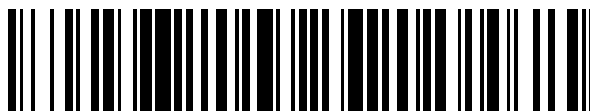


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 598 302**

51 Int. Cl.:

B29C 55/06 (2006.01)

B32B 27/32 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.11.2013** **E 13193931 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.09.2016** **EP 2875948**

54 Título: **Película orientada en la dirección de la máquina**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.01.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

NUMMILA-PAKARINEN, AULI y
NIEDERSUESS, PETER

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 598 302 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 orientada en la dirección de la máquina

5 La presente invención se refiere a películas orientadas en la dirección de la máquina con excelentes propiedades mecánicas, en particular una alta resistencia al desgarro en la dirección de la máquina, que comprenden un polietileno lineal de baja densidad multimodal particular que se ha formado en una película y estirado uniaxialmente en la dirección de la máquina (películas ODM). En particular, la invención se refiere a la formación de películas ODM monocapa o multicapa usando un LLDPE multimodal particular que sorprendentemente proporciona una gran
10 resistencia al desgarro en determinados espesores de película después del estiramiento. La invención también proporciona un procedimiento para formar estas películas orientadas en la dirección de la máquina y artículos envasados usando las películas.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15 El uso de películas orientadas en la dirección de la máquina (ODM) hechas de polietileno es bien conocido. Estas películas se producen generalmente para reducir la galga de fórmulas de películas sopladas existentes. Esto significa que se requiere menos película polimérica para lograr un uso final objetivo.

20 Los polietilenos lineales de baja densidad (LLDPE), tales como Borlite, grados OPE, de Borealis permiten reducir la galga, ya que dan una resistencia mecánica extremadamente alta después de la etapa de ODM. Sin embargo, incluso estos grados de película todavía se pueden mejorar. Un problema con la película ODM es una tendencia a dividirse en la dirección de la máquina. Se ha observado una división del envase y se ha visto que esa división se propaga por el envase, dejando el contenido del envase derramado.

25 Por tanto, los autores de la presente invención buscaron una solución al problema del desgarro sin comprometer otras propiedades de la película, en particular la resistencia al impacto de la película. Los autores de la invención han descubierto que mediante el uso de un determinado LLDPE multimodal, se puede mejorar notablemente el desgarro sin comprometer significativamente las propiedades mecánicas de la película, por ejemplo, en términos de
30 resistencia al impacto. El incremento en el desgarro solo es observable, sin embargo, en películas ODM con un espesor mínimo particular.

Los espesores de película más altos, sin embargo, típicamente conllevan sus propios problemas. Las películas más
35 espesas tienden a hacer que se incremente la orientación, en particular con material de peso molecular alto. La orientación en incremento en películas más espesas, por ejemplo, películas de 60 μm se caracteriza por una baja resistencia al desgarro Elmendorf en la dirección de la máquina. La combinación, por tanto, de una buena rasgadura en películas más espesas es doblemente difícil.

40 Un problema adicional con las películas ODM es que para lograr un espesor de película final de, por ejemplo, de 60 a 80 μm , es necesario producir una película primaria con un espesor de 360 – 480 μm . Esto resulta del hecho de que la película se estira a menudo alrededor de 6 veces para lograr el equilibrio correcto de rigidez y dureza de la película. Como la tecnología de procedimiento adecuada para los materiales usados es la película soplada, típicamente no es posible lograr dichos espesores con películas primarias. Para lograr películas más espesas, por lo tanto, la película soplada se "bloquea" en los rodillos de presión. Típicamente, por lo tanto, cuando se usa una
45 película que tiene una estructura de tipo ABC, la capa C es la capa de bloqueo. A medida que la película coextruida de tres capas sale de la boquilla en forma de una burbuja, la burbuja se corta opcionalmente y luego las dos mitades fuerzan entre sí para formar de manera efectiva una estructura de tipo ABCCBA. De esta manera, el espesor de película se duplica de manera eficaz y se logra el espesor de película inicial deseado. Esto se denomina bloqueo de película en la técnica.

50 Los materiales usados para la capa de bloqueo son copolímeros de polietileno muy blandos, tales como acrilatos de etilo con un bajo punto de reblandecimiento Vicat y alta adherencia. Estos podrían tener un impacto negativo en las propiedades de las películas finales, por ejemplo, cuando el bloqueo no se hace correctamente (lo que conduce a la inclusión de aire). Además, estos materiales poliméricos son bastante caros y por lo tanto suponen un coste
55 significativo en la fórmula de película final. Otra desventaja es que solo se pueden producir construcciones de película simétricas, lo cual es una desventaja cuando se trata de propiedades de sellado.

60 Sorprendentemente, los autores de la presente invención han descubierto que cuando se usa un LLDPE multimodal particular en películas ODM, es posible lograr una película primaria espesa y por lo tanto evitar completamente el uso de una capa de bloqueo. Con el equilibrio correcto de componentes de alto y peso molecular bajo, y una densidad adecuada, se puede producir una película primaria espesa con un espesor de, por ejemplo, 240 μm o más, que todavía proporcione, después del estiramiento, una resistencia mecánica alta, en términos de caída de dardo y rigidez. El polímero también posee excelente desgarro Elmendorf en la dirección de la máquina.

Esto también permite al fabricante producir películas asimétricas que den, por ejemplo, un intervalo de sellado más amplio junto con resistencia mecánica alta.

5 El uso de materiales de LLDPE en películas ODM no es nuevo. En el documento EP-A-1941998 se describe una película ODM en la que se forma la capa externa de una mezcla de LLDPE multimodal Ziegler Natta y un LLDPE producido con metaloceno. Las películas descritas son películas multicapa.

10 En el documento EP-A-1941999, la capa externa de las películas ODM descritas también contiene una mezcla de una película ODM que comprende una mezcla de LLDPE multimodal con Ziegler Natta y un LLDPE producido con metaloceno. Las películas son de nuevo multicapa y comprenden una capa (C) formada a partir de un acrilato.

El documento EP 2860031 describe películas orientadas en la dirección de la máquina para etiquetas. Las películas comprenden una capa central de un terpolímero bimodal y dos capas externas que comprenden HDPE.

15 Además, el LLDPE multimodal de uso en la presente invención, basado en un componente de homopolímero y un componente de terpolímero no es en sí mismo nuevo. Se sugiere genéricamente en referencias, tales como las anteriores y se describe en el documento EP-A 1333044 o EP-A-1472298 para el uso en moldeo por inyección. Sin embargo, el uso de LLDPE multimodal definido en el presente documento en las películas ODM específicas definidas en el presente documento es nuevo.

20 SUMARIO DE LA INVENCION

25 Visto desde un aspecto, la invención proporciona una película orientada en la dirección de la máquina monocapa que comprende al menos un 50 % en peso de un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) multimodal que tiene una densidad de 905 a 940 kg/m³ y un MFR₂ de 0,01 a 20 g/10 min que comprende un componente de peso molecular más bajo (LMW) y un componente de peso molecular más alto (HMW); en la que dicho componente de LMW es un homopolímero de etileno y dicho componente de HMW es un terpolímero de etileno de etileno con al menos dos alfa-olefinas C4-12; siendo dicha película una película estirada que está orientada uniaxialmente en la dirección de la máquina (DM) en una proporción de estirado de al menos 1:3 y que tiene un espesor de película de al menos 40 micrómetros (después del estiramiento).

35 Visto desde otro aspecto, la invención proporciona una película orientada en la dirección de la máquina multicapa que comprende al menos una capa (A) y una capa (B), comprendiendo al menos una de dichas capa (A) o capa (B) al menos un 50 % en peso de un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) multimodal que tiene una densidad de 905 a 935 kg/m³ y un MFR₂ de 0,01 a 20 g/10 min, que comprende un componente de peso molecular más bajo (LMW) y un componente de peso molecular más alto (HMW); en la que dicho componente de LMW es un homopolímero de etileno y dicho componente de HMW es un terpolímero de etileno de etileno con al menos dos alfa-olefinas C4-12; en la que dicha película es una película estirada que está orientada uniaxialmente en la dirección de la máquina (DM) en una proporción de estirado de al menos 1:3 y tiene un espesor de película de al menos 40 micrómetros (después del estiramiento) y en la que dicha película no comprende una capa en la que más de un 50 % en peso de dicha capa comprende un componente polimérico que tiene un punto de fusión (T_m) de 100 °C o menos.

45 Visto desde otro aspecto, la invención proporciona una película orientada en la dirección de la máquina multicapa que comprende al menos una capa (A) y una capa (B), comprendiendo al menos una de dichas capa (A) o capa (B) un 50 % en peso de un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) multimodal que tiene una densidad de 905 a 935 kg/m³ y un MFR₂ de 0,01 a 20 g/10 min que comprende un componente de peso molecular más bajo (LMW) y un componente de peso molecular más alto (HMW); en la que dicho componente de LMW es un homopolímero de etileno y dicho componente de HMW es un terpolímero de etileno de etileno con al menos dos alfa-olefinas C4-12; en la que dicha película es una película estirada que está orientada uniaxialmente en la dirección de la máquina (DM) en una proporción de estirado de al menos 1:3 y que tiene un espesor de película de al menos 40 micrómetros (después del estiramiento) y en la que dicha película no comprende una capa en la que más de un 50 % en peso de dicha capa comprende un componente polimérico de etileno (met(acrilato)).

60 En un modo de realización preferente, las películas de la invención comprenden menos de un 5 % en peso, tal como un 0 % en peso de cualquier componente que contenga acrilato.

En un modo de realización preferente, las películas de la invención comprenden menos de un 5 % en peso, tal como un 0 % en peso de un componente polimérico de etileno (met)acrilato.

65 Todas las películas de la invención son preferentemente de al menos 50 micrómetros después de estiramiento.

Visto desde otro aspecto, la invención proporciona el uso de una película monocapa o multicapa como se define anteriormente en el presente documento en el envasado.

Visto desde otro aspecto, la invención proporciona un procedimiento para la formación de una película monocapa o multicapa como se define anteriormente en el presente documento que comprende obtener un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) multimodal como se define anteriormente en el presente documento; extruir dicho polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) multimodal o una composición que comprende dicho polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) multimodal para formar una capa en una película monocapa o multicapa, teniendo dicha película en su conjunto un espesor de 240 micrómetros o más en el que dicha película no está bloqueada; estirar uniaxialmente dicha película en la dirección de la máquina (DM) en una proporción de estirado de al menos 1:3 para formar una película de al menos 40 micrómetros de espesor.

Visto desde otro aspecto, la invención proporciona un artículo envasado usando una película como se define anteriormente en el presente documento.

DEFINICIONES

En el presente documento, el término LLDPE significa polietileno lineal de baja densidad.

Las películas de la invención se orientan uniaxialmente en la dirección de la máquina. No son por lo tanto películas orientadas biaxialmente.

El término bloqueado se usa en el presente documento para especificar que durante el soplado de la película, la película no se comprime sobre sí misma para formar una estructura de tipo ABCCBA. La película de la invención no es, por tanto, de "doble espesor".

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La película ODM de la invención debe comprender al menos un LLDPE multimodal de la invención.

En modos de realización en los que la película ODM es una película multicapa, el LLDPE multimodal es uno que tiene una densidad de 905 a 935 kg/m³ y un MFR₂ de 0,01 a 20 g/10 min y comprende un componente de peso molecular más bajo (LMW) y un componente de peso molecular más alto (HMW); en el que dicho componente de LMW es un homopolímero de etileno y dicho componente de HMW es un terpolímero de etileno, de etileno con al menos dos alfa-olefinas C4-12.

En modos de realización en los que la película ODM es una película monocapa, el LLDPE multimodal es uno que tiene una densidad de 905 a 940 kg/m³ y un MFR₂ de 0,01 a 20 g/10 min y comprende un componente de peso molecular más bajo (LMW) y un componente de peso molecular más alto (HMW); en el que dicho componente de LMW es un homopolímero de etileno y dicho componente de HMW es un terpolímero de etileno, de etileno con al menos dos alfa-olefinas C4-12.

Se apreciará que en dicho LLDPE, el etileno forma la unidad monomérica principal presente, tal como al menos un 80 % en peso de los residuos monoméricos presentes, tal como al menos un 90 % en peso o más.

Es preferente si el LLDPE multimodal de la invención forma el polímero más abundante presente en la película ODM en su conjunto, es decir, que tenga el porcentaje en peso más grande. Idealmente, al menos un 40 % en peso de la película ODM está formado de un LLDPE multimodal, preferentemente al menos un 50 % en peso, tal como al menos un 70 % en peso, preferentemente al menos un 80 % en peso.

Cuando la película de la invención es una película monocapa, la película puede consistir esencialmente en el LLDPE multimodal de la invención.

Cuando la película de la invención es una película multicapa, una capa de esa película puede consistir esencialmente en el LLDPE multimodal de la invención.

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

Por lo general, una composición de LLDPE, que comprende al menos dos fracciones de polietileno, que han sido producidas en diferentes condiciones de polimerización que dan como resultado diferentes pesos moleculares (promedio en peso) y distribuciones de peso molecular para las fracciones, se denomina "multimodal". El prefijo "multi" se refiere al número de fracciones poliméricas diferentes presentes en el polímero. Por lo tanto, por ejemplo, el término polímero multimodal incluye los llamados polímeros "bimodales" que consisten en dos fracciones. La

forma de la curva de distribución de peso molecular, es decir, la apariencia de la gráfica de la fracción en peso polimérica como una función de su peso molecular, de un polímero multimodal, por ejemplo LLDPE, mostrará dos o más máximos o al menos estará claramente ensanchada en comparación con las curvas para las fracciones individuales.

5 Idealmente, la curva de distribución de peso molecular para los polímeros multimodales de la invención mostrará dos máximos distintos.

10 Por ejemplo, si se produce un polímero en un procedimiento multietapa secuencial, utilizando reactores acoplados en serie y usando diferentes condiciones en cada reactor, las fracciones poliméricas producidas en los diferentes reactores tendrán cada una su propia distribución de peso molecular y peso molecular promedio en peso. Cuando se registra la curva de distribución de peso molecular de dicho polímero, las curvas individuales de estas fracciones se superponen en la curva de distribución de peso molecular para el producto polimérico resultante total, produciendo por lo general una curva con dos o más máximos distintos.

15 En cualquier LLDPE multimodal, por definición hay un componente de peso molecular más bajo (LMW) y un componente de peso molecular más alto (HMW). El componente de LMW tiene un peso molecular más bajo que el componente de peso molecular más alto. Esta diferencia es preferentemente de al menos 5000 g/mol.

20 En el LLDPE multimodal de uso en la presente invención, debe haber dos comonómeros presentes en el componente de HMW, es decir, es un componente de terpolímero. Además, el componente de peso molecular más bajo (LMW) es un homopolímero de etileno.

25 Por lo tanto, el LLDPE multimodal de la invención es uno en el que el componente de HMW comprende unidades repetidas que derivan de etileno y al menos otros dos monómeros de alfa-olefinas C_{4-12} , tales como 1-buteno y un monómero de alfa-olefina C_{6-12} . El etileno forma preferentemente la mayoría del componente de HMW.

30 El contenido global de comonómero en el polímero total es preferentemente de un 0,5 a 8,0 % en moles, preferentemente de un 0,7 a un 6 % en moles, más preferentemente de un 1,0 a un 4 % en moles y lo más preferentemente de un 1,5 a un 3 % en moles.

35 El buteno está presente preferentemente en una cantidad de un 0,2 a un 2,5 % en moles, tal como de un 0,4 a un 2 % en moles, más preferentemente de un 0,5 a un 1,5 % en moles y lo más preferentemente de un 0,6 a un 1 % en moles.

La alfa-olefina C_6 a C_{12} está presente preferentemente en una cantidad de un 0,3 a un 5,5 % en moles, preferentemente de un 0,4 a un 4 % en moles, más preferentemente de un 0,7 a un 3 % en moles y lo más preferentemente de un 1 a un 2,4 % en moles, especialmente de un 1,2 a un 2 % en moles.

40 Los valores altamente preferentes son de aproximadamente un 0,8 % en moles de C_4 y un 1,6 % en moles de C_6 .

45 El LLDPE multimodal se puede formar a partir de etileno junto con al menos dos de 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno. Preferentemente, el LLDPE multimodal, es un terpolímero con un componente de homopolímero y un componente de terpolímero, es decir, el polímero contiene etileno y dos comonómeros. Preferentemente, el LLDPE multimodal, comprende un componente de HMW de terpolímero de etileno, buteno, hexeno y un componente de homopolímero de LMW. También se prevé el uso de un componente de terpolímero de etileno con comonómeros de 1-buteno y 1-octeno, o un terpolímero de etileno con comonómeros de 1-octeno y 1-hexeno.

50 La composición de LLDPE multimodal puede tener una densidad de 905-940 kg/m^3 o 905-935 kg/mm^3 , dependiendo de si es parte de una película mono o multicapa. Las densidades preferentes incluyen de 915 a 940 kg/m^3 . Idealmente, el LLDPE multimodal tiene preferentemente una densidad de 915 a 935 kg/m^3 , idealmente de 920 a 935 kg/m^3 .

55 El índice de fluidez en caliente, MFR₂ del LLDPE multimodal está preferentemente en el intervalo de 0,01 a 20 g/10 min, por ejemplo, 0,05 a 10 g/10 min, preferentemente de 0,1 a 6,0 g/10 min. El MFR₂ está muy preferentemente en el intervalo de 0,10 a 5 g/10 min.

60 El MFR₂₁ del LLDPE multimodal puede estar en el intervalo de 1 a 2000 g/10 min, por ejemplo, de 5 a 1000 g/10 min, preferentemente de 10 a 600 g/10 min. El MFR₂ está altamente preferentemente en el intervalo de 10 a 500 g/10 min.

El M_w del LLDPE multimodal puede estar en el intervalo de 100.000 a 300.000, preferentemente de 150.000 a 270.000. El M_w/M_n del LLDPE multimodal puede estar en el intervalo de 10 a 30, preferentemente de 10 a 25.

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

5 El componente de LMW de LLDPE tiene preferentemente un MFR_2 de al menos 50, preferentemente de 50 a 3000 g/10 min, más preferentemente al menos 100 g/10 min. El peso molecular del componente de peso molecular bajo debería variar preferentemente de 20.000 a 50.000, por ejemplo, 25.000 a 40.000.

10 La densidad del componente de peso molecular más bajo puede variar de 940 a 975 kg/m³, especialmente de 960 a 972 kg/m³.

El componente de peso molecular más bajo forma preferentemente desde un 30 a un 70 % en peso, por ejemplo, de un 40 a un 60 % en peso del LLDPE multimodal, formando el componente de peso molecular más alto de un 70 a un 30 % en peso, por ejemplo, de un 40 a un 60 % en peso.

15 El componente de peso molecular más alto tiene un MFR_2 más bajo y una densidad más baja que el componente de peso molecular más bajo.

20 El componente de peso molecular más alto tiene preferentemente un MFR_2 de menos de 1 g/10 min, preferentemente menos de 0,5 g/10 min, especialmente menos de 0,2 g/10 min, y una densidad de menos de 915 kg/m³, por ejemplo, menos de 910 kg/m³, preferentemente menos de 905 kg/m³. El M_w del componente de peso molecular más alto puede variar desde 100.000 a 1.000.000, preferentemente de 250.000 a 500.000.

25 El LLDPE multimodal es preferentemente uno formado usando catálisis de sitio único o un catalizador Ziegler Natta. Ambos tipos de catalizadores son bien conocidos en la técnica. Es preferente el uso de catalizadores Ziegler Natta.

Es lo más preferente si el LLDPE multimodal comprende un homopolímero de etileno y un componente de copolímero de etileno, buteno hexeno, idealmente hecho con el catalizador Ziegler Natta.

30 PREPARACIÓN DEL POLÍMERO

Los polímeros multimodales (por ejemplo, bimodales) se pueden hacer por medios mecánicos mezclando dos o más, componentes poliméricos preparados por separado o, preferentemente, por mezclado in situ en un procedimiento de polimerización multietapa durante el procedimiento de preparación de los componentes poliméricos. Tanto la mezcla mecánica como in situ son bien conocidas en el campo.

35 En consecuencia, los LLDPE multimodales preferentes, se preparan por mezcla in situ por polimerización multietapa, es decir, dos o más etapas, o por el uso de dos o más catalizadores de polimerización diferentes, incluyendo catalizadores de sitio múltiple o doble, en una polimerización en una etapa.

40 Preferentemente, el LLDPE multimodal, se produce por polimerización de al menos dos etapas usando el mismo catalizador, por ejemplo, un catalizador de sitio único o un catalizador Ziegler-Natta. Por lo tanto, por ejemplo, se pueden emplear dos reactores de suspensión o dos reactores de fase gaseosa, o cualquier combinación de los mismos, en cualquier orden. Sin embargo, preferentemente, el polímero multimodal, por ejemplo LLDPE, se produce mediante una polimerización en suspensión en un reactor de bucle, seguido de una polimerización en fase gaseosa en un reactor de fase gaseosa.

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

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

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

65

Preferentemente, la fracción polimérica de peso molecular más bajo se produce en un reactor de bucle en funcionamiento continuo en el que el etileno se polimeriza en presencia de un catalizador de polimerización como se establece anteriormente y un agente de transferencia de cadena como hidrógeno. El diluyente es típicamente un hidrocarburo alifático inerte, preferentemente isobutano o propano.

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

10 Cuando el componente de peso molecular más alto se hace en segundo lugar en una polimerización multietapa no es posible medir sus propiedades directamente. Sin embargo, el experto en la materia es capaz de determinar la densidad, MFR_2 , etc. del componente de peso molecular más alto usando las ecuaciones de Kim McAuley. Por lo tanto, tanto la densidad como el MFR_2 pueden hallarse usando K. K. McAuley and J. F. McGregor: On-line Inference of Polymer Properties in an Industrial Polyethylene Reactor, *AIChE Journal*, junio de 1991, vol. 37, No. 6, páginas 825-835.

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

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

25 El LLDPE multimodal se puede producir usando cualquier catalizador convencional, tal como cromo, catalizador de sitio único, incluyendo también metalocenos y no metalocenos conocidos en el campo, o catalizadores Ziegler-Natta como también se conoce en la técnica. La elección preferente es un catalizador Ziegler-Natta (znLLDPE).

30 Los catalizadores Ziegler-Natta preferentes comprenden un componente de metal de transición y un activador. El componente de metal de transición comprende un metal del grupo 4 o 5 del sistema periódico (IUPAC) como un metal activo. Además, puede contener otros metales o elementos, como elementos de los grupos 2, 13 y 17. Preferentemente, el componente de metal de transición es un sólido. Más preferentemente, se ha soportado sobre un material de soporte, tal como un vehículo de óxido inorgánico o haluro de magnesio. Los ejemplos de dichos catalizadores se dan, entre otros en los documentos WO 95/35323, WO 01/55230, WO 2004/000933, EP 810235 y WO 99/51646.

35 Los cocatalizadores, soportes/vehículos, donantes de electrones, etc. convencionales se pueden usar.

Sin embargo, los polímeros de uso en la invención son materiales disponibles comercialmente.

40 PELÍCULAS

Las películas de la invención pueden ser películas multicapa o películas monocapa. En cualquier película multicapa, el LLDPE multimodal de la invención forma al menos un 50 % en peso de una capa en dicha película multicapa. Si una película comprende 3 o más capas, el LLDPE multimodal está presente preferentemente en una capa central de la película (es decir, no en una capa externa). En un modo de realización, es preferente si el LLDPE multimodal de la invención está presente solamente en una capa de una película multicapa.

50 En su modo de realización más sencillo, la presente invención cubre una película que es una película ODM monocapa que comprende, por ejemplo, que consiste esencialmente en, un LLDPE multimodal como se describe en el presente documento. El LLDPE multimodal es preferentemente el componente principal. Idealmente, el LLDPE multimodal forma de un 60 a un 100 % en peso de la película monocapa, tal como de un 60 a un 90 % en peso o de un 80 a un 99 % en peso. Se apreciará que la película también puede contener algunos aditivos.

55 En un modo de realización preferente, una película monocapa comprende el LLDPE multimodal de la invención junto con un componente de sellado, tal como un plastómero. Dicho plastómero puede formar de un 10 a un 40 % en peso de la película monocapa. La naturaleza de la plastómero se define adicionalmente a continuación.

60 En una película multicapa, el LLDPE multimodal forma al menos un 50 % en peso de una capa en dicha película, tal como al menos un 70 % en peso de esa capa, tal como al menos un 80 % en peso de esa capa. Idealmente, la capa consiste esencialmente en el LLDPE multimodal.

Si están presentes otras capas, dichas capas pueden comprender otros LLDPE multimodales, LLDPE unimodales, plastómeros u otro LLDPE multimodal de la invención. Idealmente, ninguna una capa debe contener más de un 50 % en peso de un componente polimérico con un punto de fusión de menos de 100 °C. Visto de forma alternativa, las películas de la invención no deben contener ninguna capa de bloqueo en absoluto.

65

Si está presente una película multicapa, es preferente que la película esté consista en tres capas. Las películas pueden ser simétricas o asimétricas. Es preferente que la película sea asimétrica. También es preferente que ninguna película de la invención esté bloqueada (es decir, formada colapsando la burbuja polimérica sobre sí misma).

5 El término consiste esencialmente en, en relación con las películas o capas de película de la invención, se usa para indicar que la película o capa de película en cuestión contiene el LLDPE multimodal como el único componente de poliolefina. Sin embargo, la película o capa puede contener aditivos poliméricos estándar, posiblemente añadidos a través de una mezcla madre. Se apreciará que los aditivos se pueden transportar en poliolefinas como una mezcla madre y la adición de dichos aditivos soportados pretende estar cubierta por las palabras "que consiste esencialmente en". Los niveles de estos aditivos son bajos, típicamente por debajo de un 3 % en peso.

La película monocapa se puede formar por extrusión de los polímeros necesarios para formar la película. Las películas multicapa se forman por coextrusión.

15 La invención se refiere preferentemente a una película monocapa o una película multicapa que comprende al menos una capa (A) y una capa (B). La capa (B) comprende preferentemente el LLDPE multimodal de la invención.

20 La capa (A) comprende preferentemente otro LLDPE multimodal (de aquí en adelante en el presente documento un LLDPE multimodal adicional) o una mezcla de un LLDPE multimodal adicional y un plastómero. Téngase en cuenta que el LLDPE multimodal adicional no puede ser un LLDPE multimodal de la invención.

Idealmente la capa (B) comprende al menos un 50 % en peso del LLDPE multimodal de la invención, idealmente consiste esencialmente en ese LLDPE multimodal.

25 Si las películas de la invención son de 3 capas, las películas comprenden preferentemente por lo tanto, al menos las capas (A), (B) y (C).

30 Es preferente que solo una de las capas en una película de tres capas de la invención comprenda un LLDPE multimodal de la invención. Es especialmente preferente si la capa (B) de la película comprende el LLDPE multimodal de la invención.

35 En un modo de realización, las capas (A) y (C) son idénticas. Las películas multicapa preferentes de la invención son, sin embargo, películas ABC asimétricas. La capa (C) comprende preferentemente otro LLDPE multimodal o una mezcla de LLDPE multimodal y un plastómero.

40 Las películas pueden contener aditivos de película convencionales, es decir, cada capa puede contener independientes aditivos de película convencionales, tales como antioxidantes, estabilizadores UV, eliminadores de ácidos, agentes de nucleación, agentes antibloqueo, agentes de deslizamiento, etc., así como un agente de procesamiento de polímeros (APP) y así sucesivamente.

45 El LLDPE multimodal de la invención se puede mezclar con otros componentes poliméricos, ya sea en una construcción de película monocapa o en una capa de una construcción de película multicapa. Si se usa una mezcla, es preferente que el componente de la mezcla sea un plastómero. Los plastómeros de uso en cualquier película de la invención son preferentemente copolímeros de etileno con un comonomero, tal como propileno, 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno. En cualquier circunstancia, el plastómero tiene una densidad de 905 kg/m^3 o menos, preferentemente de 902 kg/m^3 o menos. Los plastómeros tienen generalmente una densidad de 865 kg/m^3 o más alta, tal como de 870 kg/m^3 o más alta.

50 El plastómero es preferentemente un copolímero de etileno y 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno en el que el etileno forma el componente principal; o un copolímero de propileno y etileno en el que el propileno forma el componente principal. El contenido de etileno es preferentemente de un 5 a un 30 % en peso, tal como de un 7,5 a un 20 % en peso en el copolímero de propileno etileno. El contenido de octeno en un plastómero de etileno octeno es preferentemente de un 5 a un 30 % en peso, tal como de un 7,5 a un 20 % en peso en el copolímero.

55 El plastómero es preferentemente uno que contiene la distribución aleatoria de etileno con las cadenas de propileno isotácticas de otro modo. Por lo tanto, se puede considerar un copolímero de etileno aleatorio. Sin embargo, no es un copolímero heterofásico.

60 El índice de fluidez en caliente, MFR_2 del plastómero está preferentemente en el intervalo de 0,01 a 20 g/10 min, por ejemplo, 0,05 a 10 g/10 min, preferentemente de 0,1 a 6,0 g/10 min.

Los plastómeros de la invención se forman idealmente usando catalizadores de tipo metaloceno.

65 Los plastómeros de uso en la invención están disponibles comercialmente y se pueden comprar de proveedores de

polímeros y ayudan al sellado de las películas reivindicadas. Un plastómero presente está, por tanto, presente en una capa que se puede sellar, tal como la capa (C) en una película multicapa.

5 Las películas de la invención pueden comprender también un componente de HDPE que tenga una densidad de al menos 940 kg/m^3 , tal como 945 a 975 kg/m^3 .

10 Las películas de la invención también pueden comprender un LLDPE multimodal adicional diferente del LLDPE de la invención, tal como los LLDPE multimodales adicionales convencionales disponibles en el mercado. Dichos LLDPE comprenden preferentemente solo un comonomero, a menudo presente en el componente de HMW. En dicho LLDPE multimodal, el componente de peso molecular más bajo (LMW) es preferentemente un homopolímero de etileno.

15 De forma alternativa, los LLDPE multimodales preferentes con los que pueden combinarse los LLDPE multimodales de la invención se basan en una mezcla de dos componentes de copolímero binario, por ejemplo, dos copolímeros de etileno buteno o un componente de peso molecular más bajo de etileno buteno y un componente de peso molecular más alto de etileno hexeno. Se apreciará que en estos LLDPE multimodales es preferente que ningún componente del polímero sea un terpolímero.

20 Por lo tanto, los LLDPE multimodales adicionales opcionales pueden comprender un componente de homopolímero y un componente de copolímero de etileno 1-buteno o etileno 1-hexeno o comprender dos componentes de copolímero de etileno buteno o etileno hexeno.

25 La composición de LLDPE multimodal adicional opcional puede tener una densidad de 905 a 940 kg/m^3 . La densidad es preferentemente de 915 a 940 kg/m^3 . Idealmente, el LLDPE multimodal tiene preferentemente una densidad de 915 a 935 kg/m^3 , idealmente de 920 a 935 kg/m^3 .

30 El índice de fluidez en caliente, MFR2 del LLDPE multimodal está preferentemente en el intervalo de $0,01$ a 20 g/10 min , por ejemplo, $0,05$ a 10 g/10 min , preferentemente de $0,1$ a $6,0 \text{ g/10 min}$. El MFR2 está muy preferentemente en el intervalo de $0,10$ a 5 g/10 min .

El MFR₂₁ del LLDPE multimodal puede estar en el intervalo de 10 a 500 , preferentemente de 10 a 25 .

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

El LLDPE multimodal opcional adicional es preferentemente uno formado usando catálisis de sitio único o un catalizador Ziegler Natta. Ambos tipos de catalizadores son bien conocidos en la técnica. Es preferente el uso de catalizadores Ziegler Natta.

40 Lo más preferente es si cualquier LLDPE multimodal adicional comprende además un homopolímero de etileno y un componente de copolímero de etileno buteno, idealmente hecho con un catalizador Ziegler Natta o comprende dos componentes de copolímero de etileno buteno, idealmente hecho con un catalizador Ziegler Natta.

45 Otros componentes poliméricos que pueden estar presentes incluyen LLDPE unimodales que tienen un único pico en la curva de GPC y que, por lo tanto, se producen en una única etapa de polimerización. Los LLDPE unimodales se producen preferentemente con metaloceno, es decir, se sintetizan usando catálisis con metaloceno. Esto da rasgos característicos al polímero, tales como una Mw/Mn estrecha, una distribución de comonomeros uniforme (observable bajo TREF) y así sucesivamente. Estos polímeros se denominarán en el presente documento mLLDPE unimodales.

50 Como se usa en el presente documento, el polímero LLDPE unimodal es un copolímero de etileno que tiene una densidad de 940 kg/m^3 o menos. Los LLDPE unimodales preferentes pueden tener una densidad de 905 - 940 kg/m^3 , más preferentemente de 910 a 937 kg/m^3 , por ejemplo, 935 kg/m^3 o por debajo. En un modo de realización preferente incluso densidades de 925 kg/m^3 o por debajo son altamente factibles.

55 El LLDPE unimodal se forma a partir de etileno junto con al menos un comonomero de alfa-olefina C₄-12, por ejemplo, 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno. Preferentemente, el LLDPE unimodal es un copolímero binario, es decir, el polímero contiene etileno y un comonomero, o un terpolímero, es decir, el polímero contiene etileno y dos o tres, preferentemente dos, comonomeros. Preferentemente, el LLDPE unimodal comprende un copolímero de etileno hexeno, un copolímero de etileno octeno, copolímero de etileno buteno o un terpolímero de etileno con comonomeros de 1-buteno y 1-hexeno, un terpolímero de etileno con comonomeros de 1-buteno y 1-octeno, o un terpolímero de etileno con comonomeros de 1-octeno y 1-hexeno. La cantidad de comonomero presente en el LLDPE unimodal es preferentemente de un $0,5$ a un 12% en moles, por ejemplo, de un 2 a un 10% en moles, especialmente de 4 a un 8% en moles.

65

El MFR₂ de LLDPE unimodal está preferentemente en el 0,01 o más, preferentemente de 0,1 a 20 g/10 min, por ejemplo, 0,2 a 10, preferentemente de 0,5 a 6,0, por ejemplo, de 0,7 a 4,0 g/10 min.

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

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

10 Los LLDPE unimodales son productos comerciales bien conocidos.

Es preferente que las películas de la invención estén libres de cualquier polietileno de alta densidad, es decir, un homopolímero o copolímero de polietileno con una alfa-olefina C3-12 que tenga una densidad de más de 940 kg/m³.

15 También es preferente si las películas de la invención están libres de cualquier polímero de etileno (met)acrilato. Es un rasgo particular de la invención, por tanto, que no se requiera el uso de una capa de bloqueo en este caso. Idealmente, por tanto, la capa (A) o (C) no se basa en un polímero de etileno acrilato. Idealmente, la capa (A) y/o (C) comprende menos de un 50 % en peso de un polímero que tiene un punto de fusión de menos de 100 °C, tal como un etileno acrilato o un polímero de etileno acetato de vinilo.

20 También es preferente si las películas de la invención están libres de un LDPE.

En las películas multicapa preferentes de la invención:

25 CAPA (A)

En consecuencia, en un primer modo de realización preferente de la invención, dicha capa (A) comprende un LLDPE multimodal adicional como se define anteriormente en el presente documento, mezclado opcionalmente con un plastómero. Si un plastómero está presente, puede formar de un 10 a un 45 % en peso de la capa. La capa (A) preferentemente consiste esencialmente en un LLDPE multimodal adicional.

30

CAPA (B)

La capa (B) comprende preferentemente al menos un 50 % en peso, preferentemente al menos un 60 % en peso, más preferentemente al menos un 70 % en peso de un LLDPE multimodal de la invención. En algunos modos de realización es preferente incluso aproximadamente un 80 % en peso o más de LLDPE multimodal. Preferentemente, dicha capa (B) consiste en polímero(s) de LLDPE multimodal/multimodales de la invención.

35

CAPA (C)

Dicha capa (C) puede tener una composición polimérica como se describe en relación a la capa (A) anterior. Preferentemente la capa (C) es, sin embargo, diferente de la capa (A). En un modo de realización preferente de la invención, dicha capa (C) comprende un LLDPE multimodal adicional como se define anteriormente en el presente documento, mezclado con un plastómero. Si un plastómero está presente, puede formar de un 10 a un 45 % en peso de la capa. Por lo tanto, la capa (C) puede funcionar como una capa de sellado.

40

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

50 Las películas monocapa comprenden preferentemente al menos un 50 % en peso del polímero multimodal de la invención y un plastómero como se define en el presente documento, como, por ejemplo, de un 10 a un 40 % en peso de plastómero.

PREPARACIÓN DE PELÍCULAS

55 Las películas se producen por extrusión a través de una boquilla anular con una diferencia de presión aplicada para soplar el cilindro extrudido en una película y lograr la orientación deseada en la película, es decir, para generar una tensión en la película enfriada.

60 Para la formación de películas usando mezclas poliméricas de los diferentes componentes poliméricos (por ejemplo, en las capas (A), (B) y (C) opcional) típicamente se mezclan íntimamente antes de la extrusión y soplado de la película, como es bien conocido en la técnica. Es especialmente preferente mezclar minuciosamente los componentes, por ejemplo, usando una extrusora de doble husillo, preferentemente un extrusora contrarrotatoria antes de la extrusión y soplado de películas.

65

Las películas de la invención se orientan uniaxialmente. Eso significa que se estiran en una sola dirección, la dirección de la máquina.

5 La preparación de una película multicapa orientada uniaxialmente de la invención comprende al menos las etapas de formar una estructura de película en capas y estirar la película multicapa obtenida en una proporción de estirado de al menos 1:3, preferentemente al menos 1:4.

10 Típicamente se soplarán las composiciones que proporcionan las capas de la película, es decir, se (co)extruirán a una temperatura en el intervalo de 160 °C a 240 °C y se enfriarán soplando gas (generalmente aire) a una temperatura de 10 a 50 °C para proporcionar una altura de profundidad de helada de 1 o 2 a 8 veces el diámetro de la boquilla. La proporción de soplado debe estar generalmente en el intervalo de 1,2 a 6, preferentemente de 1,5 a 4.

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

20 Sobre todo, las películas de la invención no están hechas por un procedimiento en el que la burbuja formada se colapsa, por ejemplo, en rodillos de presión para formar dicha película en la que las capas (A) se ponen en contacto interior/interior, es decir ABA/ABA. En la presente invención, la burbuja coextruida se puede colapsar y dividir en dos películas. Entonces, las dos películas se pueden estirar por separado en una máquina de bobinado.

25 El estiramiento se lleva a cabo preferentemente a una temperatura en el intervalo de 100 a 125 °C, por ejemplo, aproximadamente 105 °C. Se puede usar cualquier velocidad de estiramiento convencional, por ejemplo, de un 2 a un 40 %/segundo.

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

30 La película se estira al menos 3 veces, preferentemente de 3 a 10 veces, su longitud original en la dirección de la máquina. Esto se establece en el presente documento como una proporción de estirado de al menos 1:3, es decir, "1" representa la longitud original de la película y "3" denota que ha sido estirada hasta 3 veces la longitud original. Las películas preferentes de la invención se estiran en una proporción de estirado de al menos 1:4, más preferentemente entre 1:5 y 1:8, por ejemplo entre 1:5 y 1:7. Un efecto de estirar (o tirar) es que el espesor de película se reduce de manera similar. Por lo tanto, una proporción de estirado de al menos 1:3 preferentemente también significa que el espesor de película es al menos tres veces menor que el espesor original.

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

40 Las etapas del procedimiento de preparación de películas de la invención son conocidos y se pueden llevar a cabo en una línea de película de una manera conocida en la técnica. Dichas líneas de película están disponibles comercialmente.

45 Las películas de la invención tienen típicamente un espesor de partida (u original) de 400 µm o menos. Las películas deben tener un espesor de partida de al menos 240 micrómetros. Las películas estiradas de la invención deben tener un espesor mínimo de 40 µm.

50 Después del estiramiento, el espesor final de las películas orientadas uniaxialmente de la invención es típicamente 40 µm a 80 µm, más preferentemente de 50 a 70 µm.

PROPIEDADES DE LA PELÍCULAS

55 Las películas de la invención tienen preferentemente una alta rigidez medida como el módulo de tracción de al menos 700 MPa en la dirección de la máquina y/o dirección transversal.

Las películas de la invención pueden tener una caída de dardo de al menos 400 g, preferentemente de al menos 450 g. Idealmente, esto se mide en una película de 60 micrómetros.

60 Las películas de la invención pueden tener una resistencia al desgarro de al menos 2,5 N en la DM, tal como al menos de 3,0 N. Idealmente, esto se mide en una película de 60 micrómetros.

APLICACIONES

65 Las películas de la invención se usan preferentemente en el envasado de productos para el hogar, de alimentación, para el cuidado de la salud o de bebidas. También es preferente la formación de sacos de transporte, películas de

laminación y bolsas de gran resistencia. En particular, las películas son de uso en forma de aplicaciones de llenado y sellado, especialmente para productos frescos.

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

5

PROCEDIMIENTOS DE DETERMINACIÓN

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

10

ÍNDICE DE FLUIDEZ EN CALIENTE (MFR) O ÍNDICE DE FUSIÓN (MI)

El índice de fluidez en caliente (MFR) se determina de acuerdo con ISO 1133 y se indica en g/10 min. El MFR es una indicación de la viscosidad en caliente del polímero. El MFR se determina a 190 °C para PE y a 230 °C para PP. La carga bajo la cual se determina el índice de fluidez en caliente se indica normalmente como un subíndice, por ejemplo, MFR₂ se mide bajo 2,16 kg de carga, MFR₅ se mide bajo 5 kg de carga o MFR₂₁ se mide bajo 21,6 kg de carga.

15

20 PESOS MOLECULARES, DISTRIBUCIÓN DE PESO MOLECULAR, MN, MW, MWD

El peso molecular promedio en masa M_w y la distribución de peso molecular ($MWD = M_w/M_n$, en la que M_n es el peso molecular promedio en número y M_w es el peso molecular promedio en peso) se mide mediante un procedimiento basado en ISO 16014-4:2003. Se usó un instrumento Waters 150CV plus, equipado con detector de índice de refracción y un viscosímetro en línea con 3x columnas HT6E Styragel de Waters (estireno-divinilbenceno) y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 250 mg/l 2,6 de di-terc-butil-4-metil-fenol) como disolvente a 140 °C y con un caudal constante de 1 ml/min. Se inyectaron 500 µl de solución de muestra por análisis. El conjunto de columnas se calibró usando una calibración universal (de acuerdo con ISO 16014-2:2003) con 10 estándares de poliestireno (PS) con MWD estrecha en el intervalo de 1,05 kg/moles a 11600 kg/mol. Las constantes de Mark Houwink se usaron para poliestireno y polietileno (K: 19×10^{-3} dl/g y a: 0,655 para PS, y K: 39×10^{-3} dl/g y a: 0,725 para PE). Todas las muestras se prepararon disolviendo 0,5 - 3,5 mg de polímero en 4 ml (a 140 °C) de TCB estabilizado (igual que la fase móvil) y manteniendo durante 2 horas a 140 °C y durante otras 2 horas a 160 °C con agitación ocasional antes del muestreo en el instrumento de GPC.

25

30

El contenido de comonomero (% en peso y % en moles) se determinó mediante usando RMN de ¹³C. Los espectros de RMN de ¹³C se registraron en un espectrómetro Bruker de 400 MHz a 130 °C a partir de muestras disueltas en 1,2,4-triclorobenceno/benceno-d₆ (90/10 p/p). Se puede llevar a cabo la conversión entre % en peso y % en moles mediante cálculos.

35

La resistencia al impacto se determina en la caída de dardo (g/50 %). La caída de dardo se mide usando ISO 7765-1, procedimiento "A". Un dardo con una cabeza hemisférica de 38 mm de diámetro se deja caer desde una altura de 0,66 m sobre una muestra de película sujeta con pinzas sobre un orificio. Si la muestra falla, el peso del dardo se reduce y si no falla el peso se incrementa. Se someten a prueba al menos 20 muestras. Se calcula el peso que da como resultado el fallo de un 50 % de las muestras y este proporciona el valor (g) de impacto por caída de dardo (DDI). El DDI relativo (g/µm) se calcula entonces dividiendo el DDI por el espesor de la película.

40

45

Resistencia al desgarro (determinada como desgarro Elmendorf (N): Se aplica tanto a la medición en la dirección de la máquina como en dirección transversal. La resistencia al desgarro se mide usando el procedimiento ISO 6383/2. La fuerza requerida para propagar un desgarro a través de una muestra de película se mide usando un dispositivo de péndulo. El péndulo oscila por gravedad a través de un arco, desgarrando la muestra a partir de una hendidura precortada. La muestra se fija en un lado por el péndulo y en el otro lado por una pinza estacionaria. La resistencia al desgarro es la fuerza necesaria para desgarrar la muestra. La resistencia al desgarro relativa (N/mm) se calcula entonces dividiendo la resistencia al desgarro por el espesor de la película.

50

El módulo de tracción (módulo secante, 0,05-1,05 %) se mide de acuerdo con la norma ASTM D 882-A en muestras de película preparadas como se describe a continuación "Preparación de muestras de película". La velocidad de las pruebas es de 5 mm/min. La temperatura de la prueba es de 23 °C. La anchura de la película fue de 25 mm.

55

EJEMPLO 1

60

En los ejemplos se usaron los siguientes polímeros.

Tabla 1

	OPE792	OPE795	Engage 8100	Affinity PL1880G	OPE797
Tipo	znLLDPE C2/C4 multimodal	znLLDPE C2/C4 multimodal	Etileno acrilato	Plastómero* de alta densidad C2-C8	znLLDPE C2/C4 multimodal
Densidad kg/m³	923	931	870	902	935
MFR₂ g/10 min	0,2	0,2	1,0	0,85	0,6

FX1001	
Tipo	znLLDPE C2/C4/C6 multimodal
Densidad kg/m³	931
MFR₂ g/10 min	0,9
* Fuera de la reivindicación 1	

5 PREPARACIÓN DE PELÍCULAS

Las películas que tienen una estructura ABC o AAA se coextruyeron en una línea de coextrusión Alpine de 7 capas con una boquilla de 300 mm de diámetro, con una proporción de soplado (BUR) de 1:2,5, altura de profundidad de helada 3D y abertura de la boquilla de 1,4 mm. Los ajustes de temperatura en todas las extrusoras fueron A=210 °C / B=210 °C / C=210 °C y el ajuste de temperatura en la boquilla de la extrusora fue de 210 °C. Las películas formadas (ABBBBBC=ABC o AAAAAAA monocapa) tienen los espesores mostrados en la tabla 2 a 4.

El estiramiento se llevó a cabo usando una máquina de estiramiento monodireccional fabricada por Hosokawa Alpine AG en Augsburg/Alemania. La película obtenida de la extrusión de película soplada se colocó en la máquina de orientación, entonces se estiró entre dos conjuntos de rodillos de presión, en los que el segundo par funciona a una velocidad más alta que el primer par, dando como resultado la proporción de estirado deseada. El estiramiento se lleva a cabo con las proporciones de estirado de 1:6. Después de salir de la máquina de estiramiento, la película se alimenta en una bobinadora de película convencional en la que la película se corta hasta su anchura deseada y se enrolla para formar bobinas.

Las muestras de película usadas para las determinaciones de las propiedades de las películas generales como se define en la descripción se prepararon como se describe anteriormente y tenían un espesor de película de partida de 360 µm antes del estiramiento, proporción de estirado de 1:6, espesor de película final de 60 µm después del estiramiento y distribución de espesor (%) de 20/60/20 del espesor de película total.

Tabla 2

			CE1	CE2	CE3	IE1
Película primaria	360 µm => 60 µm	A	OPE792 + 30 % PL1880G	OPE792 + 30 % PL1880G	OPE792	OPE792
		B	OPE795	FX1001	OPE797	FX1001
		C	Engage 8100	Engage 8100	OPE792 + 40 % PL1880G	OPE792 + 40 % PL1880G
	Parámetro	Unidad	2 x 180 µm	2 x 180 µm	360 µm	360 µm
Etapa de ODM	TOMA DE VELOCIDAD	m/min	10	10	10	10
	TEMPERATURA DEL RODILLO DE ESTIRAMIENTO (6)	°C	105	105	115	115
Tracción DM	MÓDULO TRACCIÓN	DEMPa	528,45	649,95	650,32	673,12
Tracción DT	MÓDULO TRACCIÓN	DEMPa	694,4	782,82	865,02	815,98
Elmendorf DM	RESISTENCIA DESGARRO	ALN	0,93	2,73	1,23	2,68
	RESISTENCIA DESGARRO RELATIVA	ALN/mm	15,29	45,15	20,4	44,13
DDI	F50	g			329	430

Tabla 3 - Películas monocapa de la invención

			IE2	CE4	CE5	CE6
Película primaria	Película monocapa 360 µm => 60 µm	Unidad	FX1001	OPE795	FB1355HN	OPE797
	Espesor de película final (SR 6)	µm	60	60	60	60
ODM	TEMPERATURA DEL RODILLO DE ESTIRAMIENTO (6)	°C	105	105	105	105
tracción DM	MÓDULO DE TRACCIÓN	MPa	947,3	663,62	877,09	939,58
Tracción DT	MÓDULO DE TRACCIÓN	MPa	1123,84	888,94	1059,12	1150,06
Elmendorf DM	RESISTENCIA AL DESGARRO	N	5,82	3,67	2,09	1,26
	RESISTENCIA AL DESGARRO RELATIVA	N/mm	95,69	59,29	34,03	20,01
DDI	F50	g	1239	816	1179	1155

Tabla 4 - Todas las películas fuera de la invención como demasiado finas Películas primarias 150 µm => 25 µm			CE7	CE8	CE9
Prueba	Parámetro	Unidad	OPE795	OPE797	FX1001
TRACCIÓN PELÍCULA DM	MÓDULO DE TRACCIÓN	MPa	806,24	1034,9	982,83
TRACCIÓN PELÍCULA DT	MÓDULO DE TRACCIÓN	MPa	978,65	1273,8	1120,36
ELMENDORF DM	ESPEJOR	µm	24	24	25
	RESISTENCIA AL DESGARRO	N	3,15	3,26	3,36
	RESISTENCIA AL DESGARRO RELATIVA	N/mm	130,04	133,63	137,16
DDI	ESPEJOR	µm	25	25	25
	F50	g	568	256	902

5 CE2, en la que se bloquea la película (ABCCBA), tiene las mismas propiedades de desgarro que IE1, que no está bloqueada. Este ejemplo, por tanto, muestra que el bloqueo no es necesario con las películas de la invención para lograr un buen desgarro.

10 En la tabla 4 se puede observar que la resistencia al desgarro de las tres películas es bastante similar. Por el contrario, en la tabla 3, la resistencia al desgarro de IE2 es significativamente más alta que la de CE4-CE6 que muestra que el efecto solo se observa en las películas más espesas.

En la tabla 2, el cambio de OPE797 a FX1001 incrementa significativamente la resistencia al desgarro mostrando así la importancia de la invención para película más espesa.

REIVINDICACIONES

1. Una película orientada en la dirección de la máquina multicapa que comprende al menos una capa (A) y una capa (B),
5 comprendiendo al menos una de dicha capa (A) o capa (B) al menos un 50 % en peso de un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) multimodal que tiene una densidad de 905 a 935 kg/m³ y un MFR2 de 0,01 a 20 g/10 min que comprende un componente de peso molecular más bajo (LMW) y un componente de peso molecular más alto (HMW);
10 en la que dicho componente de LMW es un homopolímero de etileno y dicho componente de HMW es un polímero de etileno de etileno con al menos dos alfa-olefinas C4-12.
en la que dicha película es una película estirada que está orientada uniaxialmente en la dirección de la máquina (DM) en una proporción de estirado de al menos 1:3 y tiene un espesor de película de al menos 40 micrómetros (después del estiramiento) y en la que dicha película no comprende una capa en la que más de un 50 % en peso de dicha capa comprende un componente polimérico que tiene un punto de fusión (T_m) de 100 °C o menos.
- 15 2. Una película orientada en la dirección de la máquina monocapa que comprende al menos un 50 % en peso de un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) multimodal que tiene una densidad de 905 a 940 kg/m³ y un MFR2 de 0,01 a 20 g/10 min que comprende un componente de peso molecular más bajo (LMW) y un componente de peso molecular más alto (HMW);
20 en la que dicho componente de LMW es un homopolímero de etileno y dicho componente de HMW es un polímero de etileno de etileno con al menos dos alfa-olefinas C4-12.
siendo dicha película una película estirada que está orientada uniaxialmente en la dirección de la máquina (DM) en una proporción de estirado de al menos 1:3 y que tiene un espesor de película de al menos 40 micrómetros (después del estiramiento).
- 25 3. Una película como se reivindica en la reivindicación 1 o 2, en la que dicho componente de HMW es un terpolímero de etileno, buteno y hexeno.
- 30 4. Una película como se reivindica en la reivindicación 1 o 3, en la que la capa que contiene dicho polietileno lineal de baja densidad multimodal consiste esencialmente en dicho LLDPE multimodal.
5. Una película como se reivindica en la reivindicación 1, 3 o 4, que tiene al menos tres capas ABC, en la que la capa B comprende dicho LLDPE multimodal.
- 35 6. Una película como se reivindica en una reivindicación precedente, que no está bloqueada.
7. Una película como se reivindica en la reivindicación 1 o 3 a 6, que es asimétrica.
- 40 8. Una película como se reivindica en cualquier reivindicación precedente, que tiene un espesor de 40 a 80 micrómetros.
9. Una película como se reivindica en la reivindicación 8, que tiene una resistencia al desgarro Elmendorf en la dirección de la máquina de al menos 2,5 N, medida usando el procedimiento ISO 6383/2.
- 45 10. Una película como se reivindica en la reivindicación 8, que tiene una caída de dardo de al menos 450 g, medida usando ISO 7765-1, procedimiento "A".
- 50 11. Una película multicapa como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 o 3 a 10, que consiste en tres capas.
12. Una película multicapa como se reivindica en la reivindicación 1 o 3 a 11, que consiste en tres capas, ABC, en la que la capa (A) comprende un copolímero de LLDPE multimodal con un comonomero;
la capa (B) comprende al menos un 50 % en peso de un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) multimodal que tiene una densidad de 905 a 935 kg/m³ y un MFR2 de 0,01 a 20 g/10 min y que comprende un componente de peso molecular más bajo (LMW) y un componente de peso molecular más alto (HMW);
55 en la que dicho componente de LMW es un homopolímero de etileno y dicho componente de HMW es un polímero de etileno de etileno con al menos dos alfa-olefinas C4-12.
y la capa (C) comprende (i) al menos un 50 % en peso de un copolímero de LLDPE multimodal con un comonomero y (ii) un plastómero.
- 60 13. Uso de una película monocapa o multicapa como se reivindica en la reivindicación 1 a 12 en el envasado.
14. Un procedimiento para la formación de una película monocapa o multicapa como se reivindica en las reivindicaciones 1 a 12 que comprende obtener un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) multimodal como se define en las reivindicaciones 1 a 12;
- 65

extruir dicho polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) multimodal o una composición que comprende dicho polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) multimodal para formar una capa en una película monocapa o multicapa, teniendo dicha película en su conjunto un espesor de 240 micrómetros o más en el que dicha película no está bloqueada;

5 estirar uniaxialmente dicha película en la dirección de la máquina (DM) en una proporción de estirado de al menos 1:3 para formar una película de al menos 40 micrómetros de espesor.

15. Un artículo envasado usando una película como se reivindica en las reivindicaciones 1 a 12.