

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 587 441**

51 Int. Cl.:

C08J 5/18 (2006.01)

B32B 27/32 (2006.01)

B29C 55/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.08.2011 PCT/CN2011/079020**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.03.2013 WO13029223**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.08.2011 E 11871555 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.06.2016 EP 2750863**

54 Título: **Película de polietileno biorientada**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.10.2016

73 Titular/es:
DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, Michigan 48674, US

72 Inventor/es:
YUN, BINGXIAO;
CONG, RONGJUAN;
PAN, JEPHREY y
KARJALA, P. TERESA

74 Agente/Representante:
DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 587 441 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

Película de polietileno biorientada

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a una película de polietileno biorientada, a un procedimiento para producir la película de polietileno biorientada y al uso de la película biorientada de polietileno para embalaje flexible.

Antecedentes y sumario de la invención

10 Las películas de polietileno se usan extensamente en embalaje flexible, tal como sacos de transporte de alta resistencia, bolsas que se tienen en pie, bolsas de detergente, sobres, etc. Se debe proporcionar una serie de propiedades para satisfacer los requerimientos del embalaje en términos de integridad y atractivo. Estas propiedades incluyen: 1) excelentes propiedades ópticas, tales como alto brillo, alta claridad y baja turbidez, 2) suficiente resistencia a la manipulación, tal como alta resistencia a la tracción, alta resistencia a la perforación y al impacto, 3) buenas propiedades de sellado, tales como baja temperatura de iniciación del sellado, amplio margen de sellado, alta resistencia de sellado y alta pegajosidad en caliente.

15 Las películas de polietileno sopladas o fundidas convencionales se usan extensamente en embalaje flexible, como película de embalaje o laminación independiente. Con las tendencias del mercado hacia la sostenibilidad, continúa reduciéndose el embalaje flexible. Como resultado, se requiere mayor rigidez de las películas junto con tenacidad. Para películas de polietileno sopladas o fundidas normales (o "PE"), el módulo de tracción secante de 2% es preferiblemente 150~250 MPa. Implicando PE de densidad media o densidad alta, se puede mejorar la rigidez, pero se comprometerá la tenacidad y la claridad de la película.

20 La biorientación es uno de los procedimientos de fabricación populares para reforzar la rigidez y tenacidad de las películas. La claridad, rigidez y tenacidad de la película se puede mejorar notablemente mediante orientación. Sin embargo, también se consiguen propiedades de encogimiento por orientación. Para el embalaje más flexible, el encogimiento residual no es una propiedad deseada debido a que un alto encogimiento residual conducirá a arrugas de sellado, inestabilidad dimensional u otros problemas en procedimientos de laminación o impresión aguas abajo.
25 La mayoría de las tecnologías de orientación de polietileno que se practican, como el procedimiento de doble burbuja, se diseñan para producir una película retráctil, no una película de base dimensionalmente estable, tal como película de laminación para embalaje flexible.

30 Las Patentes de EE.UU. N° 4.354.997 y 4.463.153 describen un procedimiento para producir películas de polietileno sopladas orientadas biaxialmente por estiramiento de manera biaxial de películas tubulares no estiradas producidas a partir de un polímero de etileno, tal como polietileno de baja densidad, polietileno de densidad baja lineal o un copolímero de etileno como componente principal y un monómero insaturado de manera alfa-olefínica. La película tubular no estirada se expande y se extiende en condiciones particulares en un perfil de temperatura especial simultáneamente en la dirección transversal y en la dirección de la máquina mediante presión interna de aire.

35 La Solicitud de Patente Europea 0 240 705 se refiere a películas sopladas, estiradas de manera biaxial, termoretráctiles, tubulares, de una mezcla de (A) 90 a 50 por ciento en peso de un copolímero de etileno/alfa-olefina lineal con una densidad de 0,90 a 0,93 g/cm³ a 25°C y (B) 10 a 50 por ciento en peso de un polímero de etileno con una densidad de 0,87 a 0,91 g/cm³ a 25°C y menor que la densidad del copolímero (A) por al menos 0,014 g/cm³. La película tubular no estirada se expande y se estira y, al mismo tiempo, se orienta de manera biaxial simultáneamente en la dirección transversal y en la dirección de la máquina por medio de presión de aire en el tubo.

40 La solicitud de Patente Británica 866.820 se refiere a películas fabricadas de polietileno, polipropileno o copolímeros de etileno/propileno de alta o baja presión. El material polimérico que ha sido orientado por estiramiento uniaxial o biaxial durante su producción se somete primero a irradiación de ionización de alta energía. Después se calienta el material y se orienta de manera uni- o biaxial y finalmente se enfría. Se usa una película tubular como material de partida para la primera orientación biaxial. Debido a la irradiación, aumenta la resistencia a la tracción a alta temperatura de la película. La orientación biaxial después de irradiación se realiza inflando la película con aire u otro gas o con un líquido para formar una burbuja. Según esta técnica de burbuja se produce una película soplada que se orienta simultáneamente en la dirección transversal y en la dirección de la máquina.
45

50 La Patente de EE.UU. N° 4.680.207 se refiere a una película de polietileno de baja densidad, lineal, orientada de manera biaxial, que ha sido estirada en la dirección transversal a una relación de estiramiento de mayor que 1 a menor que 3 y en la dirección de la máquina a una relación de estiramiento de menor que 6 pero mayor que la relación de estiramiento en la dirección transversal. La película es producida como sigue: se extruye un polietileno de baja densidad, lineal, fundido, que se mezcla opcionalmente con una resina de polietileno no lineal de baja densidad, se sopla a una película y se orienta de manera biaxial en equipo especial. La película es útil para producir sacos de transporte tubulares y de alta resistencia.

55 Para producir películas retráctiles con alta claridad óptica, buenas propiedades de encogimiento y buenas propiedades mecánicas, la solicitud de Patente Británica 2.097.324 sugiere una película fabricada por estiramiento

de una película fabricada de la composición polimérica homogénea siguiente:

(1) 5 a 100 por ciento en peso de un copolímero lineal de etileno con al menos una alfa-olefina C.sub.8-C.sub.18, teniendo dicho polímero una densidad de 0,900 a 0,940 g/cm³ y dos regiones de fusión cristalina distintas por debajo de 128°C cuando se determina por calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés), siendo la diferencia de temperatura entre esas regiones al menos 15°C y

(2) 0 a 95 por ciento en peso de al menos un polímero seleccionado del grupo que consiste en homopolímeros de etileno y copolímeros de etileno con un comonómero etilénicamente insaturado, teniendo dicho polímero sólo un punto de fusión cristalino por debajo de 128°C.

El estiramiento de la película se debe llevar a cabo dentro del intervalo de temperatura definido por los dos puntos de fusión cristalina del copolímero (1). Los polímeros (2) son homopolímeros o copolímeros de etileno convencionales. Según la Solicitud de Patente Británica 2.097.324 "homopolímeros o copolímeros de etileno convencionales" son polietileno de alta densidad o de baja densidad preparado a presión alta o presión baja. Según la Solicitud de Patente Británica 2.097.324, dichos polímeros de etileno convencionales que tienen sólo un punto de fusión cristalino por debajo de 128°C, no son útiles para producir las películas retráctiles y los copolímeros lineales de etileno y 1-octeno u otra alfa-olefina en que el comonómero de alfa-olefina está presente en cantidades pequeñas tales que no se observa un segundo pico de DSC no son adecuados para producir las películas retráctiles. Las películas se producen en una línea de producción de película tubular que combina la extrusión y la orientación de la película. La Patente Británica 2.097.324 explica por referencia a la Patente de EE.UU. N° 3.141.912 que la película tubular se orienta por una combinación de expansión y estiramiento longitudinal. La película se orienta de manera biaxial de una manera continua en dos direcciones mutuamente perpendiculares.

Los polímeros de etileno y las composiciones poliméricas descritas en las Patentes de EE.UU. N° 4.354.997, 4.463.153 y 4.680.207, en la Solicitud de Patente Europea 0 240 705 y en las especificaciones de Patente Británica 866.820 y 2.097.324 son útiles para producir películas que son simultáneamente biorientadas en la dirección de la máquina y en dirección transversal. Sin embargo, sólo las películas tubulares sopladas pueden ser biorientadas según la explicación en las publicaciones ya mencionadas. Se requiere una línea de tratamiento especial para el procedimiento de biorientación. La línea de tratamiento debe ser capaz de mantener una presión de gas permanente en el interior de la película tubular. La explicación de las publicaciones ya mencionadas no es útil para biorientar películas fundidas u otras películas planas, es decir no tubulares.

Las películas planas tales como películas fundidas son normalmente biorientadas en al menos dos etapas, primero en una dirección y después en la otra dirección. Los intentos previos para biorientar, en una línea de producción de película fundida, una película plana producida partir de los polímeros descritos en la Solicitud de Patente Británica 2.097.324 no tuvieron éxito, como se indica en la patente de EE.UU. 5.589.561.

La Solicitud de Patente Europea 0212731 sugiere la preparación de una película fundida orientada de manera monoaxial sobre la base de un homo- o copolímero de etileno con una densidad por debajo de 940 kg/m³. El polímero de etileno se puede mezclar con polietileno o polipropileno de alta densidad y/o diferentes tipos de homo- o copolímeros de etileno con una densidad baja. Se ejemplifica el uso de homopolímeros de etileno de baja densidad, opcionalmente mezclados con cantidades minoritarias de otros polímeros de etileno, para preparar la película orientada de manera monoaxial.

Sin embargo, se ha observado que es muy difícil la orientación del polietileno (PE) tanto en procedimientos de marco de estiramiento fundido plano como de doble burbuja soplada debido al estrecho margen de orientación del PE. Para el procedimiento de doble burbuja, los convertidores de película típicamente coextruyen PE con polipropileno (PP) o reticulan PE para facilitar la estabilidad de segunda burbuja. Para el procedimiento de marco de estiramiento, se usa extensamente PP y se conoce como película de PP orientada biaxialmente (BOPP, por sus siglas en inglés) en la industria del embalaje, mientras que no se fabrica comercialmente PE por este procedimiento debido a su estrecho margen de orientación.

Sería deseable proporcionar una nueva película biorientada basada en polímeros de etileno que se pueda producir a partir de un procedimiento que implique al menos dos etapas de orientación secuenciales, tal como por el uso del procedimiento de marco de estiramiento en el que las condiciones de tratamiento, tales como temperatura y relación de estiramiento, puedan ser elegidas dentro de un intervalo relativamente amplio y se puedan cambiar los parámetros del procedimiento en alguna extensión durante el procedimiento de estirado sin una pérdida sustancial de calidad de la película biorientada.

De acuerdo con esto, en un aspecto, la presente invención es un procedimiento para formar una película orientada de manera biaxial que comprende seleccionar primero una resina de poliolefina en el que dicha resina de poliolefina comprende una resina de polietileno de baja densidad, lineal, caracterizada por tener de 9 a 35 por ciento en peso de la cantidad total de la resina de polietileno de baja densidad lineal que eluye de un instrumento de fraccionamiento por elución y cristalización (CEF, por sus siglas en inglés) (a una temperatura mayor que 97,0°C y caracterizada además por tener una relación de distribución de comonómero (RDC) de 33 a 80 y una relación de peso molecular (Relación de PM) de 0,15 a 0,45. A continuación, se forma una película a partir de la resina de

poliolefina seleccionada en la primera etapa. Finalmente se orienta la película, preferiblemente en un intervalo de 3 a 5 veces en la dirección de la máquina y de 3 a 7 veces en la dirección transversal, de manera que la película resultante se caracteriza por tener: a) un alargamiento a la rotura al menos 1,5 veces mayor en la dirección de la máquina (DM) cuando se compara con la dirección transversal (DT), b) un módulo secante de 2% que es al menos 1,25 veces mayor en la DT cuando se compara con la DM y c) encogimiento libre residual menor que 10% en la DM y menor que 10% en la DT cuando se expone a una temperatura de 90°C durante 10 minutos, más preferiblemente < 5% tanto en la DM como en la DT.

En otro aspecto, la presente invención es una película que comprende una resina poliolefínica que comprende una resina de polietileno de baja densidad lineal caracterizada por tener de 9 a 35 por ciento en peso de la cantidad total de resina de polietileno de baja densidad lineal eluye a una temperatura mayor que 97,0°C en CEF y caracterizada además por tener una RDC de 33 a 80 y una Relación de PM de 0,15 a 0,45, en la que dicha película se caracteriza por tener: a) un alargamiento a la rotura al menos 1,5 veces mayor en la DM cuando se compara con la DT, b) un módulo secante de 2% que es al menos 1,25 veces mayor en la DT cuando se compara con la DM y c) encogimiento libre residual menor que 10% en la DM y menor que 10% en la DT cuando se expone a una temperatura de 90°C durante 10 minutos, más preferiblemente < 5% tanto en la DM como en la DT.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una gráfica que muestra la máxima resistencia de sellado como una función de la temperatura de sellado para los Ejemplos 1-2.

La figura 2 es una gráfica que muestra la pegajosidad en caliente como una función de la temperatura de sellado para los Ejemplos 1-2.

Descripción detallada de la invención

Métodos de ensayo

A menos que se indique de otro modo, se determinan las siguientes propiedades por el método de ensayo indicado por toda esta memoria descriptiva.

Se determina la densidad según ASTM D-792.

El índice de fusión, o I_2 , para polímeros de etileno (esto es, los polímeros que comprenden al menos 50% en peso de unidades procedentes de monómero de etileno) se determina según ASTM D1238, 190°C, 2,16 kg.

La resistencia a la tracción, alargamiento a la rotura y módulo secante de 2% se midieron con una máquina para ensayos universal ZWICK por ASTM D 882.

Se ensayó el impacto por dardo con una máquina para ensayos de impacto por dardo Ceast por ASTM D 1709.

Se realizó pegajosidad en caliente en una máquina para ensayos de pegajosidad en caliente J & B 400, con una muestra de 25 mm de ancho, 0,5 segundos de tiempo de sellado y 0,275 N/mm² de presión de sellado. Se protegieron las muestras selladas con cinta de poli(tereftalato de etileno) (PET, por sus siglas en inglés). La velocidad de despegue fue 200 mm/s. El tiempo de retardo fue 0,1 segundo.

Para el ensayo de resistencia de sellado, se realizó sellado térmico en una máquina para ensayos de pegajosidad en caliente J & B 400. El ancho de la muestra, los parámetros de sellado y soporte fueron los mismos que en el ensayo de pegajosidad en caliente. Se ensayó la resistencia de sellado en una máquina para ensayos universal ZWICK, con 500 mm/s de velocidad de despegue después de 24 horas de acondicionamiento.

El encogimiento libre residual se determinó por:

$$\text{Porcentaje Encogimiento} = (L_1 - L_2) / L_1 \times 100$$

en la que L_1 es la longitud de la muestra previamente a tratamiento térmico y L_2 es la longitud de la muestra después de 10 minutos en un horno equilibrado a una temperatura especificada. Se usaron dos temperaturas de horno diferentes (70° y 90°C). El tamaño de la muestra fue 6 cm x 6 cm, previamente a tratamiento térmico ($L_1 = 6$ cm).

Se puede medir la tensión superficial según ASTM D2578-09.

CEF

Se describe el fraccionamiento por Elución y Cristalización (CEF) por Monrabal et al, Macromol. Symp. 257, 71-79 (2.007). El instrumento estaba provisto de un detector de IR-4 (tal como el vendido comercialmente en PolymerChar, España) y un detector de dispersión de luz de dos ángulos Modelo 2040 (tal como los vendidos comercialmente en Precision Detectors). El detector IR-4 opera en el modo de composición con dos filtros: C006 y B057. Se instala una precolumna de 10 µm (micrómetro) de 50 X 4,6 mm (tal como la vendida comercialmente en PolymerLabs) antes del

5 detector IR-4 en el horno detector. Se obtienen orto-diclorobenceno (ODCB, 99% de grado anhidro) y 2,5-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT) (tal como comercialmente disponible en Sigma-Aldrich). También se obtiene gel 40 de sílice (tamaño de partícula 0,2~0,5 mm) (tal como comercialmente disponible en EMD Chemicals). Se seca el gel de sílice en un horno de vacío a 160°C durante aproximadamente dos horas antes de uso. Se añaden ochocientos miligramos de BHT y cinco gramos de gel de sílice a dos litros de ODCB. ODCB que contiene BHT y gel de sílice se refiere ahora como "ODCB." Se burbujea en ODCB nitrógeno (N₂) seco durante una hora antes de uso. Se obtiene nitrógeno seco haciendo pasar nitrógeno a <0,62 MPa (90 psig) por CaCO₃ y tamices moleculares de 0,5 nm (5Å).
 10 La preparación de la muestra se realiza con un automuestreador a 4 mg/ml con agitación a 160°C durante 2 horas. El volumen de inyección es 300 µl. El perfil de temperatura de CEF es: cristalización a 3°C/min de 110°C a 30°C, equilibrio térmico a 30°C durante 5 minutos (incluyendo que se fija un Tiempo de Elución de Fracción Soluble como 2 minutos) y elución a 3°C/min de 30°C a 140°C. El caudal durante la cristalización es 0,052 ml/min. El caudal durante la elución es 0,50 ml/min. Los datos se recogen en un punto de datos/segundo.

15 La columna CEF se empaqueta con perlas de vidrio a 125 µm± 6% (tales como las comercialmente disponibles en MO-SCI Specialty Products) con tubería de acero inoxidable de 0,32 cm (1/8 pulg.) según la Patente de EE.UU. 2011/0015346 A1. El volumen interno de líquido de la columna CEF es entre 2,1 y 2,3 ml. La calibración de la temperatura se realiza usando una mezcla de polietileno Lineal de Material de Referencia Estándar NIST 1475a (1,0 mg/ml) y Eicosano (2 mg/ml) en ODCB. La calibración consta de cuatro etapas: ⁽¹⁾Calcular el volumen de retardo definido como la compensación de temperatura entre la temperatura de elución máxima medida de Eicosano menos 30,00°C; ⁽²⁾Sustraer la compensación de temperatura de la temperatura de elución de los datos de temperatura brutos de CEF. Se observa que esta compensación de temperatura es una función de las condiciones experimentales, tales como temperatura de elución, caudal de elución, etc.; ⁽³⁾Crear una línea de calibración lineal que transforme la temperatura de elución por un intervalo de 30,00°C y 140,00°C de manera que el polietileno lineal NIST 1475a presenta una temperatura máxima a 101,00°C y Eicosano presenta una temperatura máxima de 30,00°C, ⁽⁴⁾ Para la fracción soluble medida de manera isoterma a 30°C, la temperatura de elución se extrapola linealmente usando la velocidad de calentamiento de elución de 3°C/min. Las temperaturas máximas de elución indicadas se obtienen de manera que la curva de calibración del contenido de comonomero observado concuerde con las indicadas previamente en la patente de EE.UU. 2011/0015346 A1.

Método RDC

30 El porcentaje en peso de los materiales que eluyen en el intervalo de temperatura de elución entre T1(°C) y T2(°C) se define como la integral del cromatograma IR-4 (canal de medición sustraída la base de referencia) en la temperatura de elución que oscila desde T1 a T2 dividido por la integral total de 25,5 a 118,0°C, como se muestra en la Ecuación 1 a Ecuación 5, donde T es la temperatura de elución (de la calibración discutida anteriormente). Se calcula la Relación de Distribución de Comonomero (RDC) como se muestra en la Ecuación 6.

$$\text{Materiales que eluyen de } T1 \text{ a } T2, \% = 100X \frac{\int_{T1}^{T2} IR dT}{\int_{25,5}^{118,0} IR dT}$$

35 Ecuación 1

$$\text{Materiales que eluyen por debajo de } 45,0C, \% = 100X \frac{\int_{25,5}^{45,0} IR dT}{\int_{25,5}^{118,0} IR dT}$$

Ecuación 2

$$\text{Materiales que eluyen entre } 45,0 \text{ y } 65,0C, \% = 100X \frac{\int_{45,0}^{65,0} IR dT}{\int_{25,5}^{118,0} IR dT}$$

Ecuación 3

$$\text{Materiales que eluyen entre } 65,0 \text{ y } 80,0C, \% = 100X \frac{\int_{65,0}^{80,0} IR dT}{\int_{25,5}^{118,0} IR dT}$$

40

Ecuación 4

$$\text{Materiales que eluyen por encima de } 97,0\text{C, \%} = 100X \frac{\int_{97,0}^{118,0} IR dT}{\int_{25,5}^{118,0} IR dT}$$

Ecuación 5

Relación de Distribución de Comonomero (RDC)

$$= \log((\text{Ecuación 2})(\text{Ecuación 3})(\text{Ecuación 4})) * (\text{Ecuación 5})$$

Ecuación 6

- 5 Se calcula una base de referencia lineal seleccionando dos puntos de los datos: uno antes de que eluya el polímero, normalmente a la temperatura de 26°C y otro después de que eluya el polímero, normalmente a 118°C. Para cada punto de datos, la señal del detector se sustrae de la base de referencia antes de la integración.

Relación de PM

- 10 Se puede determinar directamente el peso molecular del polímero a partir de dispersión de la luz (LS, por sus siglas en inglés) y el detector de concentración de acuerdo con la aproximación de Rayleigh-Gans-Debys (A. M. Striegel y W. W. Yau, Moderna Cromatografía Líquida de Exclusión por Tamaños, 2ª Edición, Página 242 y Página 263, 2.009) asumiendo un factor de forma de 1 y todos los coeficientes del virial iguales a cero. Las bases de referencia se sustraen de los cromatogramas de LS (90 grados) e IR-4 (canal de medición). Para la resina total, se fija el intervalo de integración para que incluya todos los cromatogramas en la temperatura de elución (la calibración de temperatura se especificó anteriormente) de 25,5 a 118,0°C. La Relación de Peso Molecular (Relación de PM) incluye las siguientes etapas:

- 20 (1) Medir la compensación interdetector. La compensación se define como la compensación de volumen geométrico entre LS con respecto al detector IR-4. Se calcula como la diferencia en el volumen de elución (ml) del máximo del polímero entre los cromatogramas IR-4 y LS. Se convierte en la compensación de temperatura usando la tasa térmica de elución y el caudal de elución. Se usa un polietileno de alta densidad (sin comonomero, I_2 de 1,0, polidispersidad o distribución de peso molecular M_p/M_n aproximadamente 2,6 por cromatografía de permeación en gel convencional). Se usan las mismas condiciones experimentales que en el método CEF anterior excepto para los siguientes parámetros: cristalización a 10°C/min de 140°C a 137°C, equilibrio térmico a 137°C durante 1 minuto como el Tiempo de Elución de la Fracción Soluble y elución a 1°C/min de 137°C a 142°C. El caudal durante la cristalización es 0,10 ml/min. El caudal durante la elución es 0,80 ml/min. La concentración de la muestra es 1,0 mg/ml.

- (2) Cada punto de datos en el cromatograma LS se desplaza para corregir la compensación interdetector antes de la integración.

- 30 (3) Se integran los cromatogramas LS e IR-4 sustraídos de la base de referencia en el intervalo de temperatura de elución de 25,5 a 118,0°C y durante el intervalo de temperatura de elución de 97,0 a 118,0°C.

- (4) La relación de peso Molecular (Relación de PM) se calcula según la Ecuación 7.

$$\text{Relación PM} = \frac{\int_{97,0}^{118,0} LS dT}{\int_{25,5}^{118,0} LSdT}$$

Ecuación 7

- 35 El nivel de ruido del blanco del detector LS (90 grados) se calcula a partir del cromatograma LS previamente a la elución del polímero. El cromatograma LS se corrige primero para la corrección de la base de referencia para obtener la señal sustraída la base de referencia. El ruido del blanco del LS se calcula como la desviación estándar de la señal LS sustraída la referencia usando al menos 100 puntos de datos previamente a la elución del polímero. El ruido del blanco típico para LS es 0,20 a 0,35 mV mientras que el polímero total presenta una altura máxima sustraída la referencia típicamente alrededor de 170 mV para polietileno de alta densidad sin comonomero, I_2 de 1,0, polidispersidad M_p/M_n aproximadamente 2,6 usado en las mediciones de compensación interdetector. Se debería mantener cuidado para proporcionar una relación señal a ruido (la altura máxima del polímero total al ruido del blanco) de al menos 450 para el polietileno de alta densidad.

- 45 Se determina el punto de fusión usando un calorímetro diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés). Se presionan las muestras de polímero en una película delgada a una temperatura de 177°C (350°F) (presionado durante 10 segundos y 10,3 MPa (1.500 psi)). Se pesaron aproximadamente 5 a 8 mg de muestra y se pusieron en

un recipiente de DSC. Se apretó una tapa en el recipiente para asegurar una atmósfera cerrada. Se puso el recipiente de la muestra en la celda DSC (TA Instruments DSC Q1000) y después se calentó a una alta velocidad de aproximadamente 100°C/min a una temperatura al menos 30°C por encima de la temperatura de fusión del polímero o 180°C. La muestra se mantuvo a esta temperatura durante aproximadamente 5 minutos. Después se enfrió la muestra a una velocidad de 10°C/min a al menos 50°C por debajo de la temperatura de cristalización o -40°C y se mantuvo de manera isoterma a esa temperatura durante 5 minutos. Después se calentó la muestra a una velocidad de 10°C/min hasta que la fusión se completó. Se registraron las curvas de enfriamiento y de segundo calentamiento. La curva de enfriamiento se analizó fijando los extremos de la línea de referencia desde el comienzo de la cristalización a -20°C. Se analizó la curva térmica fijando los extremos de la línea de referencia desde -20°C al final de la fusión. Los valores determinados son temperatura de fusión máxima (T_m), temperatura de cristalización máxima (T_c), calor de fusión (H_f) (en J/g) y el % de cristalinidad calculado para muestras de polietileno usando la Ecuación 8:

$$\% \text{ Cristalinidad} = ((H_f)/(292 \text{ J/g})) \times 100 \quad \text{Ecuación 8}$$

El calor de fusión (H_f) y la temperatura de fusión máxima se indican a partir de la curva de segundo calentamiento. Se determinó la temperatura de cristalización máxima a partir de la curva de enfriamiento.

La calibración de la base de referencia del DSC Q1000 de TA Instruments se realizó usando el asistente de calibración en el software. Primero, se obtuvo una base de referencia calentando la célula desde -80°C a 280°C sin ninguna muestra en el recipiente DSC de aluminio. Después de eso, se usaron patrones de zafiro según las instrucciones en el asistente. Después se analizaron 1 - 2 mg de una muestra de indio fresca calentando la muestra a 180°C, enfriando la muestra a 120°C a una velocidad de enfriamiento de 10°C/min seguido por mantener la isotermicidad de la muestra a 120°C durante 1 minuto, seguido por calentamiento de la muestra de 120°C a 180°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Se determinaron el calor de fusión y el comienzo de la fusión de la muestra de indio y se comprobó que estaban dentro de 0,5°C de 156,6°C para el comienzo de la fusión y en 0,5 J/g de 28,71 J/g para calor de fusión. Después se analizó el agua desionizada por enfriamiento de una pequeña gota de muestra fresca en el recipiente DSC de 25°C a -30°C a una velocidad de enfriamiento de 10°C/min. Se mantuvo la muestra de manera isoterma a -30°C durante 2 minutos y se calentó a 30°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Se determinó el comienzo de la fusión y se comprobó que estaba dentro de 0,5°C desde 0°C.

Se usó una mezcla de dos resinas en algunos casos para ensayar CEF y DSC. Esta mezcla se realizó en un Haake Rheomix con una cubeta de 50 g añadiendo 50 gramos totales de los componentes en la relación de porcentaje en peso deseada. Los ajustes de las tres zonas de temperatura del Haake fueron a 175°C. La muestra se mezcló a 5 rad/s (50 RPM) (revoluciones por minuto) durante un total de 10 minutos en los que se usaron 5 minutos para alcanzar el momento de torsión máximo y se usaron 5 minutos para mezclar la muestra.

Un aspecto de la presente invención es un procedimiento para formar una película orientada de manera biaxial que comprende las etapas de: a) seleccionar una resina de poliolefina en la que dicha resina de poliolefina comprende una resina de polietileno de baja densidad lineal caracterizada por tener de 9 a 35 por ciento en peso del peso total de la resina de polietileno de baja densidad lineal que eluye de una CEF a una temperatura mayor que 97,0°C y caracterizada por tener una RDC de 33 a 80 y una Relación de PM de 0,15 a 0,45; b) formar una película de la resina poliolefínica seleccionada en la etapa (a) y c) orientar la película formada en la etapa (b), preferiblemente en un intervalo de 3 a 5 veces en la dirección de la máquina y de 4 a 7 veces en la dirección transversal, en el que dicha película se caracteriza por tener: a) un alargamiento a la rotura al menos 1,5 veces mayor en la DM cuando se compara con la DT, b) un módulo secante de 2% que es al menos 1,25 veces mayor en la DT cuando se compara con la DM y c) encogimiento libre residual menor que 10% en la DM y menor que 10% en la DT cuando se expone a una temperatura de 90°C durante 10 minutos, más preferiblemente menor que 5% tanto en la DM como en la DT. Se prefiere que la película tenga un encogimiento libre residual menor que 5% en la DM y menor que 5% en la DT cuando se expone a una temperatura de 70°C durante 10 minutos.

La resina poliolefínica usada en la presente invención comprende una resina de polietileno de baja densidad lineal (LLDPE, por sus siglas en inglés). El LLDPE incluye polietileno de baja densidad lineal catalizado de Ziegler Natta, polietileno de baja densidad lineal catalizado de un solo sitio (incluyendo metaloceno) (m-LLDPE) y polietileno de densidad media (MDPE, por sus siglas en inglés) siempre que el MDPE tenga una densidad no mayor que 0,940 g/cm³; así como combinaciones de dos o más de lo anterior. Estas resinas de polietileno son generalmente conocidas en la técnica. Las resinas de LLDPE más adecuadas para uso en la presente solicitud se pueden caracterizar por los siguientes tres parámetros.

El primer parámetro para el LLDPE para uso en la presente invención es presentar de 9 a 35 por ciento en peso del peso total de la resina de polietileno de baja densidad lineal que eluye de una CEF a una temperatura mayor que 97°C. Preferiblemente no más de 25 % eluye a una temperatura mayor que 97°C.

El segundo parámetro para el LLDPE para uso en la presente invención es tener una RDC de 33 a 80.

El tercer parámetro para el LLDPE para uso en la presente invención es tener una Relación de PM de 0,15 a 0,45.

Preferiblemente la Relación de PM no es mayor que 0,35.

El LLDPE presenta preferiblemente un punto de fusión más alto mayor que o igual a 120°C.

El LLDPE presenta preferiblemente un índice de fusión (190°C, 2,16 kg) en el intervalo de 1 a 30 g/10 minutos, preferiblemente de 2 a 15 g/10 minutos.

- 5 El LLDPE presenta preferiblemente una densidad en el intervalo de 0,90 a 0,94 g/cm³, preferiblemente de 0,91 a 0,935 g/cm³.

10 Preferiblemente, la resina de polietileno usada en la presente memoria es una resina única aunque se pueden usar mezclas del material anterior con otras resinas, incluyendo otras resinas de polietileno así como resinas poliolefinicas y copolímeros de alfa-olefina superior (esto es olefinas procedentes de monómeros que tienen más de 2 carbonos). En una realización preferida la película comprenderá sólo resinas de polietileno, pero también se puede mezclar o coextruir polipropileno en la estructura de la película. En algunas realizaciones la resina de poliolefina comprende preferiblemente menos de 1% en peso de polipropileno.

15 La resina poliolefinica usada en la presente invención puede contener uno o más aditivos como es conocido en general en la técnica. Dichos aditivos incluyen antioxidantes, tales como IRGANOX 1010 e IRGAFOS 168 (Ciba Specialty Chemicals; Glattbrugg, Suiza), absorbedores de luz ultravioleta, agentes antiestáticos, pigmentos, colorantes, agentes de nucleación, cargas, agentes antideslizantes, retardantes de llama, plastificantes, auxiliares de tratamiento, lubricantes, estabilizantes, inhibidores de humo, agentes de control de la viscosidad, agentes de modificación de la superficie y agentes antibloqueo. La composición de resina poliolefinica puede comprender ventajosamente, por ejemplo, menos de 10 por ciento por el peso combinado de uno o más aditivos, basándose en
20 el peso del polímero de poliolefina.

La segunda etapa en el procedimiento de la primera realización de la presente invención es formar una banda de película a partir de la resina poliolefinica seleccionada en la primera etapa. Las películas se pueden fabricar según cualquier método conocido en la técnica. Las películas fundidas son procedimientos comunes usados en la técnica.

25 Una vez que se forma la banda de película, se somete a un procedimiento de marco de estiramiento en el que la película se orienta preferiblemente en la dirección de la máquina (DM) primero, seguido por orientación en la dirección transversal (DT). La relación de orientación está en un intervalo de 3 a 5 veces en la dirección de la máquina y de 3 a 7 veces en la dirección transversal. Se puede proporcionar orientación por el procedimiento de marco de estiramiento.

30 Otro aspecto de la presente invención es una película orientada de manera biaxial que comprende una resina poliolefinica en la que dicha resina poliolefinica comprende una resina de polietileno de baja densidad lineal caracterizada por tener de 9 a 35 por ciento en peso del peso total de la resina de polietileno de baja densidad lineal que eluye de una CEF a una temperatura mayor que 97,0°C y caracterizada además por tener una RDC de 33 a 80 y una Relación de PM de 0,15 a 0,45 en la que dicha película se caracteriza por encogimiento libre residual menor que 10% en la DM y menor que 10% en la DT cuando se expone a una temperatura de 90°C durante 10 minutos,
35 más preferiblemente menor que o igual a 5% tanto en la DM como en la DT. Las películas producidas por el método inventivo se pueden caracterizar además por tener elongación al menos 1,5 veces (más preferiblemente al menos 1,75 o incluso 2 veces) mayor en la DM cuando se compara con la DT. Además, las películas se pueden caracterizar por presentar un módulo secante de 2% que es al menos 1,25 veces mayor en la DT cuando se compara con la DM, más preferiblemente al menos 1,5 o incluso 1,75 veces mayor.

40 En otro aspecto, la película inventiva puede ser tratada superficialmente a una tensión superficial mayor que 0,038 N/m (38 dinas/cm), tal como por tratamiento corona o tratamiento de llama como se conoce en general en la técnica. El tratamiento de superficie es útil para permitir el procedimiento de impresión y laminación aguas abajo.

45 Las películas de la presente invención pueden ser películas monocapa o películas multicapa en las que la estructura de película total satisface las limitaciones de las reivindicaciones. Para películas multicapa, se prefiere que la película comprenda una o más capas de núcleo y dos capas de revestimiento, en la que al menos una capa de núcleo presenta una densidad mayor que al menos una de las capas de revestimiento.

En otro aspecto, la película inventiva puede ser laminada con otros sustratos para formar una estructura laminada. Los sustratos adecuados incluyen, pero no se limitan a, película de polipropileno orientado de manera biaxial, PET orientado, película, película de Poliamida orientada, película de PE soplada y fundida, hoja de aluminio y papel.

50 Parte experimental

Para demostrar la eficacia de la presente invención se realiza una serie de películas orientadas. Las películas usan las siguientes resinas en la Tabla 1. Los resultados de CEF se resumen en la Tabla 2 y los resultados DSC se resumen en la Tabla 3. Para los resultados DSC, los resultados se muestran para todos los puntos de fusión ($T_{m1} - T_{m3}$) y todos los puntos de cristalización ($T_{c1} - T_{c3}$). Para tanto la CEF como DSC los datos se muestran para una
55 mezcla que está en la capa de núcleo de película del Ejemplo 2 mostrada la Tabla 4 (25% de A /75% de B) y el

porcentaje total de resinas usado en película del Ejemplo 2 de la Tabla 4 (53% de A/47% de B).

Tabla 1: Resinas usadas en películas orientadas.

Resina	Índice de Fusión (I ₂)	Densidad (g/cm ³)	Comonomero	Tipo de Resina
A	2,3	0,917	Octeno	LLDPE de Ziegler-Natta disolución
B	2,5	0,935	Octeno	LLDPE de Ziegler-Natta disolución
C	2,0	0,918	Buteno	LLDPE de Ziegler-Natta fase gas
D	3,5	0,918	Hexeno	LLDPE de metaloceno fase gas
E	3,5	0,915	Octeno	Reactor de fase dual de disolución usando tanto catalizador de geometría restringida como catalizador de Ziegler Natta.

Tabla 2: Resultados CEF.

Resina	Materiales que eluyen por debajo de 45,0C, %	Materiales que eluyen entre 45,0 y 65,0C, %	Materiales que eluyen entre 65,0 y 80,0C, %	Materiales que eluyen por encima de 97,0C, %	Relación Distribución de Comonomero (RDC)	Relación PM
A	9,43	14,12	27,10	11,63	41,37	0,20
25% A +75% B	3,45	4,73	12,78	32,58	75,56	0,39
53% A + 47% B	5,59	8,03	17,97	24,74	71,91	0,32
C	9,91	12,82	25,50	8,73	30,65	<0,10
D	1,23	5,14	37,27	0,25	0,59	<0,10
E	4,75	11,77	53,73	5,45	18,95	<0,10

Tabla 3: Resultados DSC.

Resina	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)	T _{m3} (°C)	Calor de Fusión (J/g)	% Crist.	T _{c1} (°C)	T _{c2} (°C)	T _{c3} (°C)
A	122,7	117,9	109,4	138,6	47,5	103,7	60,8	
B	124,4			174,4	59,7	111,3	74,6	
25% de A + 75% de B	124,1			172,3	59,0	113,4		
53% de A + 47% de B	122,9			157,1	53,8	110,1	66,98	
C	119,5			132,9	45,5	105,9	62,0	
D	113,7			139,5	47,8	101,0	64,2	
E	122,5	117,3	104,5	135,2	46,3	104,5	95,2	60,1

Se fabrican películas de tres capas en una línea de biorientación de marco de estiramiento adaptada según la Tabla 4.

5 Tabla 4: Películas de tres capas fabricadas en una línea de biorientación de marco de estiramiento.

Ejemplo	Capa A	Capa B	Capa C
1	A	A	A
2	A	25%A/75%B	A
3 (comp)	C	C	C
4 (comp)	E	E	E
5 (comp)	D	D	D

La línea de marco de estiramiento presenta una línea de coextrusión de 3 capas. La relación de salida de las tres extrusoras es 1:5:2. Después de extruir de una boquilla plana, se enfría la película en un rodillo frío y se sumerge en un baño de agua lleno de agua a temperatura ambiente. Esta película fundida se hace pasar después por una serie de rodillos con diferentes velocidades de giro para conseguir estiramiento en la DM. Hay 3 pares de rodillos en el segmento de estiramiento en la DM de la línea de fabricación, que son todos aceite calentado. El primer par de rodillos se calienta previamente. El segundo par son rodillos de estiramiento. El último par de rodillos es para relajación y recocido. La temperatura de cada par de rodillos se controla por separado. Después de estirar en la DM, se hace pasar la banda de película a un horno de aire caliente de marco de estiramiento que contiene 7 zonas de calentamiento para llevar a cabo el estiramiento en la DT. Las 3 primeras zonas son para precalentamiento y las siguientes 2 zonas son para estiramiento. Las últimas 2 zonas son para recocido. La temperatura de cada zona se controla por separado. Todas las temperaturas de cada rodillo para estiramiento en la DM y cada zona de calentamiento para estiramiento en la DT se enumeran en las columnas "Temp. Estiram DM" y "Temp. Estiram DT" de la Tabla 5. La relación de orientación en la DT de esta línea de marco de estiramiento adaptada se fija a 5,5 veces. La relación de estiramiento en la DM se mantiene en 4 veces. La información detallada del tratamiento se presenta en la Tabla 5.

Tabla 5: Información detallada del procedimiento para películas fabricadas en línea de marco de estiramiento.

Ejemplo	Relación Capa	Relación Estiram, (DM/DT)	Temp, Estiram, DM (°C)			Temp, Estiram, DT (°C)		
			Precalentamiento	Estiramiento	Recocido	Precalentamiento	Estiramiento	Recocido
1	1:5:2	4/5,5	110	97	100	123-120-120	105-105	160-109
2	1:5:2	4/5,5	115	112	100	134-131-130	114-114	116-112
3 (comp)	1:5:2	4/5,5	108	110	103	124-125-125	111-111	113-112
4 (comp)	1:5:2	4/5,5	112	98	100	123-121-122	105-105	107-109
5 (comp)	1:5:2	4/5,5	114	99	101	122-122-122	106-106	110-109

Los resultados del tratamiento para dichas películas son como sigue: Para el Ejemplo 1, la fabricación de Película fue de manera suave durante más de 1 hora sin roturas de película durante la fabricación. Para el Ejemplo 2, la fabricación de película fue de manera suave durante 40 minutos sin roturas de película durante la fabricación. Para el Ejemplo 3 (comparativo), la banda de película se rompió cada 1~2 minutos, durante estiramiento en la DT. Para el Ejemplo 4 (comparativo), la banda de película se rompió cada 2~3 minutos, durante el estiramiento en la DT. Para el Ejemplo 5 (comparativo), la banda de película siempre se rompió durante el estiramiento en la DT y no se recogió película continua. La Tabla 6 muestra el espesor promedio de las películas recogidas y la desviación estándar de los espesores.

Tabla 6: Espesor promedio de películas recogidas y su desviación estándar.

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3 (comp)	Ejemplo 4 (comp)
Espesor Promedio (μm)	29,6	24,2	23,5	28,8
Dev. Estándar de Espesor (μm)	1,93	1,35	3,06	3,46

De observaciones del tratamiento de la película y la variación de espesor de película, se puede concluir que la película inventiva Ejemplo 1 y Ejemplo 2 puede realizarse comercialmente pero las películas de los Ejemplos Comparativos 3-5 no se podían producir comercialmente debido a rotura de película frecuente y gran variación de espesor de película. Es un objetivo de la presente invención poder producir películas con propiedades físicas aceptables (por ejemplo, encogimiento residual, resistencia al sellado y temperatura de iniciación del sellado térmico) mientras al mismo tiempo características de procesabilidad aceptables de manera que se puedan producir comercialmente las películas.

Para aplicaciones de embalaje más flexible, el encogimiento residual no es una propiedad deseada. Esto es debido a que el encogimiento residual alto conducirá a arrugas de sellado o inestabilidad dimensional en el procedimiento de laminación o impresión aguas abajo. Aunque el encogimiento residual puede ser reducido más por reajuste de las condiciones de recocido en la producción comercial, la película del Ejemplo 2 mostró el menor encogimiento residual y el Ejemplo 1 demostró encogimiento residual comercialmente aceptable menor que 10%. Se debería observar que aunque los Ejemplos comparativos 3 y 4 presentan un encogimiento residual menor que el Ejemplo 1 inventivo, estas películas no serían comercialmente aceptables debido a la frecuente rotura de película en el procedimiento de

orientación como se mencionó anteriormente. Los resultados de encogimiento residual se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7: % Encogimiento residual a 70°C y 90°C de películas recogidas.

% Encogimiento Residual	Temperatura del Horno (°C)			
	70		90	
	DM	DT	DM	DT
Ejemplo 1	4,50	0,60	6,53	9,50
Ejemplo 2	0,61	0,70	3,02	4,02
Ejemplo 3 (comp)	2,00	1,20	4,00	5,09
Ejemplo 4 (comp)	3,02	0,90	6,28	8,63

- 5 Se evaluaron después las películas inventivas para determinar la resistencia al sellado térmico límite y la resistencia a la pegajosidad en caliente a varias temperaturas de sellado como se muestra en las Figuras 1 y 2 y Tablas 8 y 9. Los datos para las películas comparativas no se presentan ya que no se pudieron realizar en condiciones comerciales.

Tabla 8: Datos de resistencia de sellado de películas recogidas.

Resistencia de sellado (N/25 mm)	Temperatura de sellado (°C)						
	90	100	110	120	130	140	150
Ejemplo 1	0,72	0,85	1,11	2,63	17,73	14,41	22,34
Ejemplo 2	0,76	1,08	5,83	8,78	11,67	15,94	15,72

- 10 Tabla 9: Datos de resistencia de sellado de películas recogidas.

Pegajosidad en Caliente (N/25mm)	Temperatura de Sellado (°C)						
	90	100	110	120	130	140	150
Ejemplo 1	0,14	0,28	0,74	1,84	2,52	1,96	1,29
Ejemplo 2	0,29	1,23	2,13	2,31	2,91	1,00	0,81

- 15 Las propiedades de tracción y los datos de resistencia al impacto por dardo del Ejemplo 1 y el Ejemplo 2 se enumeran en la Tabla 10. Las propiedades típicas de película fundida de 20 y 25 µm (micrómetro) fabricada de 100% Resina A y 100% Resina B también se incluyen, para comparar la mejora de resistencia a la tracción, módulo y resistencia al impacto después de la orientación. Las dos películas fundidas monocapa de Resina A y Resina B fueron fabricadas en una línea fundida de 5 capas, con la misma temperatura de fusión (273~274°C) y temperatura de rodillo frío (21°C), pero diferentes velocidades de línea (122 m/min para película de Resina A; 183 m/min para película de Resina B). Las propiedades físicas de la película inventiva mejoran significativamente por orientación.

Tabla 10: Propiedades de tracción y datos de impacto por dardo del Ejemplo 1 y el Ejemplo 2 y 100% Resina A y 100% Resina B fabricada por un procedimiento de película fundida.

Nombre ENSAYO	UNIDAD	Ejemplo 1	Ejemplo 2	100% A (20 μ M (micrómetros))	100% B (25 μ M (micrómetros))
TRACCIÓN					
Resistencia a la rotura por tracción - MD	MPa	85,1	54,6	50	59
Alargamiento a la rotura DM	%	255	245	460	620
Resistencia a la rotura por tracción - DT	MPa	94,4	78,4	28	39
Alargamiento a la rotura -DT	%	134	92	650	750
Módulo secante 2% -DM	MPa	199,6	329,1	~160*	~350*
Módulo secante 2% -DT	MPa	263	503,8	~160*	~350*
IMPACTO POR DARDO (Tipo A)	g	610,5	357,0	210	57

*valor estimado

- 5 Las películas de la Tabla 10 se hicieron en una línea de producción piloto, que no presenta dispositivo de tratamiento de superficie unido. Para tratamiento de superficie, tal como tratamiento corona, se prefiere para producción comercial para impresión o laminación aguas abajo. La película inventiva se puede laminar a un sustrato, tal como PET, poliamida biorientada (BOPA) y/o películas de polipropileno biorientadas (BOPP) para formar una estructura laminada para embalaje flexible.
- 10 Las siguientes realizaciones se consideran dentro del alcance de la invención y los solicitantes se reservan el derecho de modificar las reivindicaciones o archivar una o más aplicaciones adicionales para reivindicar específicamente cualquiera de estas realizaciones que no se citen ya de manera expresa en el listado actual de las reivindicaciones. Por otra parte, se considera expresamente que las limitaciones expuestas en las citaciones a continuación se pueden combinar en cualquier orden que no sea lógicamente inconsistente.
1. Un procedimiento para formar una película orientada biaxialmente que comprende las etapas de:
 - 15 a. seleccionar una resina poliolefínica en la que dicha resina poliolefínica comprende una resina de polietileno de baja densidad lineal caracterizada por que tiene de 9 a 35 por ciento en peso del total peso de resina de polietileno de baja densidad lineal que eluye de una CEF a una temperatura mayor que 97,0°C y caracterizada además por que tiene una RDC de 33 a 80 y una Relación de PM de 0,15 a 0,45;
 - b. formar una película de la resina poliolefínica seleccionada en la etapa (a),
 - 20 c. orientar la película formada en la etapa (b);

en el que la película se caracteriza por tener una elongación al menos 1,5 veces mayor en la DM cuando se compara con la DT y el módulo es al menos 1,25 veces mayor en la DT cuando se compara con la DM;

y en el que la película se caracteriza por tener un encogimiento libre residual menor que 10% en la DM y menor que 10% en la DT cuando se expone a una temperatura de 90°C durante 10 minutos.
 - 25 2. El procedimiento de la realización 1, en el que la película formada en la etapa (b) se orienta en un intervalo de 3 a 5 veces en la dirección de la máquina y de 3 a 7 veces en la dirección transversal.
 3. El procedimiento de la realización 1, en el que la película se caracteriza por tener una elongación al menos 1,75 veces mayor en la DM cuando se compara con la DT.
 - 30 4. El procedimiento de la realización 1, en el que la película se caracteriza por tener elongación al menos 2 veces mayor en la DM cuando se compara con la DT.

5. El procedimiento de la realización 1, en el que la película se caracteriza por tener un módulo secante 2% al menos 1,5 veces mayor en la DM cuando se compara con la DT.
6. El procedimiento de la realización 1, en el que la película se caracteriza por tener un módulo secante 2% al menos 1,75 veces mayor en la DM cuando se compara con la DT.
- 5 7. El procedimiento de la realización 1, en el que el encogimiento libre residual a 90°C es menor que 5% en al menos una de la DM o la DT.
8. El procedimiento de la realización 1, en el que la resina poliolefínica presenta un punto de fusión más alto mayor que o igual a 120°C.
- 10 9. El procedimiento de la realización 1, en el que la resina poliolefínica presenta un índice de fusión (190°C, 2,16 kg) en el intervalo de 1 a 30 g/10 minutos.
10. El procedimiento de la realización 1, en el que la resina poliolefínica presenta un índice de fusión (190°C, 2,16 kg) en el intervalo de 2 a 15 g/10 minutos.
11. El procedimiento de la realización 1, en el que la resina poliolefínica presenta una densidad en el intervalo de 0,90 a 0,94 g/cm³.
- 15 12. El procedimiento de la realización 1, en el que la resina poliolefínica presenta una densidad en el intervalo de 0,91 a 0,935 g/cm³.
13. El procedimiento de la realización 1, en el que la resina poliolefínica comprende menos de 1% en peso de polipropileno.
- 20 14. El procedimiento de la realización 1, en el que la resina poliolefínica consta esencialmente del polietileno de baja densidad lineal y uno o más aditivos seleccionados del grupo que consiste en: antideslizante, antibloqueo, auxiliar de tratamiento de polímero o pigmento de color.
15. El procedimiento de la realización 1, en el que la película se orienta usando un marco de estiramiento.
16. El procedimiento de la realización 1, en el que la resina poliolefínica no ha sido reticulada.
- 25 17. El procedimiento de la realización 1, en el que la película se orienta en la DM previamente a orientación en la dirección transversal.
18. Una película orientada de manera biaxial que comprende:
- 30 una resina poliolefínica en la que dicha resina poliolefínica comprende una resina de polietileno de baja densidad lineal caracterizada por tener de 9 a 35 por ciento en peso del peso total de resina de polietileno de baja densidad lineal que eluye de una CEF a una temperatura mayor que 97,0°C y caracterizada además por tener una RDC de 33 a 80 y una Relación de PM de 0,15 a 0,45;
- en la que dicha película se trata superficialmente para presentar una tensión superficial mayor que o igual a 0,038 N/m (38 dinas/cm) de tensión superficial; en la que la película se caracteriza por tener un alargamiento a la rotura al menos 1,5 veces mayor en la DM cuando se compara con la de DT y el módulo secante 2% es al menos 1,25 veces mayor en la DT cuando se compara con la DM
- 35 y en la que la película se caracteriza por tener un encogimiento libre residual menor que 10% en la DM y menor que 10% en la DT cuando se expone a una temperatura de 90°C durante 10 minutos.
19. La película producida por la realización 18, en la que la película tiene un espesor de 10-100 µm (micrómetros).
20. La película de la realización 19, en la que la película tiene un espesor de 20 a 50 µm (micrómetros).
21. La película de la realización 18, en la que la película es una película monocapa.
- 40 22. La película de la realización 18, en la que la película es una película multicapa.
23. La película de la realización 22, en la que la película comprende una o más capas de núcleo y dos capas de revestimiento y en la que al menos una capa de núcleo presenta una densidad mayor que al menos una de las capas de revestimiento.
24. Una estructura de película laminada que comprende un sustrato con la película de la realización 18 laminada a la misma.
- 45 25. La estructura de película laminada de la realización 24, en la que el sustrato se selecciona del grupo que consiste en uno o más de lo siguiente: película de polipropileno biorientada, película de poli(tereftalato de etileno)

orientado, película de poliamida orientada, película de PE soplada o fundida, hoja de aluminio y papel.

26. El procedimiento de la realización 1, en el que la resina poliolefínica presenta un calor de fusión mayor que 137 J/g.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para formar una película orientada biaxialmente que comprende las etapas de:
 - a. seleccionar una resina poliolefínica en la que dicha resina poliolefínica comprende una resina de polietileno de baja densidad lineal caracterizada por tener de 9 a 35 por ciento en peso del peso total de resina de polietileno de baja densidad lineal que eluye de una CEF a una temperatura mayor que 97,0°C y caracterizada además por tener una RDC de 33 a 80 y una Relación de PM de 0,15 a 0,45;
 - b. formar una película de la resina poliolefínica seleccionada en la etapa (a),
 - c. orientar la película formada en la etapa (b);

en el que la película se caracteriza por tener un alargamiento a la rotura al menos 1,5 veces mayor en la DM cuando se compara con la DT y el módulo secante de 2% es al menos 1,25 veces mayor en la DT cuando se compara con la DM

y en el que la película se caracteriza por tener un encogimiento libre residual menor que 10% en la DM y menor que 10% en la DT cuando se expone a una temperatura de 90°C durante 10 minutos.
2. El procedimiento de la realización 1, en el que la película formada en la etapa (b) se orienta en un intervalo de 3 a 5 veces en la dirección de la máquina y de 3 a 7 veces en la dirección transversal.
3. El procedimiento de la realización 1, en el que la película se caracteriza por tener una elongación al menos 2 veces mayor en la DM cuando se compara con la DT.
4. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la resina poliolefínica presenta un punto de fusión más alto mayor que o igual a 120°C y un calor de fusión mayor que 137 J/g.
5. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la resina poliolefínica presenta un índice de fusión (190°C, 2,16 kg) en el intervalo de 2 a 15 g/10 minutos.
6. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la resina poliolefínica presenta una densidad en el intervalo de 0,91 a 0,935 g/cm³.
7. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la resina poliolefínica consta esencialmente de polietileno de baja densidad lineal y uno o más aditivos seleccionados del grupo que consiste en: antideslizante, agente antibloqueo, agente de tratamiento del polímero o pigmento de color.
8. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la resina poliolefínica no ha sido reticulada.
9. Una película orientada de manera biaxial que comprende:
 - una resina poliolefínica en la que dicha resina poliolefínica comprende una resina de polietileno de baja densidad lineal caracterizada por tener de 9 a 35 por ciento en peso del peso total de resina de polietileno de baja densidad lineal que eluye de una CEF a una temperatura mayor que 97,0°C y caracterizada además por tener una RDC de 33 a 80 y una Relación de PM de 0,15 a 0,45;
 - en la que dicha película se trata superficialmente para presentar una tensión superficial mayor que o igual a 0,038 N/m (38 dinas/cm) de tensión superficial; en la que la película se caracteriza por tener un alargamiento a la rotura al menos 1,5 veces mayor en la DM cuando se compara con la de DT y el módulo secante 2% es al menos 1,25 veces mayor en la DT cuando se compara con la DM
 - y en la que la película se caracteriza por tener un encogimiento libre residual menor que 10% en la DM y menor que 10% en la DT cuando se expone a una temperatura de 90°C durante 10 minutos.
10. La película de la reivindicación 9, en la que la película tiene un espesor de 20 a 50 µm (micrómetros).
11. La película de la reivindicación 9, en la que la película es una película monocapa.
12. La película de la reivindicación 9, en la que la película es una película multicapa.
13. La película de la reivindicación 12, en la que la película comprende una o más capas de núcleo y dos capas de revestimiento y en la que al menos una capa de núcleo presenta una densidad mayor que al menos una de las capas de revestimiento.
14. Una estructura de película laminada que comprende un sustrato con la película de la reivindicación 13 laminada a la misma.

15. La estructura de película laminada de la reivindicación 14, en la que el sustrato se selecciona del grupo que consiste en uno o más de lo siguiente: película de polipropileno biorientada, película de poli(tereftalato de etileno) orientada, película de poliamida orientada, película de PE soplada o fundida, hoja de aluminio y papel.

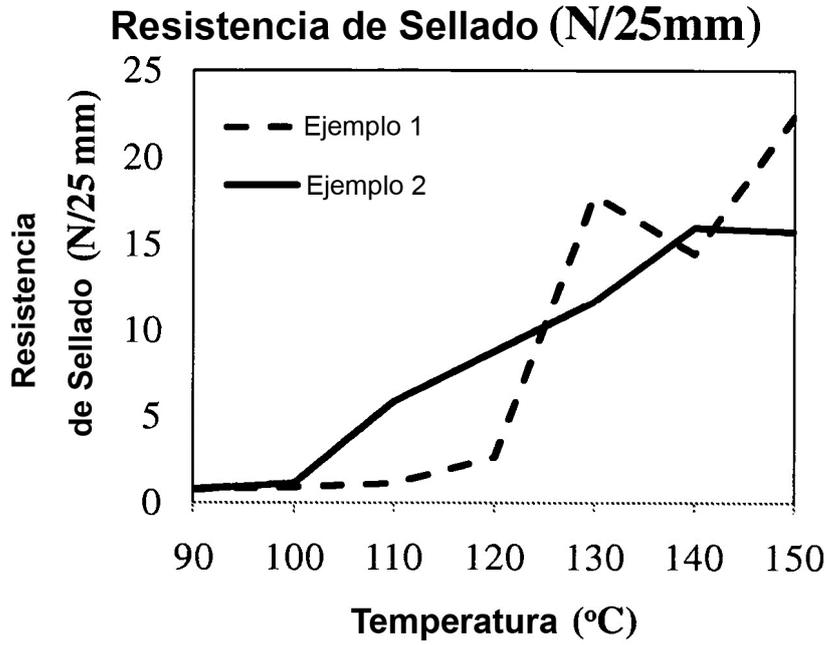


Figura 1

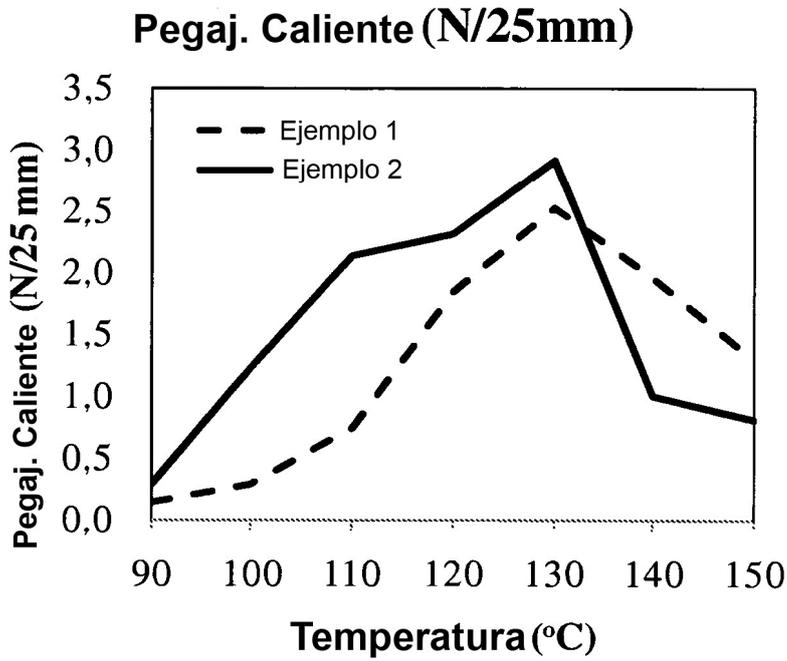


Figura 2