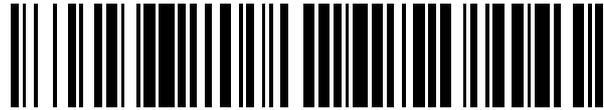


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 563 484**

51 Int. Cl.:

**B32B 27/32** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.06.2009 E 09774288 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.01.2016 EP 2310200**

54 Título: **Películas, artículos preparados a partir de ellas, y métodos de fabricación de las mismas**

30 Prioridad:

**01.07.2008 EP 08382024**  
**16.07.2008 EP 08382027**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**15.03.2016**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ARROYO VILLAN, MARIA y**  
**DONKERS, ELLEN**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 563 484 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, artículos preparados a partir de ellas, y métodos de fabricación de las mismas

**Campo de la invención**

5 La invención se refiere a películas de múltiples capas, que contienen al menos tres capas, y donde al menos una capa interior está formada a partir de una composición que comprende un polímero a base de etileno de alta densidad o un copolímero de olefina cíclica, y donde cada capa exterior, independientemente, está formada a partir de una composición que comprende un polímero a base de propileno. Tales películas muestran unas propiedades de desgarro mejoradas y unas propiedades de barrera contra la humedad mejoradas.

**Antecedentes de la invención**

10 Las películas se utilizan en numerosas aplicaciones de envasado, tales como en el envasado para la industria, la alimentación y los productos especiales. Para este tipo de envasado, es deseable que el envase esté formado a partir de una película que tenga una combinación de propiedades específicas, tales como unas buenas propiedades de barrera contra la humedad, unas buenas propiedades de desgarro y unas buenas propiedades ópticas.

15 Actualmente se utilizan películas de polipropileno moldeado por sus buenas propiedades ópticas en combinación con una alta resistencia al desgarro Elmendorf. Sin embargo, en algunas aplicaciones, tal como el envasado de alimentos, donde se requiere una barrera contra el agua, las películas de polipropileno moldeado no son suficientes y se deben utilizar BoPP (películas de polipropileno biorientado). Sin embargo, las películas de polipropileno orientado tienen unas propiedades de desgarro inferiores. En muchas aplicaciones, donde la propagación del desgarro es una importante exigencia de comportamiento, son obligatorios otros tipos de película, tales como las películas laminadas. Tales películas proporcionan una barrera contra la humedad y tienen unas buenas propiedades de desgarro. Sin embargo, la laminación es un procedimiento costoso, y hay necesidad de películas de un menor coste con mejores propiedades de barrera contra la humedad y unas buenas propiedades de desgarro.

20 La publicación de patente de EE.UU. N° 2003/0211350 describe una película termoplástica de múltiples capas que comprende: a) una capa de núcleo, que comprende una poliolefina seleccionada del grupo que consiste en un homopolímero de PP isotáctico, un copolímero de EP, HDPE, y LLDPE; b) una primera capa de transición exterior a la capa de núcleo, en donde la primera capa de transición comprende una poliolefina seleccionada del grupo que consiste en PP sindiotáctico, un copolímero de EP, un copolímero de PB, un terpolímero de EPB, MDPE, LLDPE, LDPE, PE catalizado por metaloceno, un copolímero de EVA, un copolímero de EMA, y un ionómero; y c) una primera capa marginal (en inglés, "skin layer") exterior a la primera capa de transición y a la capa de núcleo, en donde la primera capa marginal comprende una poliolefina seleccionada del grupo que consiste en un homopolímero de PP, HDPE, un copolímero de EP, un copolímero de PB, un terpolímero de EPB, MDPE y LLDPE, teniendo la primera capa marginal un espesor de al menos 0,5 µm (micrómetros) con un punto de fusión al menos 5°C mayor que la primera capa de transición.

35 La solicitud de patente europea N° 1529631 A1 describe una película de envasado de fácil desgarro formada a partir de una monolámina coextruída que tiene una capa de termosellado de polietileno lineal de baja densidad, una capa de barrera de polietileno de alta densidad y una capa de impresión de polipropileno. La monolámina está orientada uniaxialmente en dirección transversal para proporcionar unas características de desgarro lineal. En la capa de impresión se imprime la tinta. En la capa de impresión se dispone sobre la tinta un revestimiento transparente curado por energía para proporcionar un alto brillo, resistencia a la abrasión y resistencia al calor.

40 En *Novel Structures by Microlayer Coextrusion-Talc-Filled PP, PC/SAN, and HDPE/LLDPE*, Mueller et al., Polymer Engineering and Science, febrero 1997, vol. 37, N° 2, 355-362; se describe unas estructuras microcapa y nanocapa que contienen grandes áreas interfaciales específicas, y que son ideales para los estudios básicos de fenómenos tales como la interdifusión y la adherencia. Utilizando un procedimiento de coextrusión se forman tres ejemplos de materiales constituidos por microcapas con hasta 1.024 capas.

45 La patente de EE.UU. 4.927.885 describe unas composiciones de resina de polipropileno para la producción de películas de polipropileno. Las composiciones de resina de polipropileno comprenden 70 a 99 partes en peso de polipropileno y 1 a 30 partes en peso de una resina de petróleo hidrogenada específica. La resina de petróleo hidrogenada se prepara a partir de subproductos de las industrias petrolíferas y petroquímicas, tales como la fracción C<sub>5</sub> y la fracción C<sub>9</sub> obtenidas como subproducto en el procedimiento de craqueo con vapor de agua de nafta.

55 La publicación de patente japonesa N° 2002-137348 (Resumen) describe una película para envasado por estiramiento que consiste en una estructura de tres capas, con una capa de material base y dos capas superficiales. La capa de material base consiste en lo siguiente: a) 10-30 por ciento en peso de un polipropileno altamente cristalino con un índice de la pentada mmmm de 0,970 a 0,995, obtenido mediante RMN de 13C, b) 80-40 por ciento en peso de una resina blanda de olefina, y c) 10-30 por ciento en peso de una resina hidrogenada seleccionada entre una resina de petróleo, una resina de terpeno y una resina de colofonia. Ambas capas superficiales consisten en resinas con propiedades de termosellado.

La solicitud de patente canadiense N° 2125891 describe una película que tiene una o más capas de poliolefina, y un revestimiento de barrera. Al menos una capa de poliolefina tiene una superficie para recibir revestimientos de barrera, y la cual incluye una poliolefina y una resina hidrocarbonada; el revestimiento de barrera está situado adyacente a esta superficie.

- 5 La solicitud de patente europea N° 0588667 A2 describe una película de múltiples capas que tiene al menos una capa que comprende una mezcla de un polímero o un copolímero de propileno, y una resina hidrocarbonada; y dos capas adicionales que comprenden un polímero o un copolímero de propileno, un copolímero de etileno y alfa-olefina, un ionómero, un polibuteno, o las mezclas de los mismos. En algunas realizaciones se puede incluir una  
10 capa de núcleo de un copolímero de etileno y alcohol vinílico u otro material de barrera contra el oxígeno, o un polietileno de alta densidad.

En *Variables That Affect/Control High-Density Polyethylene Film Oxygen-Moisture Barrier*, William G. Todd, Journal of Plastic Film and Sheeting, 2003, 19, 209-220, se describe unas películas a base de una poliolefina de múltiples capas, que contienen polietileno como principal componente de las películas, que se utilizan en envases que son eficaces para proporcionar barreras contra la humedad y el oxígeno. Se examina la estructura cristalina de las  
15 películas, las velocidades de relajación del polietileno fundido, la tecnología de fabricación del polietileno, las propiedades físicas de la resina de polietileno, las condiciones atmosféricas y la tecnología y estructura de fabricación de las películas.

En *Specialty Products Based on Commodity Polymers*, Lemstra et al., Polymer, 1985, vol. 26, 1.372-1.384, se describe unos polímeros sintéticos y, en particular, unas fibras de polietileno de alto módulo/alta resistencia y unas  
20 películas de barrera a base de polipropileno.

La solicitud de patente internacional WO 96/02388 describe una estructura de película orientada con una velocidad de transmisión del vapor de agua mejorada que se prepara a partir de una mezcla extruida y estirada de los siguientes componentes: a) un polipropileno de alta cristalinidad (HCPP) con una estereorregularidad intermolecular mayor que 93 por ciento, y b) una barrera contra la humedad que mejora los valores de una resina de politerpeno.

- 25 La publicación de patente de EE.UU. N° 2002/0071960 describe una película de polipropileno de múltiples capas, orientada biaxialmente, que comprende al menos una capa base B, una capa intermedia Z y una capa superior D, y que contiene aditivos de migración. La película contiene un máximo de 0,15 por ciento, en peso, de aditivos migrantes, en base al peso total de la película. La estructura de película de múltiples capas se produce mediante coextrusión y estiramiento biaxial, seguidos por fijación mediante calor, y un tratamiento de corona opcional.

- 30 La solicitud de patente internacional WO 98/55537 describe unas películas de polietileno de alta densidad (HDPE) que contienen resinas hidrocarbonadas que tienen una barrera contra la humedad mejorada.

En *Improving Barrier Properties of Polypropylene Films*, Thomas R. Mueller, Journal of Plastic Film and Sheeting, vol. 14, 1998, 226-233, se describe unas películas formadas a partir de poliolefinas, y unos núcleos cristalinos, unas  
35 capas cristalinas, unos revestimientos de un material acrílico y unos copolímeros de policloruro de vinilideno (PVDC), y las coextrusiones de un polipropileno orientado biaxialmente (OPP) y un tereftalato de polietileno orientado biaxialmente (PET). Los ensayos de permeabilidad con mentol y d-limoneno mostraron que, en muchos casos, las películas con una reducida velocidad de transmisión del vapor de agua (WVTR) también proporcionan una mejor barrera contra estos compuestos orgánicos, los cuales simulaban los aromas y el sabor de varios tipos de alimentos.

- 40 En *Blown PP Based Coextruded Films as an Alternative for the Flexible Packaging Industry*, German V. Laverde, ANTEC 2002, 2.479-2.483, se describe unas resinas de PP para la producción de películas sopladas coextruidas o monocapa. Este artículo presenta una comparación de las propiedades mecánicas y ópticas entre las estructuras que utilizan diferentes resinas de polipropileno y diferente espesor de capa.

En *A New Family of sHDPE Polymers for Enhanced Moisture Barrier Performance*, Aubee et al., Journal of Plastic Film and Sheeting, 2006, 22, 315-330; se describe una nueva clase de resinas de polietileno de alta densidad catalizado en un solo sitio (sHDPE) para aplicaciones de barrera contra la humedad.

La patente de EE.UU. 5.314.749 describe una película de encogimiento de múltiples capas orientada en las direcciones longitudinal y/o transversal. Estas películas comprenden una capa interior que comprende un polietileno de alta densidad, y unas capas exteriores que comprenden un polímero o un copolímero olefínicos. Las capas adherentes polímeras intermedias se pueden incluir opcionalmente en las realizaciones coextruidas, que no se unen por fusión adecuadamente en ausencia de tales capas intermedias.

La patente de EE.UU. 4.828.928 describe una película de múltiples capas coextruida, orientada principalmente en la dirección longitudinal, y que comprende una capa de núcleo que comprende un polietileno de alta densidad, unas  
55 capas exteriores que comprenden un copolímero de etileno-propileno, polipropileno, o las mezclas de los mismos, y unas capas intermedias que unen las capas exteriores con la capa de curado, y que comprenden un copolímero de etileno.

- La publicación de patente internacional N° WO 2008/079755 describe una película que comprende al menos tres capas, y en donde al menos una capa es una capa interior con un espesor de 20 por ciento o menos del espesor total de la película. La capa interior, o un componente del polímero utilizado para formar la capa interior, tiene una de las siguientes propiedades: A) un módulo secante al 2 por ciento, de tracción MD, al menos dos veces mayor que el módulo secante al 2 por ciento, de tracción MD, de una capa marginal, o B) un módulo secante al 2 por ciento, de tracción MD, al menos cinco veces inferior que el módulo secante al 2 por ciento, de tracción MD, de una capa marginal. La capa interior, o al menos un componente del polímero de la capa interior, también tiene una de las siguientes propiedades: C) un índice de fluidez, I2 (190°C/2,16 kg) menor o igual que 2 g/10 min., o D) una velocidad de flujo en estado fundido, MFR (siglas del inglés "melt flow rate") (230°C/2,16 kg) menor o igual que 5 g/10 min.
- La publicación de patente internacional N° WO 2004/098882 describe una película coextruída de múltiples capas compuesta por al menos una capa de núcleo A, y por las capas exteriores B y C dispuestas en ambos lados. La capa de núcleo A comprende de 50 a 100% en peso de un polímero de olefina cíclica (COC) que tiene una Tg de al menos 60°C. Las capas exteriores B y C pueden comprender al menos un polímero sellable y un polímero funcional. Para mejorar la adherencia entre las capas, entre la capa A y las capas B y C se puede disponer unas capas intermedias. Esta película tiene un espesor total en el intervalo de 20 a 200 µm, el espesor de la capa de núcleo A constituye 5 a 60% del espesor total de la película.

Unas películas adicionales se describen en las patentes de EE.UU. N° 3.817.821, 4.355.076, 4.380.567, 6.391.411; las publicaciones de EE.UU. N° 2007/0215610, 2008/0107899; y la publicación de patente internacional N° WO 2008/017244.

- Sigue existiendo la necesidad de una alternativa para las películas de BoPP laminado/PP moldeado en aplicaciones donde la barrera contra la humedad es una exigencia, por ejemplo, en el envasado de alimentos. Tales películas deben proporcionar unas buenas propiedades de desgarro y unas buenas propiedades de barrera contra la humedad. Ello es una necesidad adicional para las películas que se pueden formar utilizando un procedimiento de extrusión de menor coste, que no requiere ninguna etapa adicional antes o después de la extrusión, y que no requiere capas de unión o compatibilizantes. Éstas y otras necesidades han sido satisfechas mediante la siguiente invención.

### Compendio de la invención

- La invención proporciona una película que comprende al menos tres capas, una capa interior adyacente a dos capas exteriores, y en donde al menos una capa interior está formada a partir de una composición que comprende un polímero a base de etileno con una densidad mayor o igual que 0,945 g/cc, o un copolímero de olefina cíclica; y en donde cada capa exterior, independientemente, está formada a partir de una composición que comprende un polímero a base de propileno; y en donde la al menos una capa interior tiene un espesor menor o igual que 25 por ciento del espesor total de la película y en donde cada capa exterior está formada a partir de la misma composición, y en donde esta composición comprende más de 50 por ciento en peso de un homopolímero de propileno como el polímero a base de propileno.

### Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 representa la velocidad de transmisión del vapor de agua de las películas indicadas.

La Figura 2 representa el desgarro CD y MD de las películas indicadas.

La Figura 3 representa el impacto por caída de dardo de las películas indicadas.

- La Figura 4 representa el módulo secante al 2% CD y MD de las películas indicadas.

La Figura 5 representa las propiedades ópticas - Valores de la turbidez (%) de las películas indicadas.

La Figura 6 representa las propiedades ópticas - Valores del brillo a 45° (UB) de las películas indicadas.

### Descripción detallada de la invención

- Como se comentó anteriormente, la invención proporciona una película que comprende al menos tres capas, una capa interior adyacente a dos capas exteriores, y en donde al menos una capa interior está formada a partir de una composición que comprende un polímero a base de etileno con una densidad mayor o igual que 0,945 g/cc, o un copolímero de olefina cíclica; y

en donde cada capa exterior, independientemente, está formada a partir de una composición que comprende un polímero a base de propileno;

- y en donde la al menos una capa interior tiene un espesor menor o igual que 25 por ciento del espesor total de la película; y

en donde cada capa exterior está formada a partir de la misma composición, y en donde esta composición comprende más de 50 por ciento en peso de un homopolímero de propileno como el polímero a base de propileno.

- 5 En una realización, la al menos una capa interior tiene un espesor menor o igual que 20 por ciento del espesor total de la película.
- En una realización, la al menos una capa interior tiene un espesor menor o igual que 18 por ciento del espesor total de la película.
- En una realización, la al menos una capa interior tiene un espesor de 10 a 25 por ciento, preferiblemente de 10 a 20 por ciento, del espesor total de la película.
- 10 En una realización, la al menos una capa interior está formada a partir de una composición que comprende un polímero a base de etileno con una densidad mayor o igual que 0,945 g/cc. En una realización adicional, la composición utilizada para formar la capa interior comprende más de 80 por ciento en peso, preferiblemente más de 90 por ciento en peso, y más preferiblemente más de 95 por ciento en peso, del polímero a base de etileno, en base al peso de la composición.
- 15 En una realización, el polímero a base de etileno tiene una densidad mayor o igual que 0,95 g/cc, preferiblemente mayor o igual que 0,96 g/cc. En una realización adicional, la composición utilizada para formar la capa interior comprende más de 80 por ciento en peso, preferiblemente más de 90 por ciento en peso, y más preferiblemente más de 95 por ciento en peso, del polímero a base de etileno, en base al peso de la composición.
- En una realización, el polímero a base de etileno es un homopolímero de etileno.
- 20 El polímero a base de etileno puede tener una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.
- En una realización, la capa interior está formada a partir de una composición de un copolímero de olefina cíclica. En una realización adicional, el copolímero de olefina cíclica está formado a partir de etileno y norborneno. En una realización adicional, el copolímero comprende una cantidad mayoritaria de etileno polimerizado, en base al peso del copolímero.
- 25 En una realización, el polímero a base de propileno tiene una densidad mayor o igual que 0,88 g/cc, preferiblemente mayor o igual que 0,89 g/cc, incluso más preferiblemente mayor o igual que 0,90 g/cc (1 cc = 1 cm<sup>3</sup>).
- En una realización, el polímero a base de propileno tiene una velocidad de flujo en estado fundido (MFR) mayor o igual que 6 g/10 min., preferiblemente mayor o igual que 8 g/10 min.
- 30 El polímero a base de propileno es un homopolímero de propileno.
- El polímero a base de propileno puede tener una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.
- En una realización, una capa exterior está formada a partir de una composición que comprende el polímero a base de propileno y al menos otro polímero. En una realización adicional, el polímero a base de propileno es un homopolímero de propileno. En una realización adicional, la capa exterior es una capa marginal.
- 35 En una realización, cada capa exterior está formada a partir de una composición que comprende el polímero a base de propileno y al menos otro polímero. En una realización adicional, el polímero a base de propileno es un homopolímero de propileno. En una realización adicional, cada capa exterior es una capa marginal.
- 40 Cada capa exterior está formada a partir de una composición que comprende más de 50 por ciento en peso, preferiblemente más de 80 por ciento en peso, y más preferiblemente más de 90 por ciento en peso, del polímero a base de propileno. El polímero a base de propileno es un homopolímero de propileno.
- En una realización, cada capa exterior no comprende un polímero a base de etileno. En una realización, cada capa exterior no comprende un interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina.
- 45 En una realización, cada capa exterior no comprende un interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina, donde la  $\alpha$ -olefina contiene cuatro o más átomos de carbono.
- Cada capa exterior está formada a partir de la misma composición. En una realización adicional, cada capa exterior es una capa marginal.
- En una realización, cada capa exterior tiene un espesor mayor o igual que 30 por ciento, preferiblemente mayor o igual que 35 por ciento, del espesor total de la película.

En una realización, cada capa exterior es una capa marginal.

En una realización, la película es no orientada. En una realización, la película es orientada.

En una realización, la película se compone de tres capas. En una realización adicional, las tres capas tienen una relación de espesores de 40/20/40 a 45/10/45.

5 En una realización, la película se compone de cinco capas.

En una realización, la película se compone de cinco capas. En una realización adicional, las cinco capas tienen una relación de espesores de 25/10/30/10/25.

10 En una realización, la película se compone de cinco capas. En una realización adicional, las cinco capas tienen una relación de espesores de 25/10/30/10/25. En una realización, al menos dos capas interiores (10%) están formadas a partir de una composición que comprende un polímero a base de etileno con una densidad mayor o igual que 0,945 g/cc, preferiblemente mayor o igual que 0,95 g/cc. En una realización adicional, cada capa exterior (marginal, 25% cada una) está formada a partir de una composición que comprende un polímero a base de propileno con una densidad mayor o igual que 0,88 g/cc, preferiblemente mayor o igual que 0,89 g/cc. En una realización adicional, el polímero a base de propileno tiene una velocidad de flujo en estado fundido (MFR) mayor o igual que 6 g/10 min.,  
15 preferiblemente mayor o igual que 8 g/10 min. En una realización adicional, la capa de núcleo (30%) está formada a partir de una composición que comprende un polímero a base de propileno.

En una realización, la película tiene un espesor total menor o igual que 100 µm (micrómetros).

En una realización, la película tiene un espesor total menor o igual que 55 µm (micrómetros).

En una realización, la película tiene un espesor total menor o igual que 50 µm (micrómetros).

20 En una realización, la película tiene un espesor total mayor o igual que 20 µm (micrómetros), preferiblemente mayor o igual que 25 µm (micrómetros).

En una realización preferida, la película se forma mediante un procedimiento de coextrusión. En una realización adicional, la película se forma mediante un procedimiento de película moldeada. En otra realización, la película se forma mediante un procedimiento de película soplada.

25 En una realización, la película se forma mediante un procedimiento de película moldeada.

En una realización, la película se forma mediante un procedimiento de película soplada.

En una realización, la película tiene una WVTR menor o igual que 5,5 g/m<sup>2</sup>/día, preferiblemente menor o igual que 5 g/m<sup>2</sup>/día. En una realización adicional, la película tiene un espesor total menor o igual que 55 µm (micrómetros).

30 En una realización, la película tiene una WVTR menor o igual que 5 g/m<sup>2</sup>/día, preferiblemente menor o igual que 4,5 g/m<sup>2</sup>/día. En una realización adicional, la película tiene un espesor total menor o igual que 55 µm (micrómetros).

En una realización, la película tiene una resistencia al desgarro CD mayor o igual que 400 g, preferiblemente mayor o igual que 500 g. En una realización adicional, la película tiene un espesor total menor o igual que 55 µm (micrómetros).

35 En una realización, la película tiene una resistencia al desgarro MD mayor o igual que 200 g, preferiblemente mayor o igual que 300 g. En una realización adicional, la película tiene un espesor total menor o igual que 55 µm (micrómetros).

40 En una realización, la capa interior tiene un módulo secante al 2% (MD) que es de 1,1 a 1,4 veces el módulo secante al 2% (MD) de al menos una capa exterior. En una realización adicional, la capa interior tiene un módulo secante al 2% (MD) que es de 1,1 a 1,4 veces el módulo secante al 2% (MD) de cada capa exterior. En una realización adicional, cada capa exterior es una capa marginal.

En una realización, la capa interior tiene un módulo secante al 2% (MD) que es de 1,1 a 1,3 veces el módulo secante al 2% (MD) de al menos una capa exterior. En una realización adicional, la capa interior tiene un módulo secante al 2% (MD) que es de 1,1 a 1,3 veces el módulo secante al 2% (MD) de cada capa exterior. En una realización adicional, cada capa exterior es una capa marginal.

45 El espesor de la capa de película se puede determinar, como se sabe en la técnica, a partir de las relaciones másicas de las composiciones de capa de las extrusoras utilizadas para formar la película constituida por múltiples capas, y el espesor final de la película constituida por múltiples capas. Para cada capa de la película, se determina la densidad en estado sólido de cada composición, y a partir de los alimentadores gravimétricos comúnmente utilizados se conoce el caudal másico (kg/h) de la extrusora asociada. A partir de estos dos parámetros, se puede  
50 determinar el caudal volumétrico de cada composición de capa. La relación volumétrica de cada capa se puede

determinar a partir del caudal volumétrico de la capa individual dividido entre los caudales volumétricos totales de todas las composiciones de capa. Para un espesor y un ancho de película total constante, la relación de espesores de cada capa es igual a la relación volumétrica.

5 El espesor de una capa de película también se puede determinar, como se sabe en la técnica, mediante técnicas microscópicas, tales como la microscopía óptica o la microscopía electrónica. Como ejemplo, perpendicularmente al plano de la película, se corta una rebanada delgada de la película utilizando una cuchilla de micrótopo de la manera siguiente. La película se enfría en nitrógeno líquido en un soporte de micrótopo. Luego, con una cuchilla de micrótopo se cortan varias rebanadas de 10 a 15  $\mu\text{m}$  (micrómetros) de espesor. Luego, estas rebanadas se examinan con un microscopio óptico, y se proyecta una imagen de las mismas. Como se sabe en la técnica, se puede utilizar un programa de software para medir el espesor de cada capa conforme se muestra en la imagen proyectada. Las mediciones se pueden realizar en diferentes puntos de la imagen, y luego se puede determinar el promedio. Las capas de película son claramente distinguibles mediante sus diferentes contrastes.

10 En una realización, el espesor de dicha capa interior es menor que el de una capa exterior, y preferiblemente menor que el de cada capa exterior. En una realización adicional, cada capa exterior es una capa marginal.

15 En una realización, la película no contiene una capa adherente entre dos capas de película.

En otra realización, la al menos una capa interior no comprende un polímero polar seleccionado del grupo que consiste en etileno y acetato de vinilo, un tereftalato de polietileno, un poliéster, una poliamida, y las combinaciones de los mismos.

20 La película de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

La invención también proporciona un artículo que comprende una película de la invención.

El artículo de la invención puede tener una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

#### Polímeros a base de etileno para su utilización en la capa interior

25 Los polímeros a base de etileno incluyen homopolímeros o interpolímeros de etileno, que se utilizan como el único componente polímero, o como el componente polímero principal (> 50 por ciento en peso, en base a la suma del peso de los polímeros) de la composición utilizada para formar la capa de película. Tales polímeros incluyen el polietileno de alta densidad (HDPE), los polímeros a base de etileno lineales homogéneamente ramificados, los polímeros a base de etileno sustancialmente lineales homogéneamente ramificados, y los polímeros a base de etileno lineales heterogéneamente ramificados. La cantidad de uno o más de estos polímeros, si fuera el caso, en la composición de película, variará dependiendo de las propiedades deseadas, los demás componentes y el tipo de polímero a base de etileno. El polímero a base de etileno no es un polímero funcionalizado con un ácido carboxílico, un anhídrido o una amina (por ejemplo, un polímero a base de etileno injertado con anhídrido maleico). En una realización, el polímero a base de etileno es un homopolímero de etileno.

30 En una realización, el polímero a base de etileno tiene una densidad mayor que 0,946 g/cc, preferiblemente mayor o igual que 0,95 g/cc, y más preferiblemente, mayor o igual que 0,96 g/cc.

En una realización, el polímero a base de etileno tiene una densidad menor que 0,98 g/cc, preferiblemente menor o igual que 0,975 g/cc, y más preferiblemente, menor o igual que 0,97 g/cc.

40 En una realización, el polímero a base de etileno tiene un índice de fluidez (I2) mayor o igual que 5,0 g/10 min., preferiblemente mayor o igual que 5,5 g/10 min., más preferiblemente mayor o igual que 6 g/10 min., e incluso más preferiblemente mayor o igual que 7 g/10 min.

En una realización, el polímero a base de etileno tiene un índice de fluidez (I2) menor o igual que 12 g/10 min., preferiblemente menor o igual que 10 g/10 min., y más preferiblemente menor o igual que 9 g/10 min.

45 En una realización, el polímero a base de etileno tiene un índice de fluidez (I2) mayor o igual que 0,5 g/10 min., preferiblemente mayor o igual que 1 g/10 min.

En una realización, el polímero a base de etileno tiene un índice de fluidez (I2) menor o igual que 5 g/10 min., preferiblemente menor o igual que 4 g/10 min., y más preferiblemente menor o igual que 3 g/10 min.

50 Los comonómeros adecuados útiles para ser polimerizados con etileno incluyen, pero no se limitan a ellos, monómeros etilénicamente insaturados, y dienos o polienos conjugados o no conjugados. Los ejemplos de tales comonómeros incluyen las  $\alpha$ -olefinas de  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{20}$ , tales como propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno. Los comonómeros preferidos incluyen propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno, y más preferiblemente propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. Otros monómeros adecuados incluyen estireno, estirenos sustituidos con halógeno o alquilo, tetrafluoroetilenos,

vinilbenzociclobutanos, butadienos, isoprenos, pentadienos, hexadienos, octadienos y cicloalquenos, por ejemplo, ciclopenteno, ciclohexeno y cicloocteno. Típicamente, el etileno se copolimeriza con una  $\alpha$ -olefina de  $C_3$ - $C_{20}$  para formar un copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina. Los comonómeros preferidos incluyen las  $\alpha$ -olefinas de  $C_3$ - $C_8$  y, preferiblemente, el propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno, y más preferiblemente el propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

Los términos "homogéneo" y "homogéneamente ramificado" se utilizan con referencia a interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina, en donde el comonómero de  $\alpha$ -olefina se distribuye aleatoriamente dentro de una determinada molécula del polímero, y todas las moléculas del polímero tienen la misma, o sustancialmente la misma, relación de etileno a comonómero.

Entre los interpolímeros de etileno lineales homogéneamente ramificados se incluyen los polímeros de etileno, que carecen de ramificaciones de cadena larga (o de cantidades medibles de ramificaciones de cadena larga), pero que tienen ramificaciones de cadena corta, derivadas del comonómero polimerizado en el interpolímero, y que están distribuidas de manera homogénea, tanto dentro de la misma cadena del polímero, como entre las diferentes cadenas del polímero. Es decir, los interpolímeros de etileno lineales homogéneamente ramificados carecen de ramificaciones de cadena larga (o de cantidades medibles de ramificaciones de cadena larga), tal como es el caso de los polímeros de polietileno lineales de baja densidad o los polímeros de polietileno lineales de alta densidad, y se fabrican utilizando procedimientos de polimerización con distribución uniforme de la ramificación, como describe, por ejemplo, Elston en la patente de EE.UU. 3.645.992. Los ejemplos comerciales de interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina lineales homogéneamente ramificados incluyen los polímeros TAFMER suministrados por la Mitsui Chemical Company, y los polímeros EXACT suministrados por Exxon Chemical Company.

Los interpolímeros de etileno sustancialmente lineales homogéneamente ramificados se describen en las patentes de EE.UU. N° 5.272.236, 5.278.272, 5.703.187, 6.054.544, 6.335.410 y 6.723.810. Algunas de estas referencias también describen unos métodos de preparación de estos polímeros. Además, los interpolímeros de etileno sustancialmente lineales son polímeros de etileno homogéneamente ramificados que tienen ramificaciones de cadena larga. Las ramificaciones de cadena larga tienen la misma distribución de comonómeros que la cadena principal del polímero, y pueden tener aproximadamente la misma longitud que la cadena principal del polímero. La longitud de átomos de carbono de una ramificación de cadena larga es mayor que la longitud de átomos de carbono de una ramificación de cadena corta formada a partir de la incorporación de un comonómero a la cadena principal del polímero. La ramificación de cadena larga se puede determinar mediante la utilización de resonancia magnética nuclear (RMN) de  $^{13}C$ , y se puede cuantificar utilizando el método de Randall (Rev. Macromol. Chem. Phys., C29 (2 y 3), 1989, p. 285-297).

Típicamente, "sustancialmente lineal" significa que el polímero de bloque está sustituido, en promedio, con 0,01 ramificaciones de cadena larga por cada 1.000 átomos de carbono totales (incluyendo los átomos de carbono, tanto de la cadena principal como de las ramificaciones), a 3 ramificaciones de cadena larga por cada 1.000 átomos de carbono totales. Los polímeros pueden estar sustituidos con 0,01 ramificaciones de cadena larga por cada 1.000 átomos de carbono totales, a 1 ramificación de cadena larga por cada 1.000 átomos de carbono totales; o con 0,05 ramificaciones de cadena larga por cada 1.000 átomos de carbono totales, a 1 ramificación de cadena larga por cada 1.000 átomos de carbono totales; o con 0,3 ramificaciones de cadena larga por cada 1.000 átomos de carbono totales, a 1 ramificación de cadena larga por cada 1.000 átomos de carbono totales.

En la presente invención también se pueden utilizar los interpolímeros de etileno lineales heterogéneamente ramificados. Los interpolímeros de etileno lineales heterogéneos incluyen los interpolímeros de etileno y una o más  $\alpha$ -olefinas de  $C_3$  a  $C_5$ . Los homopolímeros de etileno también se pueden preparar utilizando los mismos catalizadores que se utilizan para preparar los sistemas heterogéneos, tales como los catalizadores Ziegler-Natta. Tanto la distribución del peso molecular como la distribución de la ramificación de cadena corta, que se producen a partir de la copolimerización de las  $\alpha$ -olefinas, son relativamente amplias en comparación con los polímeros de etileno lineales homogéneos. Los polímeros de etileno lineales heterogéneos se pueden fabricar con un procedimiento en solución, en suspensión o en fase gaseosa utilizando un catalizador Ziegler-Natta, y son bien conocidos para los expertos en la técnica. Por ejemplo, véase la patente de EE.UU. N° 4.339.507.

Para las composiciones de película de la presente invención también se pueden utilizar mezclas de polímeros de etileno heterogéneos y homogéneos ("polietileno de material compuesto"), tales como las descritas por Kolthammer et al. en las patentes de EE.UU. 5.844.045, 5.869.575 y 6.448.341.

#### Polímeros a base de propileno para su utilización en la capa exterior

Los polímeros a base de propileno adecuados incluyen los homopolímeros de propileno, los interpolímeros a base de propileno. El polímero a base de propileno no es un polímero funcionalizado con un ácido carboxílico, un anhídrido o una amina (por ejemplo, un polímero a base de propileno injertado con anhídrido maleico). El polímero a base de propileno es un homopolímero de propileno.

En una realización, el polímero a base de propileno tiene una densidad mayor que 0,88 g/cc, preferiblemente mayor o igual que 0,89 g/cc, y más preferiblemente, mayor o igual que 0,90 g/cc.

En una realización, el polímero a base de propileno tiene una densidad menor que 0,93 g/cc, preferiblemente menor o igual que 0,92 g/cc, y más preferiblemente, menor o igual que 0,91 g/cc.

5 En una realización, el polímero a base de propileno tiene una velocidad de flujo en estado fundido (MFR) mayor o igual que 6 g/10 min., preferiblemente mayor o igual que 7 g/10 min., y más preferiblemente mayor o igual que 8 g/10 min.

En una realización, el polímero a base de propileno tiene una velocidad de flujo en estado fundido (MFR) menor o igual que 12 g/10 min., preferiblemente menor o igual que 11 g/10 min., y más preferiblemente menor o igual que 10 g/10 min.

10 En una realización, el polímero a base de propileno tiene una velocidad de flujo en estado fundido (MFR) mayor o igual que 0,5 g/10 min., preferiblemente mayor o igual que 1 g/10 min.

En una realización, el polímero a base de propileno tiene una velocidad de flujo en estado fundido (MFR) menor o igual que 3 g/10 min., preferiblemente menor o igual que 2 g/10 min.

15 Los comonómeros adecuados para ser polimerizados con propileno incluyen el etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, así como el 4-metil-1-penteno, 4-metil-1-hexeno, 5-metil-1-hexeno, vinilciclohexano, y estireno. Los comonómeros preferidos incluyen el etileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, y más preferiblemente el etileno.

20 Algunos polímeros a base de propileno incluyen los polímeros VERSIFY (The Dow Chemical Company) y los polímeros VISTAMAXX (ExxonMobil Chemical Co.), los polímeros LICOCENE (Clariant), los polímeros EASTOFLEX (Eastman Chemical Co.), los polímeros REXTAC (Hunstman) y los polímeros VESTOPLAST (Degussa). Otros polímeros adecuados incluyen copolímeros e interpolímeros de bloque de propileno y  $\alpha$ -olefinas, y otros copolímeros e interpolímeros de bloque a base de propileno conocidos en la técnica.

Los polímeros a base de propileno pueden tener una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

#### Aditivos

25 A la formulación de resina se puede añadir un estabilizador y antioxidantes para proteger a la resina de la degradación provocada por las reacciones con el oxígeno, las cuales son inducidas por elementos tales como el calor, la luz o el catalizador residual de las materias primas. Los antioxidantes están comercialmente disponibles en Ciba-Geigy, situada en Hawthorn, NY, e incluyen los IRGANOX 565, 1010 y 1076, que son antioxidantes fenólicos impedidos estéricamente. Estos compuestos son antioxidantes primarios, los cuales actúan como eliminadores de radicales libres, y se pueden utilizar solos o en combinación con otros antioxidantes, tales como los antioxidantes de fosfito, como el IRGAFOS 168 disponible en Ciba-Geigy. Los antioxidantes de fosfito se consideran antioxidantes secundarios, que generalmente no se utilizan solos y se utilizan principalmente como descomponedores de peróxido. Otros antioxidantes disponibles incluyen, pero no se limitan a ellos, el CYANOX LTDP, disponible en Cytec Industries en Stamford, Conn., y el ETHANOX 1330, disponible en Albemarle Corp. en Baton Rouge, Luisiana. Hay otros muchos antioxidantes disponibles para su utilización solos, o en combinación con otros antioxidantes tales. Otros aditivos de resina incluyen, pero no se limitan a ellos, absorbentes de luz ultravioleta, agentes antiestáticos, pigmentos, colorantes, agentes nucleantes, materiales de carga, agentes de deslizamiento, retardantes del fuego, plastificantes, adyuvantes de procesamiento, lubricantes, estabilizadores, inhibidores de humo, agentes de control de la viscosidad y agentes antibloqueo.

40 La composición utilizada para formar una capa de película puede comprender uno o más aditivos como se describe anteriormente.

45 En una realización, la composición de película comprende al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en antioxidantes, absorbentes de luz ultravioleta, agentes antiestáticos, pigmentos, colorantes, agentes nucleantes, materiales de carga, agentes de deslizamiento, retardantes del fuego, plastificantes, adyuvantes de procesamiento, lubricantes, estabilizadores, inhibidores de humo, agentes de control de la viscosidad, agentes antibloqueo, y las combinaciones de los mismos.

50 En una realización, la composición de película comprende al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en antioxidantes, absorbentes de luz ultravioleta, agentes antiestáticos, pigmentos, colorantes, agentes nucleantes, materiales de carga, agentes de deslizamiento, retardantes del fuego, plastificantes, adyuvantes de procesamiento, agentes antibloqueo, y las combinaciones de los mismos.

#### Procedimientos para formar las películas de la invención

La composición de película de la invención se puede preparar mediante seleccionar los polímeros termoplásticos adecuados para la fabricación de cada capa, formar la composición de película de cada capa de película, y coextruir las capas de película para formar la película. De forma deseable, las capas de película se pegan

ininterrumpidamente a lo largo de la superficie interfacial entre las películas. Preferiblemente, la película se forma utilizando un procedimiento de coextrusión de película, y más preferiblemente mediante un procedimiento de moldeo.

5 Típicamente, para cada capa es adecuado mezclar con extrusión los componentes y cualquier aditivo adicional, tal como los agentes de deslizamiento, agentes antibloqueo y adyuvantes de procesamiento de los polímeros. El mezclado con extrusión debe llevarse a cabo de una manera tal que se consiga un grado de dispersión adecuado. Los parámetros del mezclado con extrusión varían necesariamente dependiendo de los componentes. Sin embargo, típicamente es importante la deformación total del polímero, es decir, el grado de mezclado, y se controla, por ejemplo, mediante el diseño del tornillo y la temperatura en estado fundido. La temperatura en estado fundido  
10 durante la formación de la película depende de los componentes de la película.

Después del mezclado con extrusión, se forma una estructura de película. Las estructuras de película se pueden preparar mediante técnicas de fabricación convencionales, por ejemplo, procedimientos de moldeo por extrusión, soplado de películas, extrusión de burbuja, de orientación biaxial (tales como los procedimientos de tensado o de doble burbuja), moldeo/laminado por extrusión. Los procedimientos convencionales de extrusión de burbuja (también conocidos como procedimientos de soplado en caliente de películas) se describen, por ejemplo, en The Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, tercera edición, John Wiley & Sons, Nueva York, 1981, vol. 16, pág. 416-417 y vol. 18, pág. 191-192. Para fabricar las estructuras de película novedosas de esta invención también se pueden utilizar procedimientos de fabricación de películas de orientación biaxial, tales como los descritos en el procedimiento de "doble burbuja" de la patente de EE.UU. N° A-3.456.044 (Pahlke), y los procedimientos descritos en la patente de EE.UU. N° A-4.352.849 (Mueller), las patentes de EE.UU. N° A-4.820.557 y A-4.837.084 (ambas de Warren), la patente de EE.UU. N° A-4.865.902 (Golike et al.), la patente de EE.UU. N° A-4.927.708 (Herran et al.), la patente de EE.UU. N° A-4.952.451 (Mueller), y las patentes de EE.UU. N° A-4.963.419 y A-5.059.481 (ambas de Lustig et al.).

Las composiciones de película de los procedimientos mencionados anteriormente se pueden fabricar con cualquier espesor dependiendo de la aplicación. Típicamente, las películas de múltiples capas tienen un espesor menor o igual que 1.000  $\mu\text{m}$  (micrómetros), preferiblemente menor o igual que 500  $\mu\text{m}$  (micrómetros), y más preferiblemente menor o igual que 100  $\mu\text{m}$  (micrómetros). En una realización preferida, las películas tienen un espesor total de 5 a 300  $\mu\text{m}$  (micrómetros), preferiblemente de 20 a 200  $\mu\text{m}$  (micrómetros), más preferiblemente de 40 a 100  $\mu\text{m}$  (micrómetros).

30 Las películas de la invención no son tratadas mediante irradiación, ya que la irradiación provoca la escisión de la cadena del polímero a base de propileno, lo que, a su vez, deteriora la integridad química y morfológica de la película y, por consiguiente, las propiedades de la película.

En una realización preferida, las películas de la invención no se estiran.

#### Definiciones

35 Todos los intervalos numéricos citados en la presente memoria incluyen todos los valores, desde el valor inferior al valor superior, en incrementos de una unidad, siempre que haya una separación de al menos dos unidades entre cualquier valor inferior y cualquier valor superior. Como ejemplo, si se indica que la cantidad de un componente o el valor de una propiedad composicional o física, tal como, por ejemplo, la cantidad de un componente de la mezcla, la temperatura de reblandecimiento, el índice de fluidez, etc., está entre 1 y 100, se pretende que en esta especificación se consideran expresamente todos los valores individuales, tales como, 1, 2, 3, etc., y todos los subintervalos, tales como, 1 a 20, 55 a 70, 197 a 100, etc. Para los valores menores que uno, se considera que una unidad es 0,0001, 0,001, 0,01 ó 0,1, según sea apropiado. Estos sólo son unos ejemplos de lo que concretamente se pretende, y se ha de considerar que en esta solicitud se indican expresamente todas las combinaciones posibles de valores numéricos, entre el valor más bajo y el valor más alto considerados. Como se comenta en la presente memoria, se ha hecho mención de intervalos numéricos con referencia al espesor de la película, el índice de fluidez, la velocidad de flujo en estado fundido, el peso molecular promedio en peso, la distribución del peso molecular, la densidad y otras propiedades.

El término "película de múltiples capas", como se utiliza en la presente memoria, se refiere a una estructura de película con más de una capa o pliegue.

50 El término "película", como se utiliza en la presente memoria, se refiere a una estructura de película con al menos una capa o pliegue. Las películas de la invención como se describe aquí contienen al menos tres capas o pliegues.

El término "capa interior", como se utiliza en la presente memoria, se refiere a una capa de película interior que es contigua a otra película en cada superficie.

Los términos "marginal" o "capa marginal", como se utilizan en la presente memoria, se refieren a una de las capas de película exterior más exteriores.

El término "capa exterior", como se utiliza en la presente memoria, se refiere a una capa adyacente a una capa interior. Una capa exterior puede ser o no ser una capa marginal. Preferiblemente, la capa exterior es una capa marginal.

5 La frase "adyacente a", con referencia a dos capas de película, significa "en contacto con", sin una capa intermedia entre ambas capas de película.

El término "composición", como se utiliza en la presente memoria, incluye una mezcla de materiales que comprende la composición, así como los productos de reacción y los productos de descomposición formados a partir de los materiales de la composición.

10 El término "polímero", tal como se utiliza en la presente memoria, se refiere a un compuesto polímero preparado mediante la polimerización de monómeros, bien del mismo tipo o bien de un tipo diferente. De este modo, el término genérico polímero abarca el término homopolímero, empleado para referirse a los polímeros preparados a partir de un solo tipo de monómero (por ejemplo, un homopolímero de etileno o un homopolímero de propileno), y el término interpolímero como se define de aquí en adelante.

15 El término "interpolímero", como se utiliza en la presente memoria, se refiere a los polímeros preparados mediante la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. El término genérico interpolímero incluye, por consiguiente, los copolímeros, empleados para referirse a los polímeros preparados a partir de dos tipos diferentes de monómeros, y los polímeros preparados a partir de más de dos tipos diferentes de monómeros.

20 Los términos "mezcla" o "mezcla de polímeros", como se utilizan en la presente memoria, significan una mezcla de dos o más polímeros. Dicha mezcla puede ser o no ser miscible (sin separación de fases a nivel molecular). Dicha mezcla puede tener o no tener separación de fases. Tal mezcla puede contener o no contener una o más configuraciones de dominio, según se determina a partir de la espectroscopia de transmisión de electrones, dispersión de luz, dispersión de rayos X y otros métodos conocidos en la técnica.

25 El término "polímero a base de etileno", como se utiliza en la presente memoria, se refiere a un polímero que comprende un porcentaje en peso mayoritario de un monómero de etileno polimerizado (en base al peso total del polímero).

El término "interpolímero a base de etileno", como se utiliza en la presente memoria, se refiere a un polímero que comprende un porcentaje en peso mayoritario de un monómero de etileno polimerizado (en base al peso total del interpolímero), y al menos un comonómero.

30 El término, "interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina", como se utiliza en la presente memoria, se refiere a un polímero que comprende un porcentaje en peso mayoritario de un monómero de etileno polimerizado (en base al peso total del interpolímero), un comonómero de  $\alpha$ -olefina y, opcionalmente, uno o más comonómeros distintos.

El término "polímero a base de propileno", como se utiliza en la presente memoria, se refiere a un polímero que comprende un porcentaje en peso mayoritario de un monómero de propileno polimerizado (en base a la cantidad total del polímero).

35 El término "interpolímero a base de propileno", como se utiliza en la presente memoria, se refiere a un polímero que comprende un porcentaje en peso mayoritario de un monómero de propileno polimerizado (en base a la cantidad total del interpolímero), y al menos un comonómero.

40 El término, "interpolímero de propileno/ $\alpha$ -olefina", como se utiliza en la presente memoria, se refiere a un polímero que comprende un porcentaje en peso mayoritario de un monómero de propileno polimerizado (en base a la cantidad total del interpolímero), un comonómero de  $\alpha$ -olefina y, opcionalmente, uno o más comonómeros distintos.

El término, "interpolímero de propileno/etileno", como se utiliza en la presente memoria, se refiere a un polímero que comprende un porcentaje en peso mayoritario de un monómero de propileno polimerizado (en base a la cantidad total del interpolímero), un comonómero de etileno y, opcionalmente, uno o más comonómeros distintos.

### **Procedimientos de ensayo**

45 La densidad de los polímeros a base de etileno y de los polímeros a base de propileno se midió de acuerdo con la norma ASTM D-792-00, que también se puede utilizar para medir la densidad de otros polímeros como se indica en este ensayo.

50 El índice de fluidez ( $I_2$ ) de los polímeros a base de etileno se midió de acuerdo con la norma ASTM D-1238-04, condición 190°C/2,16 kg. La velocidad de flujo en estado fundido (MFR) de los polímeros basados en propileno se midió de acuerdo con la norma ASTM D-1238-04, condición 230°C/2,16 kg.

### Mediciones de las propiedades de la película

Se cortaron unas probetas de película de las películas moldeadas, preparadas a partir de un equipo convencional de moldeo de película conocido en la técnica. En la sección experimental se proporcionan a continuación los parámetros de fabricación de películas moldeadas para algunas películas de la invención y películas comparativas (espesor de la película 45-55  $\mu\text{m}$  (micrómetros)). Utilizando los parámetros de fabricación conocidos en la técnica, un experto en la técnica también puede preparar otros tipos de películas, tales como películas sopladas. Los expertos en la técnica pueden determinar los parámetros de procesamiento de películas sopladas para unos particulares polímeros o mezcla de polímeros, y para una particular configuración de película.

Se determinó el módulo de Young y el módulo secante al 2% de acuerdo con la norma ISO 527-3-95. Las dimensiones de la película para las "probetas del tipo 2" fueron 150 mm de longitud y 15 mm de ancho (espesor de la película menor de 1 mm). Antes del ensayo, las probetas se acondicionaron a 23°C, durante 40 horas, en atmósfera ambiente. La distancia de la abrazadera (con pasadores de centrado) en el medidor de tracción (INSTRON, modelo N° 5564) fue 100 mm, y la velocidad de ensayo fue 5 mm/min. Se ensayaron cinco muestras de película, para cada composición, en dirección transversal (CD) y en dirección de la máquina (MD).

Se obtuvieron los valores de la resistencia al desgarro utilizando un medidor de desgarro Elmendorf de acuerdo con la norma ASTM D-1922-06a. Para cada muestra de película se ensayaron diez probetas, tanto en la dirección de la máquina (MD) como en la dirección transversal (CD).

Se determinó la resistencia de la película al impacto por caída de dardo por medio de un medidor de impacto de dardo, de acuerdo con la norma ISO 7765-1-88, utilizando el método A.

Se midió la turbidez y la claridad utilizando un medidor de turbidez BYK-Gardner, de acuerdo con la norma ISO 14782. La turbidez se define como el porcentaje de luz transmitida que se dispersa (por la película) más de 2,5 grados del haz incidente normal, mientras que la claridad se define como el porcentaje de luz transmitida que se dispersa menos de 4 grados.

Se midió el brillo en dirección de la máquina, bajo un ángulo de 45°, por medio de un medidor BYK-Gardner micro-gloss, en cumplimiento con la norma ASTM D-2457-03. El brillo es una medida de la capacidad de la película para reflejar la luz incidente. La medida del brillo (su unidad es UB - unidad de brillo) está referida a un espejo negro considerado como patrón.

Velocidad de transmisión del vapor de agua (TAPPI T-523 om-02). Este método se utilizó para evaluar rápidamente la velocidad de transferencia del vapor de agua (WVTR) de las láminas (películas). Una película probeta se sujetó mediante una abrazadera entre una cámara de alta humedad (90% de HR) y una cámara seca (5% o menos de HR), y se determinó el cambio de tasa de la humedad en la cámara seca. Estos resultados de ensayo dinámico se pudieron convertir, mediante su calibración, en gramos de humedad por metro cuadrado y día. Los resultados se calcularon en base a un espesor de la película de 45  $\mu\text{m}$  (micrómetros).

Relaciones entre los espesores de la película y la capa (microscopía óptica). Se cortó con una cuchilla una película (0,05-1 gramos) para obtener una muestra de película con una forma triangular (0,05-0,2  $\text{cm}^2$ ). Esta muestra de película se colocó en un soporte de micrómetro situado dentro de un criocámara (LEICA LN21 disponible en LEICA). La muestra se enfrió a una temperatura inferior a su  $T_g$ . Se utilizó nitrógeno líquido como refrigerante, y se le hizo fluir a través de la cámara con ayuda de una bomba, para mantener y controlar la temperatura deseada. Luego, la muestra enfriada se cortó utilizando un micrómetro LEICA RM2155 para obtener una rebanada de película de aproximadamente 10 micrómetros de grosor (espesor). La rebanada de película se colocó en la parte superior de una gota de un aceite de inmersión (de LEICA, índice de refracción 1,518, ref. 11513860). La gota de aceite se colocó originalmente en la parte superior de un soporte de muestra. El conjunto de "soporte-aceite-película" se cubrió con una tapa deslizante de vidrio, y el conjunto final se colocó en un microscopio óptico, y la luz y el contraste se ajustaron en consecuencia. El microscopio óptico era un LEICA DMLB (software LEICA IM 1000), equipado con una cámara digital DC 300 (disponible en LEICA). Para obtener una imagen óptica de la película se utilizó el software "LEICA IM 1000", seleccionando una regla (por medio de selección por software) para medir el espesor de la película y el espesor de cada capa. Para calibrar el micrómetro del microscopio se utilizó un instrumento micrómetro estándar de LEICA.

Mediante los siguientes ejemplos se describen más detalladamente las películas y los procedimientos de esta invención, así como su utilización. Los siguientes ejemplos se proporcionan con el propósito de ilustrar la invención, y no se ha de interpretar que limitan el alcance de la invención.

## Parte experimental

### Materiales

El H-302 es un homopolímero de propileno, MFR (230°C/2,16 kg) = 8,05-10,05 g/10 min., y una densidad de aproximadamente 0,9 g/cm<sup>3</sup> (1 cm<sup>3</sup> = 1 cc), disponible en The Dow Chemical Company;

el HDPE KT10000 UE (HDPE KT) es un homopolímero de etileno, I2 (190°C/2,16 kg) = 7-9 g/10 min., densidad = 0,962-0,966 g/cm<sup>3</sup>, disponible en Dow Chemical Company.

Los polímeros típicamente contienen uno o más estabilizadores como se sabe en la técnica.

#### Procedimiento de moldeo-extrusión (películas A-C)

5 Las películas fueron coextruidas en una extrusora de película con moldeo Collin CR 136/350, equipada con tres extrusoras, dos extrusoras E25M y una extrusora E30M, y un rodillo de enfriamiento instantáneo en agua. La velocidad de recogida de la muestra fue de aproximadamente 8 m/min. Los perfiles de temperatura fueron los siguientes: (a) 220°C, 225°C, 230°C, 235°C y 240°C, para las extrusoras E25M que contenían el homopolímero de propileno; y (b) 217°C, 225°C, 230°C, 235°C, 230°C para la extrusora E30M que contenía el HDPE; y (c) 230°C para la matriz. El espesor de la película fue 45-55 µm. Las películas se almacenaron durante dos días a temperatura ambiente, antes de ser analizadas. La película de tres capas de (H-302/HDPE/H-302) tenía una relación de espesores pretendida de 40-45/20-10/40-45. En la Tabla 1 se enumeran las propiedades de las películas.

Tabla 1: Propiedades de las películas

	Tres capas de PP* (Película A)	PP/HDPE/PP** (Película B)	Tres capas de HDPE*** (Película C)
WVTR (g/m <sup>2</sup> /día)****	6,36	5,13	3,01
Desgarro Elmendorf (g) CD	259	525	80
Desgarro Elmendorf (g) MD	122	332	46
Impacto por caída de dardo (g)	50	64	50
Módulo secante al 2% (MPa) CD	466	464	676
Módulo secante al 2% (MPa) MD	468	446	591
Brillo a 45° (UB)	87,5	86,1	36,9
Turbiedad (%)	1,6	2,8	57,3

15 \* Película A de referencia: película moldeada de tres capas de polipropileno (relación de espesores pretendida de 40-45/20-10/40-45). Cada capa se formó a partir del anterior polímero a base de propileno, H-302. El espesor de la película fue 50 µm (micrómetros) (promedio de cinco mediciones; instrumento micrómetro).

\*\* Película B de la invención: película moldeada de tres capas del homopolímero de propileno (H-302)/HDPE KT/homopolímero de propileno (H-302) (relación de espesores medida de aproximadamente 42,3/17,3/40,4, y espesor total = 52 µm (micrómetros) (microscopía óptica)).

20 \*\*\* Película C de referencia: película moldeada de tres capas de HDPE (relación de espesores pretendida de aproximadamente 40-45/20-10/40-45). Cada capa se formó a partir del HDPE KT anterior. El espesor de la película fue de 52 µm (micrómetros) (promedio de cinco mediciones; instrumento micrómetro).

\*\*\*\* Calculada en base a un espesor de la película de 45 µm (micrómetros).

25 Como se muestra en la Tabla 1, la película de tres capas de la invención, que contenía una capa de HDPE con un espesor menor que 20 por ciento del espesor total de la película, tenía una velocidad de transmisión del vapor de agua (WVTR) que se redujo en un 20 por ciento, en comparación con la película A (cada capa se formó a partir del mismo homopolímero de propileno). Adicionalmente, el desgarro Elmendorf en la dirección transversal (CD) para la película de la invención (película B) fue el doble que el de cada película de referencia (película A y película C). El desgarro Elmendorf en la dirección de la máquina (MD) para la película de la invención fue casi el triple (x 2,72), en comparación con el de la película A de referencia. Por otra parte, inesperadamente se descubrió que la fuerza de adherencia entre cada capa de la película era suficiente en la película de la invención. Por consiguiente, no fue necesario un compatibilizante en las respectivas composiciones utilizadas para formar cada una de las capas de la película de la invención.

30 En las figuras 1-6 (para cada gráfica de barras, el orden de izquierda a derecha es: película A, película B, película C) se muestran los resultados de las propiedades para estas películas de tres capas.

#### 35 Otro estudio comparativo

Se coextruyeron tres películas adicionales de tres capas (películas D-F) como se comentó anteriormente. Las películas fueron coextruidas en una extrusora de película con moldeo Collin CR 136/350, equipada con tres

5 extrusoras, dos extrusoras E25M y una extrusora E30M, y un rodillo de enfriamiento instantáneo en agua. La velocidad de recogida de la muestra fue de aproximadamente 8 m/min. Los perfiles de temperatura fueron los siguientes: (a) 220°C, 225°C, 230°C, 235°C y 240°C, para las extrusoras E25M que contenían el homopolímero de propileno; y (b) 217°C, 225°C, 230°C, 235°C, 230°C para la extrusora E30M que contenía el HDPE; y (c) 230°C para la matriz. El espesor de la película fue aproximadamente 45-55 µm. Las películas se almacenaron durante dos días a temperatura ambiente, antes de ser analizadas. Cada una de las películas D y E tenía una relación de espesores pretendida de 40-45/20-10/40-45. La película F tenía una relación de espesores de capa pretendida de 30-35/40-30/30-35. En la Tabla 2 se enumeran las propiedades de las películas.

Tabla 2: Propiedades de las películas

	PP/PP/PP* Referencia (Película D)	PP/HDPE/PP** Invención (Película E)	PP/HDPE/PP*** Comparativa (Película F)
WVTR**** (g/m <sup>2</sup> /día, 45 µm de espesor)	6,77	5,58	4,98
Desgarro Elmendorf (g) CD	221	547	519
Desgarro Elmendorf (g) MD	139	343	242
Impacto por caída de dardo (g)	358	328	148
Módulo secante al 2% (MPa) CD	582,7	510,4	554,5
Módulo secante al 2% (MPa) MD	518,4	485,1	508,1
Brillo a 45° (UB)	81,5	78,6	76,9
Turbiedad (%)	2,45	4,52	6,42

10

\* Película D de referencia: película moldeada de tres capas de polipropileno (relación de espesores pretendida de 40-45/20-10/40-45). Cada capa se formó a partir del polímero a base de propileno, H-302. El espesor de la película fue 49 µm (micrómetros) (promedio de cinco mediciones; instrumento micrómetro).

15

\*\* Película E de la invención: película moldeada de tres capas del homopolímero de propileno (H-302)/HDPE KT/homopolímero de propileno (H-302) (relación de espesores medida de aproximadamente 39,6/20,8/39,6; espesor total = 53 µm (micrómetros) (microscopía óptica)).

\*\*\* Película F comparativa: película moldeada de tres capas del homopolímero de propileno (H-302)/HDPE KT/homopolímero de propileno (H-302) (relación de espesores medida de aproximadamente 34,0/34,0/32,0; espesor total = 50 µm (micrómetros) (microscopía óptica)).

20

\*\*\*\* Calculada en base a un espesor de la película de 45 µm (micrómetros).

25

Los resultados de la Tabla 2 indican que la película de la invención (película E), que tenía una capa interior con un espesor menor que 25 por ciento del espesor total de la película, presenta el mejor equilibrio de la barrera contra la humedad (WVTR) y el desgarro (desgarro Elmendorf CD y MD), en comparación con la película de referencia (película D) y la película comparativa (película F). Además, las propiedades ópticas (brillo y turbidez) de la película de la invención son mucho mejores que las de la película comparativa. Como se observa en película F, cuando el espesor de la capa interior es mayor que 25 por ciento del espesor total de la película, el desgarro Elmendorf (MD y CD) se reduce, el impacto de dardo se reduce y las propiedades ópticas empeoran (menores valores del brillo y mayores valores de la turbidez), en comparación con la película de la invención.

**REIVINDICACIONES**

- 1.- Una película que comprende al menos tres capas, una capa interior adyacente a dos capas exteriores, y en donde al menos una capa interior está formada a partir de una composición que comprende un polímero a base de etileno con una densidad mayor o igual que 0,945 g/cc, o un copolímero de olefina cíclica; y
- 5            en donde cada capa exterior, independientemente, está formada a partir de una composición que comprende un polímero a base de propileno;
- y en donde la al menos una capa interior tiene un espesor menor o igual que 25 por ciento del espesor total de la película; y
- 10           en donde cada capa exterior está formada a partir de la misma composición, y en donde esta composición comprende más de 50 por ciento en peso de un homopolímero de propileno como el polímero a base de propileno.
- 2.- La película de la reivindicación 1, en donde la al menos una capa interior tiene un espesor menor o igual que 20 por ciento del espesor total de la película.
- 15           3.- La película de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la al menos una capa interior está formada por una composición que comprende un polímero a base de etileno con una densidad mayor o igual que 0,945 g/cc.
- 4.- La película de la reivindicación 3, en donde el polímero a base de etileno tiene una densidad mayor o igual que 0,95 g/cc, preferiblemente mayor o igual que 0,96 g/cc.
- 20           5.- La película de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el polímero a base de propileno tiene una densidad mayor o igual que 0,88 g/cc, preferiblemente mayor o igual que 0,89 g/cc.
- 6.- La película de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el polímero a base de propileno tiene una velocidad de flujo en estado fundido (MFR) mayor o igual que 6 g/10 min., preferiblemente mayor o igual que 8 g/10 min.
- 7.- La película de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la película se compone de tres capas.
- 25           8.- La película de la reivindicación 7, en donde las tres capas tienen una relación de espesores de 40/20/40 a 45/10/45.
- 9.- La película de la reivindicación 7 o la reivindicación 8, en donde cada capa exterior está formada a partir de un polímero a base de propileno con una densidad mayor o igual que 0,88 g/cc, preferiblemente mayor o igual que 0,89 g/cc.
- 30           10. La película de la reivindicación 9, en donde el polímero a base de propileno tiene una velocidad de flujo en estado fundido (MFR) mayor o igual que 6 g/10 min., preferiblemente mayor o igual que 8 g/10 min.
- 11.- La película de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el polímero a base de etileno es un homopolímero de etileno.
- 12.- La película de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la película es no orientada.
- 35           13.- La película de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la película tiene una WVTR menor o igual que 5 g/m<sup>2</sup>/día.
- 14.- La película de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la película tiene una resistencia al desgarro CD mayor o igual que 400 g, preferiblemente mayor o igual que 500 g.
- 40           15.- La película de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la película tiene una resistencia al desgarro MD mayor o igual que 200 g, preferiblemente mayor o igual que 300 g.
- 16.- Un artículo que comprende la película de cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

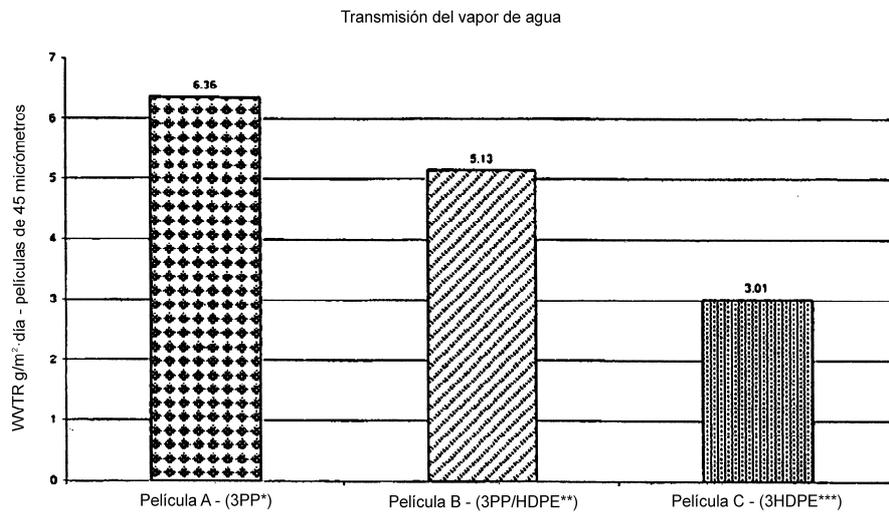


FIGURA 1

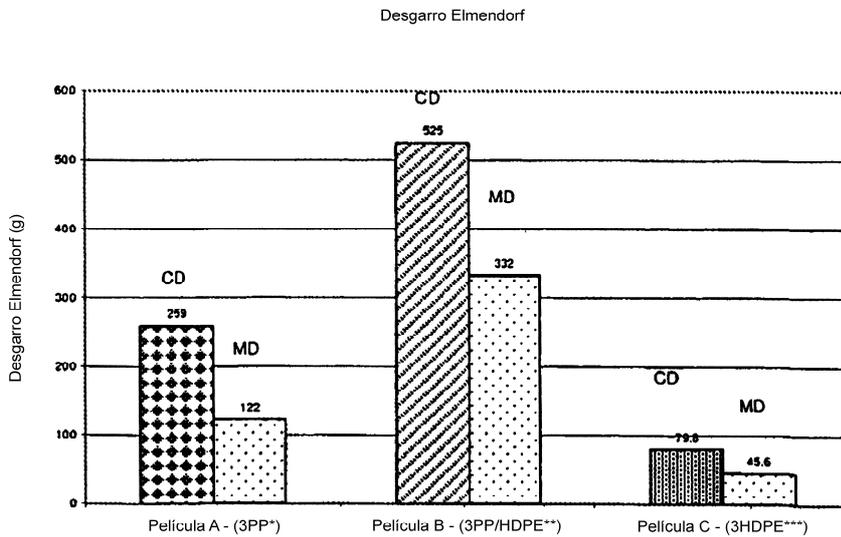


FIGURA 2

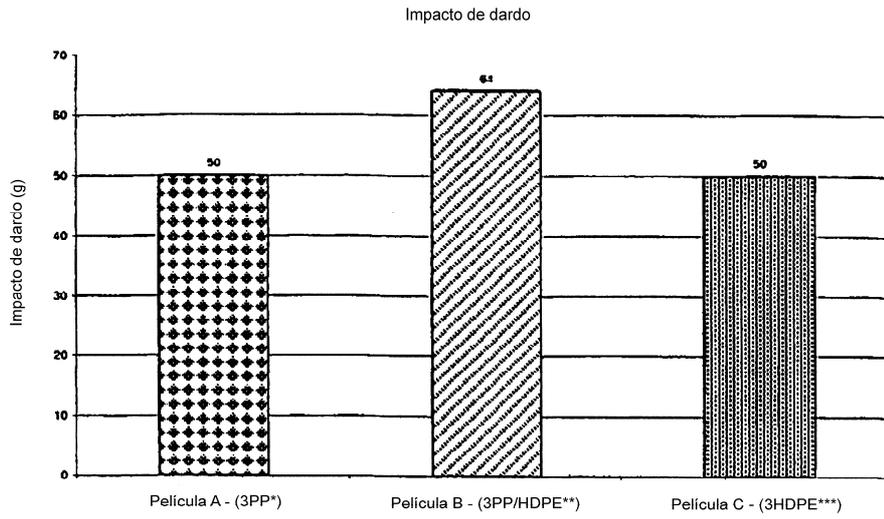


FIGURA 3

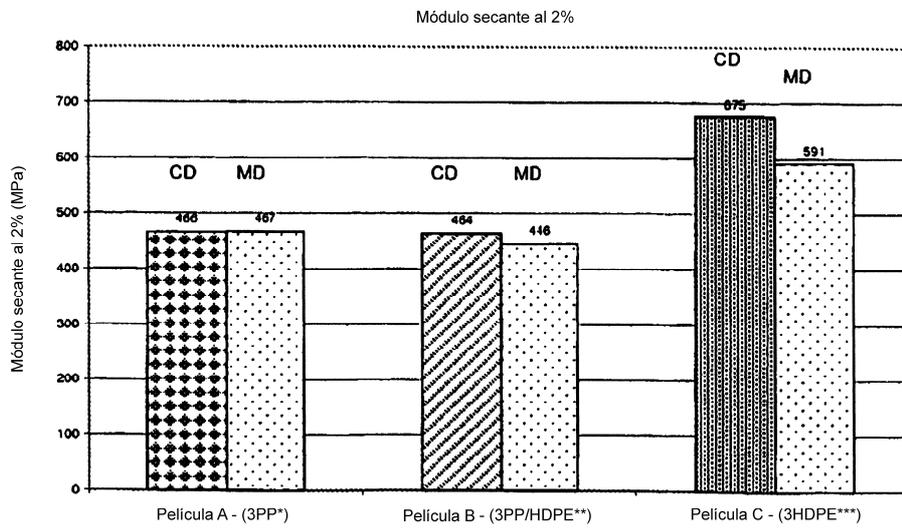


FIGURA 4

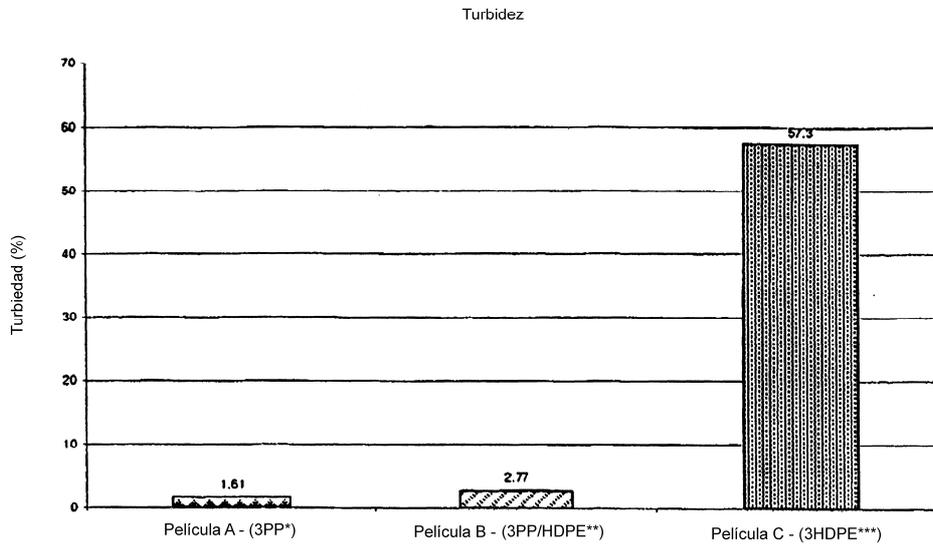


FIGURA 5

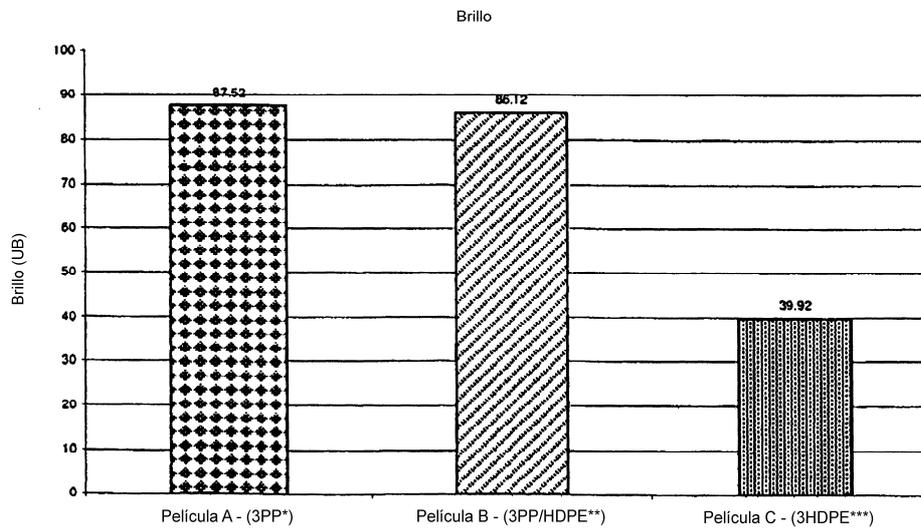


FIGURA 6