente, 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. Preferentemente, el LLDPE multimodal, comprende un copolímero de etileno y hexeno, copolímero de etileno y octeno o copolímero de etileno y buteno. La cantidad de comonómero presente en el LLDPE multimodal, es preferentemente de un 0,5 a un 12 % en moles, por ejemplo de un 2 a un 10 % en mmoles con respecto al etileno, especialmente de un 4 a un 8 % en moles.
- 35 Como se ha indicado anteriormente, un LLDPE multimodal comprende al menos un componente de LMW y un componente de HMW.
- 40 El componente de LMW de LLDPE 100 preferentemente un MFR<sub>2</sub> de al menos 50, preferentemente de 50 a 3000 g/10 min, más preferentemente al menos 100 g/10 min. El peso molecular del componente de bajo peso molecular debería variar preferentemente de 20.000 a 50.000, por ejemplo de 25.000 a 40.000.
- 45 La densidad del componente de menor peso molecular puede variar de 930 a 980 kg/m<sup>3</sup>, por ejemplo de 940 a 970 kg/m<sup>3</sup>, más preferentemente de 945 a 955 kg/m<sup>3</sup> en el caso de copolímero y de 940 a 975 kg/m<sup>3</sup>, especialmente de 960 a 972 kg/m<sup>3</sup> en el caso de homopolímero.
- 50 El componente de menor peso molecular forma preferentemente de un 30 a un 70 % en peso, por ejemplo de un 40 % a un 60 % en peso del LLDPE multimodal con el componente de mayor peso molecular formando de un 70 % a un 30 % en peso, por ejemplo de un 40 % a un 60 % en peso.
- 55 El componente de mayor peso molecular tiene un MFR<sub>2</sub> menor y una densidad menor que el componente de menor peso molecular.
- 60 El componente de mayor peso molecular tiene preferentemente un MFR<sub>2</sub> inferior a 1 g/10 min, preferentemente inferior a 0,5 g/10 min, especialmente inferior a 0,2 g/10 min, y una densidad inferior a 915 kg/m<sup>3</sup>, por ejemplo inferior a 910 kg/m<sup>3</sup>, preferentemente inferior a 905 kg/m<sup>3</sup>. El Pm del componente de mayor peso molecular puede variar de 100.000 a 1.000.000, preferentemente de 250.000 a 500.000.
- 60 Preparación de polímero
- 65 El LLDPE multimodal puede ser cualquier composición del polímero convencional, por ejemplo disponible en el mercado. Como alternativa, se pueden producir composiciones de polímero adecuadas de una manera conocida de acuerdo con o de forma análoga a procesos de polimerización convencionales que se describen en la bibliografía de química de polímeros.

- El LLDPE unimodal, se prepara preferentemente usando una polimerización de una sola etapa, por ejemplo polimerización en suspensión o fase gaseosa, preferentemente una polimerización en suspensión en un tanque de suspensión o, más preferentemente, en un reactor de bucle de una manera bien conocida en la técnica. Como un ejemplo, se puede producir un LLDPE unimodal, por ejemplo, en un proceso de polimerización en bucle de una sola etapa de acuerdo con los principios que se proporcionan a continuación para la polimerización de fracción de bajo peso molecular en un reactor de bucles de un método de múltiples etapas, naturalmente con la excepción de que las condiciones del método (por ejemplo, alimentación de hidrógeno y comonomero) se ajustan para proporcionar las propiedades del polímero unimodal final.
- Algunos polímeros multimodales (por ejemplo, bimodales) se pueden preparar mediante mezcla mecánica de dos o más, componentes poliméricos preparados por separado o, preferentemente, mediante mezcla *in situ* en un proceso de polimerización de múltiples etapas durante el método de preparación de los componentes poliméricos. En el campo se conoce bien la mezcla tanto mecánica como *in situ*.
- Por consiguiente, los LLDPE multimodales preferentes, se preparan mediante mezcla *in situ* en una polimerización de múltiples etapas, es decir dos o más etapas, o mediante el uso de dos o más catalizadores de polimerización diferentes, que incluyen catalizadores de sitio múltiple o doble, en una polimerización de una etapa.
- Preferentemente el LLDPE multimodal, se produce en la polimerización de al menos dos etapas usando el mismo catalizador, por ejemplo un catalizador de un solo sitio o de Ziegler-Natta. Por lo tanto, por ejemplo, se pueden usar dos reactores de suspensión o dos reactores de fase gaseosa, o cualquier combinación de los mismos, en cualquier orden. Sin embargo, preferentemente, el polímero multimodal, por ejemplo LLDPE, se prepara usando una polimerización en suspensión en un reactor de bucle seguido de una polimerización en fase gaseosa en un reactor de fase gaseosa.
- Un sistema de reactor de bucle - reactor de fase gaseosa se comercializa por Borealis como un sistema de reactor BORSTAR. Por lo tanto, cualquier polímero multimodal, por ejemplo LLDPE, presente se forma preferentemente en un proceso de dos etapas que comprende una primera polimerización en bucle de suspensión seguido de polimerización en fase gaseosa.
- Las condiciones usadas en tal proceso se conocen bien. 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 bares (por ejemplo, 50-65 bares), y el tiempo de permanencia estará generalmente en el intervalo de 0,3 a 5 horas (por ejemplo, de 0,5 a 2 horas). El diluyente usado será generalmente un hidrocarburo alifático que tenga un punto de ebullición en el intervalo de -70 a +100 °C. En tales reactores, la polimerización se puede realizar, si se desea, en condiciones supercríticas. La polimerización en suspensión también se puede realizar a granel cuando el medio de reacción se forma a partir del monómero que se está polimerizando.
- Para reactores de fase gaseosa, la temperatura de reacción usada estará por lo general en el intervalo de 60 °C a 115 °C (por ejemplo, de 70 °C a 110 °C), la presión del reactor estará generalmente en el intervalo de 10 a 25 bares, y el tiempo de permanencia será generalmente de 1 a 8 horas. El gas usado será normalmente un gas no reactivo tal como nitrógeno o hidrocarburos de bajo punto de ebullición tales como propano junto con monómero (por ejemplo, etileno).
- Preferentemente, la fracción de polímero de menor peso molecular se produce en un reactor de cumplir que funciona de forma continua en el que el etileno se polimeriza en presencia de un catalizador de la polimerización tal como se ha indicado anteriormente y un agente de transferencia de cadena tal como hidrógeno. Por lo general, el diluyente es un hidrocarburo alifático inerte, preferentemente isobutano o propano.
- A continuación, el componente de mayor peso molecular se puede formar en un reactor de fase gaseosa usando el mismo catalizador.
- Cuando el componente de mayor peso molecular se prepara el segundo en una polimerización de múltiples etapas, no es posible medir sus propiedades directamente. Sin embargo, el experto en la materia es capaz de determinar la densidad, MFR<sub>2</sub>, etc., del componente de mayor peso molecular usando ecuaciones de Kim McAuley. Por lo tanto, se puede encontrar tanto la densidad como el MFR<sub>2</sub> usando 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, N° 6, páginas 825-835.
- La densidad se calcula a partir de la ecuación 37 de McAuley, en la que se conoce la densidad final y la densidad después del primer reactor.
- El MFR<sub>2</sub> se calcula a partir de la ecuación 25 de McAuley, en la que se calcula el MFR<sub>2</sub> final y el MFR<sub>2</sub> después del primer reactor. El uso de estas ecuaciones para calcular las propiedades del polímero en polímeros multimodales es algo habitual.

El LLDPE multimodal se puede preparar usando cualquier catalizador convencional tal como un catalizador de un solo sitio, de cromo, que incluye metalocenos y no metalocenos tal como se conoce bien en el campo, o catalizadores de Ziegler-Natta tal como se conoce bien en la técnica. La elección preferente es cualquier catalizador de Ziegler Natta convencional. En el presente documento, tal LLDPE se denomina znLLDPE.

En el caso de znLLDPE, la composición de polímero de polietileno se prepara usando catalizadores de Ziegler-Natta. Algunos catalizadores de Ziegler-Natta preferentes 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, tales como elementos de los Grupos 2, 13 y 17. Preferentemente, el componente de metal de transición es un sólido. Más preferentemente, este se ha soportado en un material de soporte, tal como vehículo de óxido inorgánico o haluro de magnesio. Algunos ejemplos de tales catalizadores se proporcionan, entre otros, en los documentos de patente WO 95/35323, WO 01/55230, WO 2004/000933, EP 810235 y WO 99/51646.

En una realización muy preferente de la invención, la composición de polietileno se produce usando un catalizador de Ziegler Natta que se desvela en los documentos de patentes WO 2004/000933 o EP-A-0688794.

Se pueden usar cocatalizadores, soportes/vehículos, donantes de electrones, etc., convencionales.

## Películas

Las películas de la invención pueden ser películas de múltiples capas o películas de una sola capa. En su realización más sencilla, la presente invención abarca una película de embalaje retráctil que es una película de una sola capa que comprende un LLDPE multimodal tal como se describe en el presente documento como el componente principal. La película de una sola capa puede simplemente consistir básicamente en el LLDPE multimodal. Cualquier película también puede contener una mezcla de los LLDPE multimodales de la invención.

La expresión consiste básicamente en, se usa en este contexto para indicar que en la única poliolefina presente es el LLDPE multimodal. Sin embargo, la película puede contener aditivos poliméricos convencionales como se describe a continuación, añadidos posiblemente a través de una mezcla madre. Los niveles de estos aditivos son bajos, por lo general inferiores a un 3 % en peso.

La película de una sola capa se puede formar por extrusión del polímero necesario para formar la película. Algunas películas de una sola capa también se podrían producir mediante coextrusión del mismo material en capas separadas. Tales capas se hacen básicamente indistinguibles después de la extrusión. Se observará que las películas de la invención podrían comprender una mezcla de dos o más de los LLDPE multimodales diferentes.

Sin embargo, es preferente si el LLDPE multimodal se mezcla con otros componentes para formar las películas de la invención. Por lo tanto, de forma ideal las películas de la invención son películas de una sola capa en las que el LLDPE multimodal de la invención forma el componente principal o son películas de múltiples capas que comprenden LLDPE multimodal como el componente principal. Este podría estar presente en una capa de una película de múltiples capas o en más de una capa de una película de múltiples capas.

Además del LLDPE multimodal, las películas de la invención podrían contener LDPE (polietileno de baja densidad) o un LLDPE unimodal especialmente uno preparado usando catalizadores de tipo metaloceno. Las películas también podrían contener uno polietileno de densidad muy baja, es decir un etileno con copolímero de alfa olefina en C<sub>3-12</sub> que tiene una densidad de 900 kg/m<sup>3</sup> o inferior. Estos polímeros se producen preferentemente con metaloceno. Algunos polietilenos de densidad muy baja preferentes tienen una densidad de 850 a 900 kg/m<sup>3</sup>, tal como de 860 a 895 kg/m<sup>3</sup>. Estos pueden tener un MFR<sub>2</sub> de 0,4 a 3 g/10 min.

Es preferente si las películas de la invención están libres de cualquier polietileno de alta densidad, es decir, un homopolímero o copolímero de polietileno una alfa olefina en C<sub>3-12</sub> que tenga una densidad superior a 940 kg/m<sup>3</sup>.

También es preferente si las películas de la invención están libres de cualquier polímero de (met)acrilato de etileno.

Las películas de la invención están libres de LDPE. Se cree que la presencia de LDPE en las películas de la invención podrían transmitir propiedades de estiramiento bajo y mecánicas bajas a la película. Además, el LDPE no ayuda en las propiedades de contracción de la película.

Algunas películas de la invención también pueden estar libres del polietileno de densidad muy baja que se ha definido anteriormente.

Por lo tanto, es especialmente preferente si las películas de la invención están libres de HDPE, LDPE y acrilatos. Por lo tanto, las películas preferentemente consisten básicamente en el LLDPE multimodal, un LLDPE unimodal opcional y un componente de polietileno de densidad muy baja opcional.

Los LLDPE unimodales son LLDPE que tienen un solo pico en la curva de GPC y que por lo tanto se producen en una sola etapa de polimerización. Los LLDPE unimodales se producen preferentemente con metaloceno, es decir se sintetizan usando catalizadores de metaloceno. Esto proporciona elementos característicos al polímero tales como una relación estrecha de Pm/Mn, incluso distribución de comonómero (observable con TREF), etc. En el presente documento estos polímeros se denominarán mLLDPE unimodales.

Como se usa en el presente documento, el polímero de LLDPE unimodal es un copolímeros de etileno que tiene una densidad de  $940 \text{ kg/m}^3$  o inferior. Algunos LLDPE unimodales preferentes pueden tener una densidad de  $905\text{-}940 \text{ kg/m}^3$ , más preferentemente de  $910$  a  $937 \text{ kg/m}^3$ , por ejemplo  $935 \text{ kg/m}^3$  o inferior. En una realización preferente, son altamente factibles densidades incluso de  $925 \text{ kg/m}^3$  o inferiores.

El LLDPE unimodal se forma a partir de etileno junto con al menos un comonómero de alfa-olefina en  $C_{4-12}$ , por ejemplo 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno. Preferentemente, 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, preferentemente dos, comonómeros. Preferentemente, el LLDPE unimodal comprende un copolímero de etileno y hexeno, copolímero de etileno y octeno, copolímero de etileno y buteno o un terpolímero de etileno con comonómeros de 1-buteno y 1-hexeno. La cantidad de comonómero presente en el LLDPE unimodal es preferentemente de un 0,5 a un 12 % en moles, por ejemplo de un 2 a un 10 % en moles, especialmente de un 4 a un 8 % en moles.

El  $MFR_2$  del LLDPE unimodal es preferentemente de 0,01 o superior, preferentemente de 0,1 la 20 g/10 min, por ejemplo de 0,2 a 10, preferentemente de 0,5 a 6,0, por ejemplo de 0,7 a 4,0 g/10 min.

El LLDPE unimodal tiene preferentemente un peso molecular medio en peso (Pm) de 100.000-250.000, por ejemplo 110.000-160.000.

Los polímeros de LLDPE unimodal poseen preferentemente una distribución de peso molecular estrecha. El valor de Pm/Mn es preferentemente de 2 a 8, por ejemplo de 2,2 a 4.

Los LLDPE unimodales son productos comerciales bien conocidos.

Por lo tanto, la invención comprende especialmente una película de embalaje retráctil que comprende LLDPE multimodal, y un LLDPE unimodal.

Es preferente si las películas de la invención son de múltiples capas. Las películas de múltiples capas se forman preferentemente a partir de al menos tres capas, tal como 3 capas, 5 capas o 6 capas. Por lo tanto, algunas películas comprenden preferentemente al menos las capas A, B y C.

Es preferente si dos o más de las capas en las películas de la invención comprenden un LLDPE multimodal como se ha definido anteriormente en el presente documento. Es especialmente preferentes y al menos la capa (A) y la capa (B) de la película comprende un LLDPE multimodal.

La capa (A) de la película es preferentemente una capa externa. Esta está implicada preferentemente en el sellado de la película (a sí misma). Dicha capa (A) comprende preferentemente al menos un LLDPE multimodal, en particular un LLDPE de Ziegler Natta multimodal. De forma ideal, esta capa es una mezcla del LLDPE multimodal con un LLDPE unimodal, en particular un mLLDPE. Estos LLDPE de un solo sitio proporcionan un excelente comportamiento de sellado a las películas. La capa (A) también puede ser una mezcla del componente de LLDPE multimodal un polietileno de densidad muy baja como se describe en el presente documento.

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

Dicha capa (C) comprende preferentemente la misma estructura de la capa (A). Por lo tanto, algunas películas preferentes de la invención son películas de tipo ABA.

Capas de la película

La expresión "que consiste básicamente en" usada a continuación en relación a materiales de capas de película pretende excluir solamente la presencia de otros componentes de poliolefina, preferentemente otros polímeros. Por lo tanto, dicha expresión no excluye la presencia de aditivos, por ejemplo aditivos de películas convencionales, es decir, cada capa puede contener independientemente aditivos de película convencionales tales como antioxidantes, estabilizantes de UV, neutralizadores de ácido, agentes de nucleación, agentes antibloqueo, agentes de deslizamiento, etc., así como agente de procesamiento de polímero (PPA), etc.

Las películas de la invención comprenden preferentemente las capas (A) y (B) que siguen a continuación, especialmente las capas (A), (B) y (C) que siguen a continuación.



Capa (A)

Por consiguiente, en una primera realización (i) de la invención preferente, dicha capa (A) comprende una mezcla de un LLDPE multimodal y LLDPE unimodal o polietileno de densidad muy baja. En esta realización (i), 1 capa (A) comprende preferentemente un 40-75 % en peso de LLDPE multimodal, más preferentemente de un 40 a un 70 % de LLDPE multimodal. La capa (A) de la realización (i) comprende preferentemente un 25-60 % en peso de LLDPE unimodal o de polietileno de densidad muy baja, más preferentemente un 30-60 % en peso. El uso de una separación de un 50/50 % en peso de LLDPE multimodal y unimodal o polietileno de densidad muy baja es especialmente preferente aquí. La capa (A) preferentemente consiste básicamente en estos componentes.

Capa (B)

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

Capa (C)

Dicha capa (C) puede tener una composición política como se describe en relación a la capa (A) mencionada anteriormente. Preferentemente, las capas (A) y (C) son idénticas en una estructura de película de tipo ABA.

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

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

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

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

En una estructura ABCCBA es preferente si las capas (C) no son las mismas que las capas (A). En particular, las capas (C) pueden comprender un polietileno de densidad muy baja como se ha definido anteriormente en el presente documento.

Cada capa A, B o C puede tener independientemente una composición como se ha definido anteriormente en el presente documento. De forma ideal, la película de ABCCBA se forma a partir de dos películas idénticas de ABC laminadas en conjunto mediante sus capas (C).

Preparación de la película

Las películas de embalaje retráctiles se producen mediante extrusión a través de troquel anular con una diferencia de presión aplicada para soplar el cilindro extruido en una película y conseguir la orientación deseada dentro de la película, es decir, para formar una tensión en la película enfriada. El tratamiento térmico da como resultado una relajación de la tensión y, como resultado, contracción. La mayor parte de la contracción se produce cuando la película está en su temperatura más elevada (por lo general aproximadamente 120-130 °C) durante el tratamiento térmico; sin embargo, la película continua contrayéndose a medida que se enfría. Esto se denomina fuerzas de contracción en caliente y la fuerza de contracción en frío respectivamente y para un polímero para que funcione de forma adecuada como el material base para una película de embalaje retráctil debería satisfacer los diferentes requisitos (en términos de resistencia a la fusión, resistencia al frío y otras propiedades mecánicas) de las etapas de contracción en caliente, contracción en frío y contracción posterior.

Las películas de embalaje retráctiles de la invención tienen una fuerza de contracción en frío particularmente beneficiosa. Las fuerzas de contracción en frío elevadas proporcionan excelentes propiedades de soporte, es decir, sirven para estabilizar el producto con envoltura retráctil. Además, la película retráctil tiene propiedades mecánicas

que están mejoradas con respecto a las películas retráctiles convencionales, especialmente a temperaturas muy bajas. Como resultado, las películas retráctiles de la invención son especialmente adecuadas para uso en productos de envasado que se expondrán a temperaturas bajas durante el transporte o el almacenamiento.

5 Por lo tanto, las películas de la invención presentan las siguientes propiedades ventajosas:

- una fuerza de contracción en frío elevada, que conduce a un mejor soporte por la película retráctiles de objetos envasados por ella;
- aumento de las propiedades mecánicas para la película retráctil, que permiten que productos más exigentes (por ejemplo, con bordes afilados) se envuelvan con la película retráctil y/o permitan que se usen películas más finas (y por lo tanto permite que se reduzca la cantidad de embalaje de polímero); y
- una óptica brillante o transparente.

15 Para la formación de película usando mezclas de polímeros, los diferentes componentes poliméricos (por ejemplo, dentro de las capas (A), (B) y opcionalmente la (C)) por lo general se mezclan de forma minuciosa antes de la extrusión y soplado de la película tal como se conoce bien en la técnica. La mezcla de los componentes de forma minuciosa es especialmente preferente, por ejemplo usando una extrusora de doble tornillo, preferentemente una extrusora de contrarrotación antes de la extrusión y soplado de la película.

20 Las películas de la invención están orientadas de forma uniaxial. Eso significa que se estiran en una sola dirección, la dirección de la máquina.

La preparación de una película de múltiples capas orientadas de forma uniaxial de la invención comprende al menos las etapas de formar una estructura de película con capas y estirar la película de múltiples capas obtenida con una tasa de estiramiento de al menos 1:3.

25 Por lo general, las composiciones que proporcionan las capas de la película se soplaran, es decir, se (co)extruirán a una temperatura en y el intervalo de 160 °C a 240°C y se enfriarán con gas de soplado (generalmente aire) a una temperatura de 10 °C a 50 °C para proporcionar una altura de la línea de congelación de 1 o 2 a 8 veces el diámetro del troquel. Por lo general, la proporción de soplado debería estar generalmente en el intervalo de 1,2 a 6, preferentemente de 1,5 a 4.

30 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 se puede realizar mediante cualquier técnica convencional que use cualquier dispositivo de estiramiento que los expertos en la materia conocen bien.

35 Preferentemente para estructuras de película de tipo ABCCBA, dicha película se puede preparar de forma ventajosa primero mediante coextrusión de las composiciones que forman las capas (B), (C) y (A) a través de un troquel anular, soplando mediante extrusión de soplado en una película tubular para formar una burbuja. A continuación, la burbuja formada se colapsa por ejemplo en rodillos de presión para formar dicha película en la que las capas (C) se ponen en contacto con la cara interna/cara interna, es decir ABC/CBA. Como alternativa, la burbuja coextruida se puede colapsar y separar en dos películas. A continuación, las dos películas se pueden estirar por separado en una máquina de bobinado (2 x películas ABC).

40 El estiramiento se realiza preferentemente a una temperatura en el intervalo de 70-90 °C, por ejemplo a aproximadamente 80 °C. Se puede usar cualquier tasa de estiramiento convencional, por ejemplo de un 2 a un 40 %/segundo.

45 La película se estira solamente en la dirección de la máquina para que sea uniaxial. El efecto del estiramiento solamente en una dirección es para orientar la película de forma uniaxial.

50 La película se estira al menos 3 veces, preferentemente de 3 a 10 veces, su longitud original en la dirección de la máquina. En el presente documento esto se indica como una tasa de estiramiento de al menos 1:3, es decir "1" representa la longitud original de la película y "3" representa que se ha estirado hasta 3 veces la longitud original. Las películas preferentes de la invención se estiran con una tasa de estiramiento de al menos 1:4, más preferentemente entre 1:5 y 1:8, por ejemplo entre 1:5 y 1:7. Un efecto del estiramiento (o tracción) es que el espesor de la película se reduce del mismo modo. Por lo tanto, una tasa de estiramiento de al menos 1:3 también significa preferentemente que el espesor de la película es al menos tres veces inferior al espesor original.

55 En la técnica se conocen bien algunas técnicas de extrusión por soplado y estiramiento, por ejemplo en el documento de patente EP-A-299750.

60 Las etapas del método de preparación de la película de la invención se conocen y se pueden realizar en una línea de película de una manera conocida en la técnica. Tales líneas de película están disponibles en el mercado.

65

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

5 Después del estiramiento, el espesor final de las películas orientadas de forma uniaxial, de la invención es por lo general de 50  $\mu\text{m}$  o inferior, preferentemente de 10  $\mu\text{m}$  a 50  $\mu\text{m}$ , más preferentemente de 15  $\mu\text{m}$  a 40  $\mu\text{m}$ , aún más preferentemente de 20  $\mu\text{m}$  a 38  $\mu\text{m}$ , por ejemplo de 25  $\mu\text{m}$  a 38  $\mu\text{m}$ , especialmente de 28  $\mu\text{m}$  a 32  $\mu\text{m}$ .

#### Propiedades de la Película

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

15 Es preferente si la película de la invención se contrae al menos un 50 % en la dirección de la máquina incluso cuando se expone a una temperatura de 170  $^{\circ}\text{C}$  o inferior. Es preferente si las películas de la invención se contraen al menos un 50 % en la dirección de la máquina a temperaturas entre 80  $^{\circ}\text{C}$  y 160  $^{\circ}\text{C}$ , tal como de 90  $^{\circ}\text{C}$  a 150  $^{\circ}\text{C}$ .

20 La contracción en la dirección transversal puede ser hasta de un 10 %. De forma ideal, la contracción en la dirección transversal es hasta un 10 %, especialmente en el intervalo de temperatura de 90  $^{\circ}\text{C}$  a 170  $^{\circ}\text{C}$ .

25 Las películas de la invención tienen preferentemente una rigidez elevada antes del proceso de contracción. La rigidez más elevada permite que las películas de embalaje retráctiles se puedan manipular fácilmente. La rigidez de la película antes de la contracción puede ser de 700 MPa a 1000 MPa.

El material puede tener una energía de penetración elevada para resistir objetos afilados. Los valores de resistencia a la punción pueden ser del orden de 22 J/mm antes de la contracción.

30 La fuerza de empaquetamiento o fuerza de contracción en frío es preferentemente superior a 2 N en la dirección de la máquina.

Las películas de la invención tienen preferentemente un valor de turbidez inferior a 20 antes de la contracción.

#### 35 Proceso de Embalaje Retráctil

Las películas de embalaje retráctiles de la invención se pueden envolver a continuación alrededor de un objeto de manera convencional. La película de embalaje retráctil se proporciona por lo general en un rollo grande en su forma estirada. La película se distribuye desde el rollo, se corta y se coloca sobre (es decir, por encima) del objeto a embalar. La película se corta evidentemente en longitudes apropiadas a medida que se distribuye desde el rollo.

40 Por lo general, el objeto a envolver con embalaje retráctil estará presente en una cinta transportadora u otro medio de transporte. El proceso de embalaje es un proceso continuo de modo que el transportador contendrá una pluralidad de objetos a embalar.

45 A medida que cada objeto se mueve a lo largo del transportador, la película de embalaje retráctil se mueve sobre la parte superior del objeto y a continuación se envuelve sobre él, debajo de dos caras opuestas y por debajo del mismo usando equipo convencional. Por lo tanto, los dos extremos de la película se juntan y se ponen en contacto por debajo del objeto. Estos extremos forman un cierre durante el último proceso de embalaje o se pueden cerrar usando barras de cierre como se describe posteriormente.

50 Los otros dos lados del objeto permanecen abiertos pero la película usada será más ancha que el objeto de modo que habrá película que sobresale alrededor de los extremos abiertos. En el túnel de contracción, esta película se pliega para envolver esos extremos abiertos. Como se sabe, todavía queda un agujero en los "extremos abiertos".

55 Es preferente si los dos lados del objeto (es decir, los lados además de la parte superior e inferior del objeto) cubiertos con la película son los lados largos del objeto. Por lo tanto, en una disposición de latas de 3 x 2, el lado de las 3 latas es el que se cubre y el lado con 2 latas el que permanece abierto. Evidentemente, si el objeto es un cuadrado entonces no existe lado más corto y no importa qué el lado es cada lado.

60 El objeto embalado se calienta a continuación de cualquier modo que permita el proceso de embalaje retráctil y preferentemente que también permita el cierre de las películas de embalaje retráctiles en sí mismas por debajo del objeto. De forma ideal, el objeto embalado se pasa a través de un túnel de calentamiento para envolver la película alrededor del objeto. La dirección de la máquina del túnel de contracción también es la dirección MD de la película.

65

Los túneles de contracción habituales por lo general usan temperaturas de 180 °C a 210 °C. Por lo tanto, esto expone el material que se está embalando a temperatura elevada aunque durante un breve periodo de tiempo. Sin embargo, se observa que estas temperaturas elevadas son necesarias para permitir las propiedades de embalaje retráctil necesarias y para realizar un cierre de la película por debajo del objeto.

Un beneficio principal del uso de las películas de embalaje retráctiles de la invención es que se pueden conseguir niveles comercialmente relevantes de contracción en dirección de la máquina a temperaturas mucho más bajas. La temperatura a la que se exponen las películas de embalaje retráctiles de la presente invención puede ser de hasta 170 °C, preferentemente hasta 160 °C, tal como de 80 °C a 150 °C. De forma ideal, la temperatura está en el intervalo de 90 °C a 140 °C.

Por supuesto, obsérvese que lo que importa aquí es la temperatura que experimenta la película. Para asegurar que la película experimenta una temperatura en particular, puede suceder que el túnel de contracción tenga que estar un poco más caliente que esa temperatura. En términos de las temperaturas que la película experimenta por sí mismo, los inventores han observado propiedades de contracción útiles cuando la temperatura real de la película es de 140 °C o inferior, tal como de 80 °C a 135 °C, especialmente de 90 °C a 130 °C.

Para las películas dirigidas orientadas en la dirección de la máquina de la presente invención, la temperatura del túnel se podría reducir hasta 130 °C - 170 °C por ejemplo, con el fin de asegurar que las películas de embalaje retráctiles dentro del túnel experimentan las temperaturas que se ha mencionado anteriormente.

Sin embargo, las temperaturas de contracción bajas podrían conducir a un mal cierre de la película. Por lo tanto, puede ser necesario usar barras de cierre para realizar un cierre de los dos extremos de las películas de embalaje retráctiles de la invención. Esto se puede realizar antes de que el objeto se exponga a temperaturas de contracción.

El objeto puede necesitar hasta 1 min en la zona calentada con el fin de garantizar que se produzca la envoltura de embalaje retráctil, tal como de 20 a 30 segundos.

En general, la persona experta en la materia, este proceso de envoltura de embalaje retráctil. La presente invención se refiere a la naturaleza de la película usada para realizar el embalaje retráctil.

#### Aplicaciones

Las películas de embalaje retráctiles de la invención se usan preferentemente para envoltura de productos del hogar, alimentos, cuidado de la salud o bebida, en particular productos que se embalan en envases tales como botellas, latas, cubos y similares. En cualquier sitio en el que se transporta un producto en numerosos envases básicamente idénticos, el uso de películas de embalaje retráctiles es útil para prevenir el daño a los productos y mantener el producto seguro durante el transporte. Por lo tanto, la aplicación más habitual se encuentra en el mercado del transporte de bebidas.

Se observará que las películas de embalaje retráctiles también se podrían usar para embalar productos industriales tales como compuestos químicos y similares.

La invención se describirá ahora con referencia a los siguientes ejemplos y figuras no limitantes.

La Figura 1 muestra las propiedades de contracción relativa en dirección de la máquina de las películas de la invención con respecto a una película de referencia no orientada a varias temperaturas diferentes.

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

#### Métodos de determinación

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

#### Caudal en Estado Fundido (MFR) o Índice de Fusión (MI)

El caudal en estado fundido (MFR) se determina de acuerdo con la norma ISO 1133 y se indica en g/10 min. El MFR es una indicación de la viscosidad del polímero en estado fundido. El MFR se determina a 190 °C para PE a 230 °C para PP. La carga con la que se determina el caudal en estado fundido normalmente se indica con un subíndice, por ejemplo MFR<sub>2</sub> se mide con una carga de 2,16 kg, el MFR<sub>5</sub> se mide con una carga de 5 kg o el MFR<sub>21</sub> se mide con una carga de 21,6 kg.

Pesos moleculares, distribución del peso molecular, Mn, Pm, MWD

El peso molecular medio en peso,  $P_m$ , y la distribución del peso molecular ( $MWD = P_m/M_n$  en la que  $M_n$  es el peso molecular medio en número y  $P_m$  es el peso molecular medio en peso) se mide con un método basado en la norma ISO 16014-4:2003. Se usó un instrumento 150CV de Waters, equipado con detector de índice de refracción y viscosímetro en línea con 3 x HT6E columnas de Styragel de Waters (estireno-divinilbenceno) y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 250 mg/l de 2,6-Di terc butil-4-metil-fenol) como disolvente a 140 °C y con un caudal constante de 1 ml/min. Se inyectaron 500 µl de solución de muestra por análisis. El equipo de la columna se calibró usando la liberación universal (de acuerdo con la norma ISO 16014-2:2003) con patrones de MWD poliestireno (PS) estrecho 10 en el intervalo de 1,05 kg/mol a 11 600 kg/mol. Se usaron constantes de Mark Houwink para poliestireno y polietileno ( $K: 19 \times 10^{-3}$  dl/g y  $a: 0,655$  para PS, y  $K: 39 \times 10^{-3}$  dl/g y  $a: 0,725$  para PE). Todas las muestras se prepararon disolviendo 0,5 - 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 140 °C y durante otras 2 horas a 160 °C con agitación ocasional antes de la toma de muestras en el instrumento GPC.

El Contenido de Comonomero (% en peso y % en moles) se determinó usando RMN  $^{13}C$ . Los espectros de RMN  $^{13}C$  se registraron en un espectrómetro de 400 MHz de Bruker a 130 °C a partir de muestras disueltas en 1,2,4-triclorobenceno/benceno- $d_6$  (90/10 en p/p). la conversión entre el % en peso y el % en moles se puede realizar mediante cálculo.

La turbidez se mide de acuerdo con la norma ASTM D 1003.

Las fuerzas de contracción en frío se midieron de acuerdo con el patrón de la norma ISO 14616:1997 en la dirección de la Máquina (MD) de la siguiente manera. Se cortan muestras de ensayo de 15 mm de ancho y 115 mm de longitud a partir de la muestra MD de la película. Las muestras se montan firmemente en las mordazas de la celda de carga de una manera tal que la distancia entre las mordazas sea de 100 mm y la fuerza real sea cero. A continuación, las muestras se exponen a aire caliente a la temperatura dada. Después de cerrar la cámara, la temperatura de contracción se alcanza en la fuerza máxima. Esto se registra y representa la fuerza de contracción en caliente. La cámara de aire caliente se retira después de haber reducido la fuerza en un 15 - 30 % con respecto a la máxima a la vez que se continúa registrando la fuerza. La fuerza máxima se registra de nuevo y este segundo máximo representa la fuerza de contracción en frío.

#### Ejemplo 1

Se produjeron dos películas estiradas de forma uniaxial de 25 micrómetros a partir de dos LLDPE multimodales diferentes. La Calidad 1 era un polietileno de baja densidad lineal de Ziegler Natta multimodal que tenía una densidad de 923 kg/m $^3$  y un MFR $_2$  de 0,4 g/10 min. La Calidad 2 es un polietileno de baja densidad lineal de Ziegler Natta multimodal que tiene una densidad de 931 kg/m $^3$  y un MFR $_2$  de 0,2 g/10 min.

Las películas de la invención se fabricaron en una primera etapa en una línea de soplado de película con un espesor de 150 µm, BUR a 1:3 y hueco del troquel 1,4 mm. La estructura de la película es una película de una sola capa que consiste en la Calidad 1 o la Calidad 2 (IE1 o IE2, respectivamente).

A continuación, la película se estira en una unidad MDO con una proporción de estiramiento de 6 a una temperatura de ~ 110 °C. Esto se realiza 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 medias de los rodillos de estiramiento debido a una velocidad superior a 6 veces la del segundo rodillo de estiramiento sobre el primero. En una etapa de recocido y enfriamiento, se fija la orientación en la película.

Esta película se comparó con una película de una sola capa no orientada de 30 micrómetros formada a partir de la mezcla de znLLDPE multimodal (45 % en peso de densidad 931 kg/m $^3$  y MFR $_2$  0,2 g/10 min) / HDPE (40 % en peso de densidad 958 kg/m $^3$  y MFR $_2$  de 0,7 g/10 min) y / LDPE (15 % en peso de densidad 920 kg/m $^3$  y MFR $_2$  de 0,3 g/10 min).

Contracción en aceite:

La determinación comparativa de la contracción se realizó en aceite de acuerdo con el método interno de Borealis. Se colocan muestras de 50 mm x 50 mm en aceite (Polidimetilsiloxano) a una temperatura dada durante 10 segundos. Después de esto, las muestras se retiran, y se acondicionan a temperatura ambiente durante 1 hora.

Por último, la contracción, es decir, el cambio de dimensión se mide. Los resultados se presentan en la tabla 1. Los valores de contracción se calculan como:

$$\text{Contracción} = (L_o - L_m) * 100/L_o$$

en la que  $L_o$  es la longitud original (es decir, 50 mm), y  $L_m$  es la longitud medida después de exposición térmica.

Si el valor medido aumenta (por ejemplo, en la dirección TD), entonces la contracción es negativa.

Tabla 1

Temperatura de Contracción (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	Contracción Md	%	0	7,4	9
80 °C	Contracción 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	Contracción Md	%	0	21,6	26
100 °C	Contracción 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	Contracción Md	%	2,6	81	75,8
120 °C	Contracción 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	Contracción Md	%	77	92	92
140 °C	Contracción Td	%	6,8	11,6	12

Ejemplo 2

- 5 Los datos mecánicos de las películas se presentan en la Tabla 2 junto con datos de proporción de contracción. La Tabla 2 muestra datos de contracción que se producen en los ensayos de fuerza de contracción. Debido a la conductividad térmica, la contracción es diferente que a la misma temperatura en aceite.

Tabla 2

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

10

El % de longitud de las proporciones de contracción de la película es más corto después de la aplicación de calor.

## REIVINDICACIONES

1. Un método de envoltura de embalaje retráctil de un objeto que comprende una pluralidad de envases de producto individual, preferentemente envases de producto básicamente idénticos, que comprende:
- 5 (i) obtener una película de embalaje retráctil que comprende un polietileno de baja densidad lineal multimodal (LLDPE), siendo dicha película una película estirada que se orienta de forma uniaxial en la dirección de la máquina (MD) con una tasa de estiramiento de al menos 1:3;
- 10 (ii) embalar dicho objeto en dicha película;
- (iii) calentar dicho objeto envuelto en la película para contraer el embalaje de dicha película alrededor de dicho objeto.
2. Un método para envoltura de embalaje retráctil de un objeto de acuerdo con la reivindicación 1 en el que dicha película retráctil está libre de polietileno de baja densidad (LDPE).
- 15 3. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2 que comprende proporcionar dicha película retráctil de la etapa (i) en una bobina y distribuir la película desde dicha bobina y cortar la película con una longitud apropiada para embalar dicho objeto en la etapa (ii).
- 20 4. Un método como se reivindica en cualquier reivindicación precedente en el que dicha película de embalaje retráctil tiene un espesor de 15 a 40 micrómetros.
5. Un método como se reivindica en cualquier reivindicación precedente en el que el objeto envuelto en la película se calienta a una temperatura de 170 °C o inferior.
- 25 6. Un método como se reivindica en cualquier reivindicación precedente en el que dicho polietileno multimodal se forma a partir de un homopolímero de menor peso molecular un copolímero de mayor peso molecular o un copolímero de menor peso molecular y un copolímero de mayor peso molecular diferente.
- 30 7. Un método como se reivindica en cualquier reivindicación precedente en el que dicha película de embalaje retráctil está libre de HDPE y LDPE.
8. Un método como se reivindica en cualquier reivindicación precedente en el que dicha película de embalaje retráctil comprende un LLDPE unimodal.
- 35 9. Un método como se reivindica en cualquier reivindicación precedente en el que la película de embalaje retráctil es una película de una sola capa.
10. Un método como se reivindica en la reivindicación 1 a 8 en el que dicha película de embalaje retráctil comprende una película de múltiples capas que tiene al menos dos capas A y B, preferentemente al menos tres capas ABC.
- 40 11. Un método como se reivindica en la reivindicación 10 en el que la capa (A) comprende un LLDPE unimodal y un LLDPE multimodal.
- 45 12. Un método de acuerdo con la reivindicación 10 u 11 en el que la capa (B) comprende un LLDPE multimodal.
13. Un objeto que comprende una pluralidad de envases de producto individual envueltos con embalaje retráctil mediante una película de embalaje retráctil que comprende un polietileno de baja densidad lineal multimodal (LLDPE), siendo dicha película una película estirada que se orienta de forma uniaxial en la dirección de la máquina (MD) con una tasa de estiramiento de al menos 1:3 y estando dicha película libre de polietileno de baja densidad (LDPE).
- 50 14. Una película de embalaje retráctil que comprende un polietileno de baja densidad lineal multimodal (LLDPE), siendo dicha película una película estirada que se orienta de forma uniaxial en la dirección de la máquina (MD) con una tasa de estiramiento de al menos 1:3 y que se contrae al menos un 50 % en la dirección de la máquina a una temperatura de 170 °C o inferior y estando dicha película libre de polietileno de baja densidad (LDPE).
- 55 15. Uso de una película de embalaje retráctil que comprende un polietileno de baja densidad lineal multimodal (LLDPE), siendo dicha película una película estirada que se orienta de forma uniaxial en la dirección de la máquina (MD) con una tasa de estiramiento de al menos 1:3 y estando dicha película libre de polietileno de baja densidad (LDPE) para embalar un objeto con un embalaje retráctil que comprende una pluralidad de envases de producto individual.
- 60

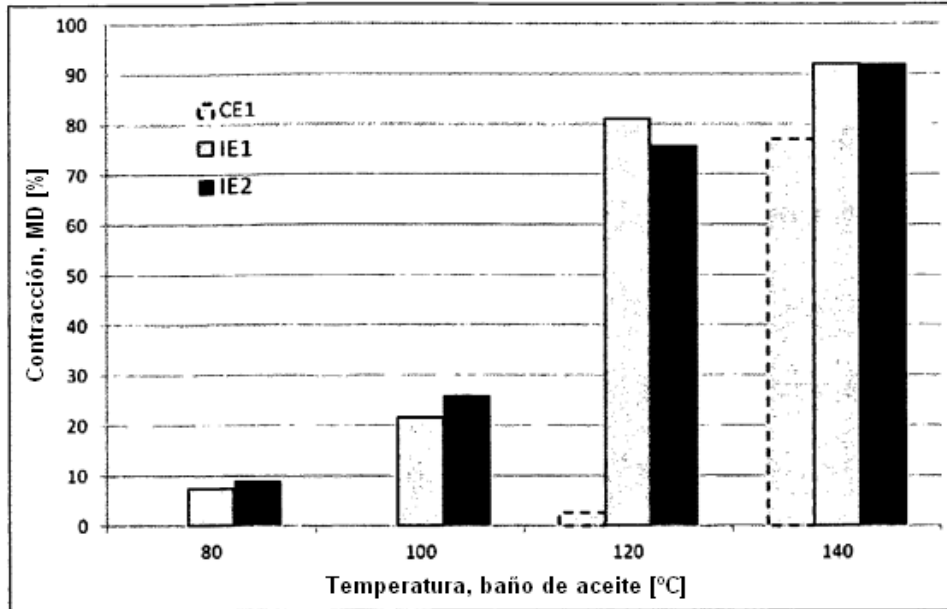


Figura 1

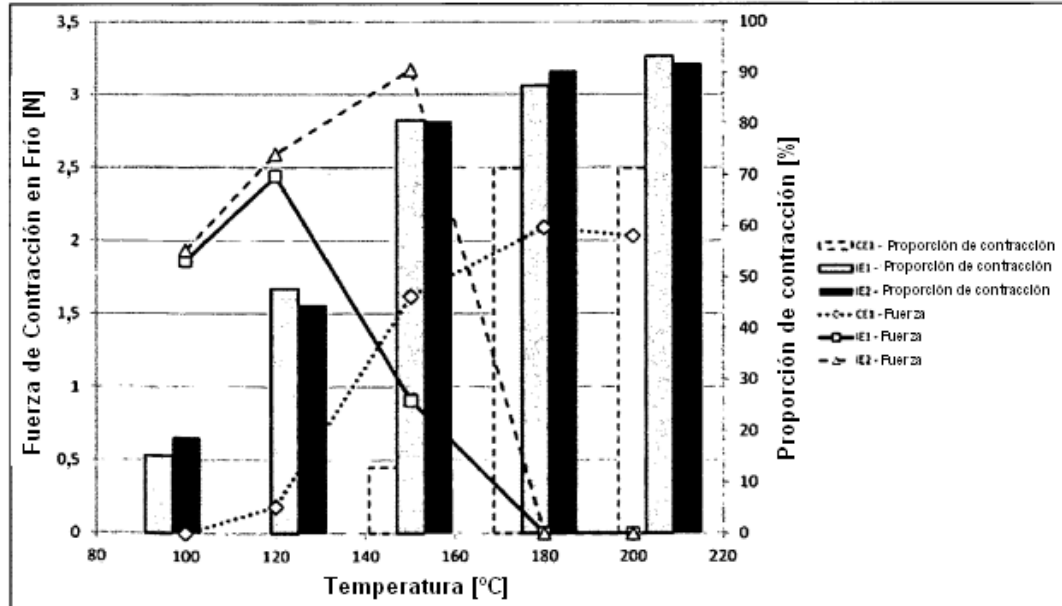


Figura 2