

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 615 802**

51 Int. Cl.:

B32B 27/00 (2006.01)

B32B 7/02 (2006.01)

B32B 27/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.12.2007 PCT/US2007/087700**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.07.2008 WO08079755**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2007 E 07869329 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.12.2016 EP 2114671**

54 Título: **Películas de capas, envases preparados a partir de las mismas, y métodos para producir las mismas**

30 Prioridad:

21.12.2006 ES 200603242

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

08.06.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**NIETO, JESÚS y
ROSENTHAL NÉE MARTIN, CAROLA**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 615 802 T3

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

DESCRIPCIÓN

Películas de capas, envases preparados a partir de las mismas, y métodos para producir las mismas

Campo de la invención

5 La invención se refiere a una película multicapa que contiene al menos tres capas, y donde una capa interna de la película tiene un espesor de 15 por ciento, o menos, del espesor total de la película, y donde la capa interna tiene un módulo diferente, o se prepara a partir de polímeros de modulo diferente, cada una con respecto a una capa externa (piel).

Antecedentes de la invención

10 Las películas se usan en numerosas aplicaciones de envasado, tal como en envasado industrial, de productos alimenticios y especialidades. Para dicho envasado, es deseable formar el envase a partir de una película que tenga una combinación de propiedades específicas, tales como resistencia al impacto por dardo, resistencia la desgarro, rigidez de la película, buena capacidad de sellado y buenas propiedades ópticas. También son deseables buena capacidad de sellado y resistencia de adherencia en caliente para envases fabricados usando máquinas de envasado de alta velocidad. Con la tecnología existente, no es posible mejorar significativamente la rigidez de la película (requerida, por ejemplo, para reducir el espesor de la película y ahorrar costes y materiales), sin sacrificar la resistencia al impacto o la resistencia la desgarro. Por otra parte, en la industria de envasado, existe la necesidad de mejorar la resistencia al desgarro en al menos 30 por ciento, sin sacrificar las propiedades ópticas y la resistencia al impacto por dardo. Una composición de película deseable tendrá una combinación de mayor rigidez, mayor brillo y mayor resistencia al desgarro, y, preferiblemente, un aumento adicional en la resistencia de adherencia en caliente y la capacidad de sellado. Alternativamente, una composición de película deseable tendrá una mayor resistencia al impacto por dardo, con un aumento en brillo y un aumento en resistencia al desgarro.

25 El documento de patente internacional publicado nº WO 2005065945 describe una película estirada con resistencia reducida al fallo catastrófico a alta velocidad de deformación. Los ejemplos muestran estructuras de películas moldeadas por colada con una capa núcleo de 10 por ciento, y formadas a partir de varios polímeros basados en etileno y un homopolímero de propileno. Esta referencia describe un equilibrio mejorado de la capacidad de estiramiento final, fallo catastrófico e impacto de dardo.

30 El documento de patente internacional publicado nº WO2004024433A2 describe una película multicapa con una o más capas internas, que contienen un polímero de refuerzo que puede comprender HDPE, PP homopolímero o PP copolímero aleatorio. Esta referencia describe películas a modo de ejemplo que tienen relaciones de espesor relativas de 15/70/15, para películas de tres capas, y 10/20/40/20/10 o 10/30/20/30/10, para películas de cinco capas. Esta referencia describe películas con alta rigidez, contracción en la dirección transversal (CD) mayor que cero por ciento, y transparencia mejorada.

35 El documento de patente de EE.UU. publicado nº 2001/0008687A1 describe una película multicapa con múltiples (al menos 5) capas que combinan materiales rígidos y blandos. Esta referencia describe películas con una recuperación de la deformación de 55 por ciento o menos, un módulo de Young de 70 MPa (10.000) a 1.050 MPa (150.000 psi) y un alargamiento de 100 por ciento, o mayor, a una velocidad de deformación de 600 por ciento por minuto.

40 El documento de patente de EE.UU. nº 5.604.019 describe películas multicapa, con más de cinco capas (capas rígidas y dúctiles), de las cuales al menos dos capas se forman a partir de poliéster o copoliéster, y al menos dos capas se forman a partir de un material polimérico dúctil, dando como resultado propiedades de tracción y resistencia al desgarro mejoradas.

45 El documento de patente europea EP 0 595 701B1 (Resumen) describe una película de material compuesto termoretráctil, que comprende una capa núcleo y una capa externa, o capas intermedias, aplicadas contra cada superficie de la capa núcleo. Las capas externas y de núcleo tienen diferencias en módulo de flexión y punto de reblandecimiento Vicat. Esta referencia describe películas que tienen una capa núcleo con 30 a 95 por ciento de espesor total (véase la Reivindicación 13).

50 La referencia "*Properties and Structure of LLDPE/HDPE Three-Layer Coextruded Blown Films with Blended Middle Layers*," de Elkoun et al., ANTEC 2003, describe películas sopladas coextrudidas de tres capas con capas intermedias compuestas de mezclas de LLDPE/HDPE. Cada capa es 1/3 del espesor total de la película. La adición de más HDPE en la capa intermedia da como resultado un aumento del módulo, pero se deteriora la resistencia al desgarro y al impacto por dardo.

La referencia "*Polypropylene-Polyethylene Multilayer Films*," de Zhang et al., ANTEC 2005, describe películas coextrudidas de cinco capas con 50 por ciento de polietileno LLDPE y 50 por ciento de composición de polipropileno, distribuidos de diferentes maneras entre las cinco capas. En general, la referencia de LLDPE monocapa mostró mejor resistencia al desgarro con respecto a películas coextrudidas.

El documento de patente japonesa publicado JP2000-094604 describe una película multicapa para envasado, que comprende una película biaxialmente orientada formada a partir de al menos un estratificado de tres capas con una resina de polietileno como ambas capas de superficie, y una resina de polipropileno como la capa intermedia. Después de coextrudir el estratificado de tres capas, la película se enfría rápidamente, y luego se estira por un factor de 2 a 5, tanto en la dirección longitudinal como en la transversal. El espesor total de la película es de 5 a 50 μm (micrómetros), y el espesor de la capa intermedia, formada a partir de la resina de polipropileno, es de 10 a 90 por ciento del espesor total de la película.

El documento de patente japonesa publicado JP 06-106679 describe una película estirada que comprende una capa núcleo y una capa externa, que tienen una suma total de espesores mayor que el espesor de la capa núcleo. Las capas externas y de núcleo tienen diferencias en módulo elástico de tracción y en temperatura de reblandecimiento Vicat. Esta película tiene termoretractibilidad.

La referencia de patente RD401012 (Resumen) describe películas de tres capas realizadas a partir de una capa núcleo B, encapsulada por capas de tipo piel A. Las relaciones en peso entre las capas individuales son de 7 a 25 por ciento en peso, preferiblemente de 10 a 20 por ciento en peso de A; de 50 a 86 por ciento en peso, preferiblemente de 60 a 80 por ciento en peso de B; de 7 a 25 por ciento en peso, preferiblemente de 10 a 20 por ciento en peso de A. Las capas A se forman principalmente a partir de polietileno de baja densidad (homopolímeros o copolímeros). La capa B se forma principalmente a partir de (i) 15 a 40 por ciento en peso, preferiblemente de 20 a 30 por ciento en peso, de un plastómero, o elastómero, en el intervalo de densidad de 0,850 a 0,900 g/cm^3 , y (ii) de 60 a 85 por ciento en peso, preferiblemente de 70 a 80 por ciento en peso de un homo-polipropileno o un copolímero de propileno-etileno con un índice de fluidez en masa fundida de 4-20 $\text{g}/10$ minutos (a 230°C y 2,16 kg). Esta referencia describe películas que tienen una alta propagación del desgarro y una alta resistencia al impacto.

Sin embargo, ninguna de estas referencias enseñan películas multicapas que contengan una capa núcleo delgada con un módulo diferente, o preparadas a partir de materiales de módulo diferente, cada una con respecto a una capa tipo piel más gruesa, y principalmente para usar en películas sopladas. Además, ninguna de las referencias enseñan películas que tengan mejoras en resistencia de adherencia en caliente, brillo y turbidez, y junto con un aumento de módulo y/o resistencia al desgarro (con capa núcleo dura), o con un aumento de la resistencia al impacto por dardo y/o al desgarro (capa núcleo más blanda). Por lo tanto, existe la necesidad de películas multicapa que tengan un aumento en resistencia al desgarro, sin sacrificar las propiedades ópticas. Además, existe la necesidad de películas multicapa que tengan una combinación mejorada de las siguientes propiedades: módulo, resistencia al desgarro, brillo, resistencia al impacto por dardo y resistencia de adherencia en caliente. Algunas de estas necesidades y otras han sido satisfechas por la siguiente invención.

Compendio de la invención

La invención proporciona una película que comprende al menos tres capas, y en donde al menos una capa es una capa interna con un espesor de 20 por ciento o menos del espesor total de la película, y en donde dicha capa interna, o un componente polimérico (a) usado para formar dicha capa interna, tiene una de las siguientes propiedades:

A) un módulo secante al 2 por ciento de tracción MD al menos dos veces mayor que el módulo secante al 2 por ciento de tracción MD de una capa de tipo piel, o

B) un módulo secante al 2 por ciento de tracción MD al menos cinco veces menor que el módulo secante al 2 por ciento de tracción MD de una capa de tipo piel; y

en donde el módulo secante al 2 por ciento de tracción MD de la capa interna, o del componente polimérico (a) usado para formar la capa interna, se mide en la película monocapa formada a partir de la composición de dicha capa interna, o el componente polimérico (a) usado para formar la capa interna, y de acuerdo con ISO 527-3-95; y

en donde el módulo secante al 2 por ciento de tracción MD de la capa de tipo piel se mide en una película monocapa formada a partir de la composición de dicha capa de tipo piel, y de acuerdo con ISO 527-3-95; y

en donde la capa interna, o al menos un componente polimérico de la capa interna, tiene una de las siguientes propiedades:

C) un índice de fluidez en masa fundida, I2 (190°C/2,16 kg) menor que o igual a 2 $\text{g}/10$ min, o

D) caudal de masa fundida, MFR (230°C/2,16 kg) menor que o igual a 5 $\text{g}/10$ min.

La invención también proporciona un método para formar una película multicapa, comprendiendo dicho método:

a) seleccionar un polímero o mezcla de polímeros adecuados para cada capa;

b) formar una película multicapa a partir de polímeros o mezclas, en donde la película multicapa comprende al menos tres capas; y

en donde al menos una capa es una capa interna con un espesor de 20 por ciento o menos del espesor total de la película, y en donde dicha capa interna, o un componente polimérico (a) usado para formar dicha capa interna, tiene una de las siguientes propiedades:

5 A) un módulo secante al 2 por ciento de tracción MD al menos dos veces mayor que el módulo secante al 2 por ciento de tracción MD de una capa de tipo piel, o

B) un módulo secante al 2 por ciento de tracción MD al menos cinco veces menor que el módulo secante al 2 por ciento de tracción MD de una capa de tipo piel; y

10 en donde el módulo secante al 2 por ciento de tracción MD de la capa interna, o del componente polimérico (a) usado para formar la capa interna, se mide en la película monocapa formada a partir de la composición de dicha capa interna, o del componente polimérico (a) usado para formar dicha capa interna, y de acuerdo con ISO 527-3-95; y

en donde el módulo secante al 2 por ciento de tracción MD de la capa de tipo piel se mide en una película monocapa formada a partir de la composición de dicha capa de tipo piel, y de acuerdo con ISO 527-3-95; y

15 en donde la capa interna, o al menos un componente polimérico de la capa interna, tiene una de las siguientes propiedades:

C) un índice de fluidez en masa fundida, I2 (190°C/2,16 kg) menor que, o igual a, 2 g/10 min, o

D) un caudal de masa fundida, MFR (230°C/2,16 kg) menor que, o igual a, 5 g/10 min.

Breve descripción de los dibujos

20 La Figura 1, es un perfil de la resistencia al impacto por dardo frente al porcentaje de espesor de la capa núcleo en una serie de películas multicapas.

La Figura 2, es un perfil de resistencia al desgarro de Elmendorf frente al porcentaje de espesor de la capa núcleo en una serie de películas multicapas.

La Figura 3, es un perfil de algunas propiedades ópticas (brillo y turbidez) frente al porcentaje de espesor de la capa núcleo en una serie de películas multicapas.

25 La Figura 4, es un perfil de módulos (secante del 2 por ciento CD y Young CD) frente al porcentaje de espesor de la capa núcleo en una serie de películas multicapas.

Descripción detallada de la invención

I. Resumen

30 La invención se dirige a una película multicapa que contiene una capa interna delgada preparada a partir de un material con módulo diferente, es decir, menor módulo que el de una capa de tipo piel, o mayor módulo que el de una capa de tipo piel, o una capa interna preparada a partir de una mezcla que contiene materiales de mayor o menor módulo. La capa núcleo es menor que, o igual a, 15 por ciento del espesor total de la película, preferiblemente menor que, o igual a, 10 por ciento.

35 El espesor de una capa de película se puede determinar, como es conocido en la técnica, a partir de las relaciones en masa de las composiciones de capa de las extrusoras usadas para formar una película multicapa, y el espesor final de la película multicapa. Para cada capa de película, se determina la densidad en estado sólido de cada composición, y se conoce el flujo másico (kg/h) de la extrusora asociada, a partir de los alimentadores gravimétricos comúnmente usados. Partiendo de estos dos parámetros, se puede determinar el flujo volumétrico de cada composición de capa. La relación en volumen de cada capa se puede determinar a partir del caudal volumétrico de la capa individual dividido por los caudales volumétricos totales de todas las composiciones de capa. Para un espesor y anchura total constantes de la película, la relación de espesor para cada capa es la misma que la relación en volumen.

40 El espesor de una capa de película se puede determinar, como es conocido en la técnica, mediante técnicas microscópicas, tales como microscopía óptica o microscopía electrónica. A modo de ejemplo, se corta una delgada lámina de la película perpendicularmente al plano de la película usando una cuchilla de micrótopo como sigue. La película se enfría en nitrógeno líquido en un soporte de micrótopo. Después, la cuchilla del micrótopo corta varias láminas de 10 a 15 µm (micrómetros) de espesor. Estas láminas se observan luego con un microscopio electrónico, y se proyecta una imagen de las mismas. Se puede usar un programa informático, conocido en la técnica, para medir el espesor de cada capa como se muestra en la imagen proyectada. Se pueden realizar mediciones en diferentes puntos de la imagen, y después se puede determinar una media. Las capas de película se distinguen claramente por sus diferentes contrastes.

En particular, la capa interna, o un componente polimérico usado para formar dicha capa interna tienen una de las siguientes propiedades:

5 A) un módulo secante al 2 por ciento de tracción MD al menos dos veces mayor, preferiblemente al menos tres veces mayor, y más preferiblemente al menos cuatro veces mayor, que el módulo secante al 2 por ciento de tracción MD de una capa de tipo piel, o

B) un módulo secante al 2 por ciento de tracción MD al menos cinco veces menor, preferiblemente al menos seis veces menor, y más preferiblemente al menos siete veces menor, que el módulo secante al 2 por ciento de tracción MD de una capa de tipo piel.

10 Cuando se usa una capa interna delgada de menor módulo, se obtiene una mejora significativa en uno o más de resistencia al desgarro, resistencia al impacto por dardo y propiedades ópticas (brillo y turbidez). Cuando se usa una capa interna delgada de mayor módulo, se obtienen mejoras significativas en uno o más de resistencia al desgarro, módulo, fuerza de adherencia en caliente, y ventana de temperatura, y propiedades ópticas (brillo y turbidez). Las películas de la invención proporcionan una inesperada mejora en propiedades relacionadas con la superficie, tal como brillo, en películas con exactamente el mismo material en cada capa de tipo piel y material o materiales diferentes en una capa núcleo delgada. También se observan inesperadas mejoras en la resistencia de adherencia en caliente y en la capacidad de sellado.

La configuración de las películas de la invención también es aplicable a las películas multicapas con más de tres capas, en las que al menos dos capas delgadas internas no contiguas tienen la rigidez diferenciada frente a una capa de tipo piel. Las películas de la invención son bien adecuadas para películas sopladas en aplicaciones de envasado.

20 En particular, la invención proporciona una película según se define en la presente reivindicación 1.

La expresión "capa interna," como se usa en el contexto de índice de fluidez en masa fundida y caudal de masa fundida, se refiere a la composición usada para formar la capa interna, además de una película formada a partir de dicha composición.

25 En una realización, el al menos un componente polimérico que tiene la propiedad C) o D) es el componente polimérico (a).

En una realización, cada capa de tipo piel se forma a partir de la misma composición.

En una realización, la al menos una capa interna tiene un módulo secante al 2 por ciento de tracción MD de al menos dos veces mayor que el módulo secante al 2 por ciento de tracción MD de una capa de tipo piel.

30 En otra realización, la al menos una capa interna tiene un módulo secante al 2 por ciento de tracción MD de al menos cinco veces menor que el módulo secante al 2 por ciento de tracción MD de una capa de tipo piel.

En otra realización, el componente polimérico (a) tiene un módulo secante al 2 por ciento de tracción MD de al menos dos veces mayor que el módulo secante al 2 por ciento de tracción MD de una capa de tipo piel.

En otra realización, el componente polimérico (a) tiene un módulo secante al 2 por ciento de tracción MD de al menos cinco veces menor que el módulo secante al 2 por ciento de tracción MD de una capa de tipo piel.

35 En una realización, la al menos una capa interna tiene un índice de fluidez en masa fundida, I₂ (190°C/2,16 kg) menor que, o igual a, 2 g/10 min.

En otra realización, la al menos una capa interna tiene un índice de fluidez en masa fundida, I₂ (230°C/2,16 kg) menor que, o igual a, 5 g/10 min.

40 En otra realización, el al menos un componente polimérico de la capa interna tiene un índice de fluidez en masa fundida, I₂ (190°C/2,16 kg) menor que, o igual a, 2 g/10 min. En una realización más, el al menos un componente polimérico es el componente polimérico (a).

En otra realización, el al menos un componente polimérico de la capa interna tiene un índice de fluidez en masa fundida, I₂ (230°C/2,16 kg) menor que, o igual a, 5 g/10 min. En una realización más, el al menos un componente polimérico es el componente polimérico (a).

45 En una realización, el espesor de dicha capa interna es menor que el espesor de una capa de tipo piel, y preferiblemente menor que el espesor de cada capa de tipo piel.

En una realización, cada una de las capas de tipo piel es adyacente a una superficie respectiva de la capa interna.

En una realización, la al menos una capa interna tiene un espesor de 10 a 15 por ciento del espesor total de la película.

50 En una realización, el espesor total de la película es menor que, o igual a, 50 µm (micrómetros).

En otra realización, la película consiste en tres capas.

En otra realización, la película consiste en cinco capas.

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

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

10 En otra realización, la al menos una capa interna se forma a partir de una composición que comprende un homopolímero de propileno, un interpolímero de propileno/ α -olefina, un interpolímero de propileno/etileno, un interpolímero de etileno/ α -olefina, una mezcla que comprende un homopolímero de propileno, una mezcla que comprende un interpolímero de propileno/ α -olefina, una mezcla que comprende un interpolímero de propileno/etileno, o una mezcla que comprende un interpolímero de etileno/ α -olefina.

15 En otra realización, la capa interna se forma a partir de una composición que comprende un interpolímero de etileno/ α -olefina o una mezcla que comprende un interpolímero de etileno/ α -olefina. En una realización más, el interpolímero de etileno/ α -olefina es un interpolímero formado a partir de monómeros seleccionados de etileno y 1-octeno, etileno y 1-buteno, etileno y 1-hexeno, etileno y 1-penteno, etileno y 1-hepteno, etileno y propileno, etileno y 4-metilpenteno-1, o mezclas de los mismos, y preferiblemente etileno y 1-buteno, etileno y 1-hexeno o etileno y 1-octeno. En una realización más, el interpolímero de etileno/ α -olefina tiene un índice de fluidez en masa fundida (I_2) de 0,2 g/10 min a 2 g/10 min. En otra, el interpolímero de etileno/ α -olefina tiene una densidad de 0,850 a 0,920 gramos/cm³.

20 En otra realización, la capa interna se forma a partir de una composición que comprende un homopolímero de propileno, un interpolímero de propileno/ α -olefina, un interpolímero de propileno/etileno, una mezcla que comprende un homopolímero de propileno, una mezcla que comprende un interpolímero de propileno/ α -olefina, o una mezcla que comprende un interpolímero de propileno/etileno. En una realización adicional, la capa interna se forma a partir de un interpolímero de propileno/etileno o una mezcla que comprende un interpolímero de propileno/etileno. En una
25 realización adicional, el interpolímero de propileno/etileno tiene un índice de fluidez en masa fundida (I_2) de 0,01 g/10 min a 5 g/10 min. En otra realización, el interpolímero de propileno/etileno tiene una densidad de 0,840 g/cm³ a 0,920 g/cm³.

En una realización, la película de la invención es una película soplada.

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

La invención también proporciona un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de una película de la invención como se describe en la presente memoria. Un artículo de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

35 La invención también proporciona un envase que comprende al menos un componente formado a partir de una película de la invención como se describe en la presente memoria. Un envase de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

La invención también proporciona un método para formar una película multicapa, comprendiendo dicho método:

a) seleccionar un polímero o mezcla de polímeros adecuados para cada capa;

40 b) formar una película multicapa a partir de polímeros o mezclas, en donde la película multicapa comprende al menos tres capas; y

en donde al menos una capa es una capa interna con un espesor de 20 por ciento o menos del espesor total de la película, en donde dicha capa interna, o un componente polimérico (a) usado para formar dicha capa interna, tiene una de las siguientes propiedades:

45 A) un módulo secante al 2 por ciento de tracción MD al menos dos veces mayor que el módulo secante al 2 por ciento de tracción MD de una capa de tipo piel, o

B) un módulo secante al 2 por ciento de tracción MD al menos cinco veces menor que el módulo secante al 2 por ciento de tracción MD de una capa de tipo piel; y

50 en donde el módulo secante al 2 por ciento de tracción MD de la capa interna, o del componente polimérico (a) usado para formar la capa interna, se mide en la película monocapa formada a partir de la composición de dicha capa interna, o del componente polimérico (a) usado para formar dicha capa interna, y de acuerdo con ISO 527-3-95; y

en donde el módulo secante al 2 por ciento de tracción MD de la capa de tipo piel se mide en una película monocapa formada a partir de la composición de dicha capa de tipo piel, y de acuerdo con ISO 527-3-95; y

en donde la capa interna, o al menos un componente polimérico de la capa interna, tiene una de las siguientes propiedades:

- 5 C) un índice de fluidez en masa fundida, I2 (190°C/2,16 kg) menor que, o igual a, 2 g/10 min, o
D) un caudal de masa fundida, MFR (230°C/2,16 kg) menor que, o igual a, 5 g/10 min.

En una realización, el al menos un componente polimérico que tiene la propiedad C) o D) es el componente polimérico (a).

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

- 10 Un método de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

II. Materiales para capas internas y externas

- Las capas internas y de tipo piel se pueden preparar a partir de una variedad de polímeros termoplásticos. Los polímeros representativos incluyen las resinas naturales o sintéticas, tales como, pero no limitadas a, copolímeros de bloque de estireno; cauchos, poliolefinas, tales como polietileno, polipropileno y polibuteno; copolímeros de etileno/acetato de vinilo (EVA); copolímeros de etileno ácido acrílico (EAA); copolímeros de etileno acrilato (EMA, EEA, EBA); polibutileno; polibutadieno; náilon; policarbonatos; poliésteres; óxido de polietileno; óxido de polipropileno; interpolímeros de etileno-propileno, tales como caucho de etileno-propileno y cauchos de monómero etileno-propileno-dieno; polietileno clorado; vulcanatos termoplásticos; polímeros de etileno etilacrilato (EEA); interpolímeros de etileno estireno (ESI); poliuretanos; así como poliolefinas funcionalmente modificadas, tales como polímeros de olefina modificados por injerto con silano o polímeros de olefina modificados por injerto con anhídrido maleico; y combinaciones de dos o más de estos polímeros. Preferiblemente, la película comprende al menos un polímero basado en etileno y/o al menos un polímero basado en propileno.

A. Polímeros basados en etileno para usar en capas internas y externas

- 25 Los polímeros basados en etileno para usar en las capas internas y de tipo piel incluyen homopolímeros o interpolímeros de etileno como el único componente polimérico, o como el principal (> 50 por ciento en peso basado en el peso sumado de polímeros) componente polimérico. Dichos polímeros incluyen polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de ultra baja densidad (ULDPE), polietileno de muy baja densidad (VLDPE), polímeros de etileno lineales homogéneamente ramificados, polímeros de etileno sustancialmente lineales homogéneamente ramificados, y polímeros de etileno lineales heterogéneamente ramificados. La cantidad de uno o más de estos polímeros, si los hay, en una composición de película, variará dependiendo de las propiedades deseadas, de los otros componentes, y del tipo de polietileno o polietilenos.

- 35 Los comonómeros adecuados útiles para polimerizar con etileno incluyen, pero no se limitan a, monómeros etilénicamente insaturados, dienos o polienos conjugados o no conjugados. Los ejemplos de dichos comonómeros incluyen las α -olefinas C_3 - C_{20} , tales como propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno. Los comonómeros preferidos incluyen propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno, y más preferiblemente propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, el último de los cuales es especialmente preferido. Otros monómeros adecuados incluyen estireno, estirenos sustituidos con halo-o-alquilo, tetrafluoroetilenos, vinilbenzociclobutanos, butadienos, isoprenos, pentadienos, hexadienos, octadienos y cicloalquenos, por ejemplo, ciclopenteno, ciclohexeno y cicloocteno. Típicamente, el etileno se copolimeriza con una α -olefina C_3 - C_{20} . Los comonómeros preferidos incluyen α -olefinas C_3 - C_8 , y preferiblemente propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, y 1-octeno, y más preferiblemente propileno, 1-buteno, 1-hexeno, y 1-octeno.

- 45 El término "homogéneo" y la expresión "homogéneamente ramificado" se usan en referencia a interpolímeros de etileno/ α -olefina, en el que el comonómero de α -olefina está distribuido al azar dentro de una molécula de polímero dada, y sustancialmente todas las moléculas de polímero tienen la misma relación de comonómero a etileno.

- Los interpolímeros de etileno homogéneamente ramificados que se pueden usar en la práctica de esta invención incluyen interpolímeros de etileno lineales homogéneamente ramificados, e interpolímeros de etileno sustancialmente lineales homogéneamente ramificados. En una realización, la capa interna de la película se forma a partir de una composición que comprende un interpolímero de etileno lineal homogéneamente ramificado, o un interpolímero de etileno sustancialmente lineal homogéneamente ramificado.

Incluidos entre los interpolímeros de etileno lineales homogéneamente ramificados están los polímeros de etileno, que carecen de ramificaciones de cadena larga, (o cantidades medibles de ramificaciones de cadena larga), pero

5 tienen ramificaciones de cadena corta, derivadas del comonomero polimerizado en el interpolimero, y que están distribuidas de manera homogénea, tanto dentro de la misma cadena del polimero, y entre las diferentes cadenas del polimero. Es decir, los interpolimeros de etileno lineales homogéneamente ramificados carecen de ramificaciones de cadena larga (o cantidades medibles de ramificaciones de cadena larga), tal como es el caso de los polimeros de polietileno lineales de baja densidad o polimeros de polietileno lineales de alta densidad, y se preparan usando procedimientos de polimerización de ramificaciones uniformes, como ha descrito, por ejemplo, Elston en la patente de EE.UU. 3.645.992. Ejemplos comerciales de interpolimeros de etileno/ α -olefina lineales homogéneamente ramificados incluyen los polimeros TAFMER suministrados por Mitsui Chemical Company, y los polimeros EXACT y EXCEEDE suministrados por ExxonMobil Chemical Company.

10 Los interpolimeros de etileno sustancialmente lineales homogéneamente ramificados se describen en las patentes de EE.UU. n^{os} 5.272.236; 5.278.272; 5.703.187; 6.054.544; 6.335.410, y 6.723.810. Algunas de estas referencias también describen métodos para preparar estos polimeros.

15 Además, los interpolimeros de etileno sustancialmente lineales son polimeros de etileno homogéneamente ramificados que tienen ramificaciones de cadena larga. Las ramificaciones de cadena larga tienen la misma distribución de comonomeros que la cadena principal del polimero, y pueden tener aproximadamente la misma longitud que la longitud de la cadena principal del polimero. La longitud de átomos de carbono de una ramificación de cadena larga es más larga que la longitud de átomos de carbono de una ramificación de cadena corta, formada a partir de la incorporación de un comonomero en la cadena principal del polimero. Las ramificaciones de cadena larga se pueden determinar mediante el uso de espectroscopia de resonancia magnética nuclear de ¹³C (NMR, por sus siglas en inglés), y se pueden cuantificar usando el método de Randall (*Rev. Macromol. Chem. Phys.*, C29 (2 y 3), 1989, páginas 285-297)

20 Por regla general, "sustancialmente lineal" significa que el polimero en masa se sustituye, de media, por 0,01 ramificaciones de cadena larga por 1.000 átomos de carbono totales (incluyendo tanto átomos de carbono de cadena principal como de ramificaciones) a 3 ramificaciones de cadena larga por 1.000 átomos de carbono totales. Los polimeros preferidos se sustituyen por 0,01 ramificaciones de cadena larga por 1.000 átomos de carbono totales, a 1 ramificación de cadena larga por 1.000 átomos de carbono totales, más preferiblemente de 0,05 ramificaciones de cadena larga por 1.000 átomos de carbono totales a 1 ramificación de cadena larga por 1.000 átomos de carbono totales, y especialmente de 0,3 ramificaciones de cadena larga por 1.000 átomos de carbono totales a 1 ramificación de cadena larga por 1.000 átomos de carbono totales.

25 Los ejemplos comerciales de interpolimeros sustancialmente lineales incluyen los polimeros ENGAGE™ (disponibles de The Dow Chemical Company), y los polimeros AFFINITY™ (disponibles de The Dow Chemical Company).

30 Los interpolimeros de etileno sustancialmente lineales forman una clase única de polimeros de etileno homogéneamente ramificados. Éstos difieren sustancialmente de la clase bien conocida de interpolimeros de etileno lineales homogéneamente ramificados convencionales, descritos por Elston en la patente de EE.UU. 3.645.992, y, además, éstos no están en la misma clase que los polimeros de etileno lineales "polimerizados por catalizador Ziegler-Natta" heterogéneos convencionales (por ejemplo, polietileno de ultra baja densidad (ULDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) o polietileno de alta densidad (HDPE), producidos, por ejemplo, usando la técnica descrita por Anderson et al. en la patente de EE.UU. 4.076.698); ni son de la misma clase que los polietilenos altamente ramificados, iniciados por radicales libres, de alta presión, tales como, por ejemplo, polietileno de baja densidad (LDPE), copolimeros de etileno y ácido acrílico (EAA, por sus siglas en inglés) y copolimeros de etileno y acetato de vinilo (EVA).

35 Los interpolimeros de etileno homogéneamente ramificados o sustancialmente lineales se caracterizan por tener una distribución de peso molecular estrecha (M_w/M_n). Para los polimeros de etileno lineales o sustancialmente lineales, la distribución de peso molecular, M_w/M_n , es por ejemplo, menor que, o igual a 5, preferiblemente menor que, o igual a, 4, y más preferiblemente de 1,5 a 4, y aún más preferiblemente de 1,5 a 3, y lo más preferiblemente de 2,5 a 3,5. Todos los valores y subintervalos individuales de 1 a 5, o de 1,05 a 5, se incluyen y describen en la presente memoria.

40 La distribución de ramificaciones de comonomero para los interpolimeros de etileno lineales homogéneos y sustancialmente lineales se caracterizan por su índice de distribución de ramificaciones de cadena larga (SCBDI por sus siglas en inglés) o índice de ramificaciones de distribución de composición (CDBI, por sus siglas en inglés), y se define como el porcentaje en peso de las moléculas de polimero que tienen un contenido de comonomero dentro del 50 por ciento de la mediana del contenido total en moles de comonomero. El CDBI de un polimero se calcula a partir de los resultados obtenidos por métodos conocidos en la técnica, tales como, por ejemplo, fraccionamiento por elución con aumento de temperatura (abreviado en la presente memoria como "TREF" por sus siglas en inglés), como han descrito, por ejemplo, Wild et al., en *Journal of Polymer Science, Poly. Phys. Ed.*, Vol. 20, página 441 (1982), o en los documentos de patente U.S.-A-4.798.081 y 5.008.204. El SCBDI o CDBI para los interpolimeros lineales homogéneamente ramificados y los interpolimeros sustancialmente lineales homogéneamente ramificados, útiles en las composiciones de la presente invención, es preferiblemente mayor que 50 por ciento, especialmente mayor que 70 por ciento, más preferiblemente mayor que 90 por ciento.

Los interpolímeros de etileno lineales heterogéneamente ramificados también se pueden usar en la presente invención. Los interpolímeros de etileno lineales heterogéneos incluyen interpolímeros de etileno y una o más α -olefinas C_3 a C_8 . Los homopolímeros de etileno también se pueden preparar usando los mismos catalizadores que se usan para preparar los sistemas heterogéneos, tales como catalizadores Ziegler-Natta. Tanto la distribución de peso molecular como la distribución de ramificaciones de cadena corta, producidas a partir de la copolimerización de α -olefina, son relativamente anchas en comparación con los polímeros de etileno lineales homogéneos. Los polímeros de etileno lineales heterogéneos se pueden preparar mediante procedimientos en disolución, lechada, o fase gaseosa usando un catalizador Ziegler-Natta, y son bien conocidos por los expertos en la técnica. Por ejemplo, véase la patente de EE.UU. n° 4.339.507.

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

Los polímeros basados en etileno pueden tener una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

15 **B. Polímeros basados en propileno para usar en las capas internas y de tipo piel**

Los polímeros basados en propileno adecuados para usar en las capas internas o de tipo piel incluyen homopolímeros de propileno, interpolímeros de propileno, así como copolímeros de reactor de polipropileno (RCP, por sus siglas en inglés), que pueden contener de 1 a 20 por ciento en peso de etileno o un comonomero de α -olefina de 4 a 20 átomos de carbono. El homopolímero de polipropileno puede ser polipropileno isotáctico, sindiotáctico o atáctico. El interpolímero de propileno puede ser un copolímero aleatorio o de bloque, o un terpolímero basado en propileno.

El polímero basado en propileno es preferiblemente un polímero semicristalino. Un polímero basado en propileno cristalino tiene típicamente al menos 90 por ciento en moles de sus unidades de repetición derivadas de propileno, preferiblemente al menos 97 por ciento, más preferiblemente al menos 99 por ciento.

Los comonomeros adecuados para polimerizar con propileno incluyen etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-unideceno, 1-dodeceno, así como 4-metil-1-penteno, 4-metil-1-hexeno, 5-metil-1-hexeno, vinilciclohexano, y estireno. Los comonomeros preferidos incluyen etileno, 1-buteno, 1-hexeno, y 1-octeno, y más preferiblemente etileno.

Opcionalmente, el polímero basado en propileno comprende unidades monoméricas derivadas de monómeros que tienen al menos dos dobles enlaces que son preferiblemente dienos o trienos. Los comonomeros de dieno y trieno adecuados incluyen 7-metil-1,6-octadieno; 3,7-dimetil-1,6-octadieno; 5,7-dimetil-1,6-octadieno; 3,7,11-trimetil-1,6,10-octatrieno; 6-metil-1,5-heptadieno; 1,3-butadieno; 1,6-heptadieno; 1,7-octadieno; 1,8-nonadieno; 1,9-decadieno; 1,10-undecadieno; norborneno; tetraciclododeceno; o mezclas de los mismos; y preferiblemente butadieno; hexadienos; y octadienos; y lo más preferiblemente 1,4-hexadieno; 1,9-decadieno; 4-metil-1,4-hexadieno; 5-metil-1,4-hexadieno; dicitropentadieno; y 5-etiliden-2-norborneno (ENB).

Los comonomeros insaturados adicionales incluyen 1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, norbornadieno, y dicitropentadieno; compuestos aromáticos de vinilo C_{8-40} , que incluyen estireno, *o*-, *m*-, y *p*-metilestireno, divinilbenceno, vinilbifenilo, vinilnaftaleno; y compuestos aromáticos de vinilo C_{8-40} sustituidos con halógeno, tales como cloroestireno y fluoroestireno.

Los copolímeros de propileno adecuados incluyen propileno/etileno, propileno/1-buteno, propileno/1-hexeno, propileno/4-metil-1-penteno, propileno/1-octeno, propileno/etileno/1-buteno, propileno/etileno/ENB, propileno/etileno/1-hexeno, propileno/etileno/1-octeno, propileno/estireno, y propileno/etileno/estireno.

Los polímeros basados en propileno adecuados se forman por medios dentro de la experiencia en la técnica, por ejemplo, usando catalizadores de sitio único (metalloceno o de geometría restringida) o catalizadores Ziegler Natta. El propileno y los comonomeros opcionales, tales como etileno o monómeros de alfa-olefina se polimerizan en condiciones dentro de la experiencia de la técnica, por ejemplo, como han descrito Galli, et al., *Angew in Macromol. Chem.*, Vol. 120, 73 (1984), o E.P. Moore, et al., en *Polypropylene Handbook*, Hanser Publishers, New York, 1996, particularmente páginas 11-98. Los polímeros de polipropileno incluyen el polipropileno homopolímero KF 6100 de Shell; el copolímero de polipropileno KS 4005 de Solvay; el terpolímero de polipropileno KS 300 de Solvay; y las resinas de polipropileno INSPIRE™ disponibles de The Dow Chemical Company.

El polímero basado en propileno usado en la presente invención puede ser de cualquier distribución de peso molecular (MWD). Los polímeros basados en propileno de MWD ancha o estrecha se forman por medios dentro de la experiencia en la técnica. Los polímeros basados en propileno que tienen una MWD estrecha se pueden proporcionar de manera ventajosa mediante viscorreducción o produciendo calidades de reactor (no viscorreducidas) usando catálisis de sitio único, o mediante ambos métodos.

El polímero basado en propileno puede ser de calidad de reactor, viscorreducido, ramificado o acoplado para proporcionar mayores velocidades de nucleación y cristalización. El término "acoplado" se usa en la presente memoria para referirse a polímeros basados en propileno que son de reología modificada, de tal modo que presentan un cambio en la resistencia del polímero fundido para que fluya durante la extrusión (por ejemplo, en la extrusora inmediatamente antes de la boquilla anular). Mientras que "viscorreducido" es en la dirección de escisión de cadena, "acoplado" es en la dirección de reticulación o interconexión. Como un ejemplo de acoplamiento, se añade un agente de acoplamiento (por ejemplo, un compuesto azida) a un polímero de polipropileno de caudal de masa fundida relativamente alto, de tal modo que después de la extrusión, la composición de polímero de polipropileno resultante alcance un caudal de masa fundida sustancialmente menor que el caudal de masa fundida inicial. Preferiblemente, para el polipropileno acoplado o ramificado, la relación de MFR posterior a MFR inicial es menor que, o igual a, 0,7:1, más preferiblemente menor que, o igual a, 0,2:1.

Los polímeros basados en propileno ramificados adecuados para usar en la presente invención están comercialmente disponibles, por ejemplo, de Montell North America, bajo las designaciones comerciales Profax PF-611 y PF-814. De manera alternativa, los polímeros basados en propileno ramificados o acoplados adecuados se pueden preparar por medios, dentro de la experiencia de la técnica, tal como por tratamiento de peróxido o de haz de electrones, por ejemplo, como han descrito DeNicola et al. en la patente de EE.UU. n° 5.414.027 (el uso de radiación de alta energía (ionizante) en una atmósfera de oxígeno reducido); la patente europea EP 0 190 889 de Himont (irradiación por haz de electrones de polipropileno isotáctico a menores temperaturas); la patente de EE.UU. n° 5.464.907 (Akzo Nobel NV); la patente europea EP 0 754 711 Solvay (tratamiento de peróxido); y la solicitud de patente de EE.UU. n° 09/133,576, presentada el 13 de agosto de 1998 (agentes de acoplamiento de azida).

Los polímeros de propileno/ α -olefina adecuados, que contienen al menos 50 por ciento en moles de propileno polimerizado, se sitúan dentro del alcance de la invención. Los polímeros basados en polipropileno adecuados incluyen polímeros VERSIFY™ (The Dow Chemical Company) y polímeros VISTAMAXX™ (ExxonMobil Chemical Co.), polímeros LICOCENE™ (Clariant), polímeros EASTOFLEX™ (Eastman Chemical Co.), polímeros REXTAC™ (Hunstman), y polímeros VESTOPLAST™ (Degussa). Otros polímeros adecuados incluyen interpolímeros y copolímeros de bloque de propileno- α -olefinas, y otros interpolímeros y copolímeros de bloque basados en propileno conocidos en la técnica.

Los comonómeros preferidos incluyen, pero no se limitan a, etileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno, dienos no conjugados, polienos, butadienos, isoprenos, pentadienos, hexadienos (por ejemplo, 1,4-hexadieno), octadienos, estireno, estireno sustituido con halo, estireno sustituido con alquilo, tetrafluoroetilenos, vinilbenzociclobuteno, nafténicos, cicloalquenos (por ejemplo, ciclopenteno, ciclohexeno, cicloocteno), y mezclas de los mismos. Típicamente y preferiblemente, el comonómero es una α -olefina C₂ o una α -olefina C₄-C₂₀. Los comonómeros preferidos incluyen etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno, y más preferiblemente incluyen etileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

En una realización, el polímero basado en propileno es un interpolímero de propileno/ α -olefina o un interpolímero de propileno/etileno, en la que cada uno tiene una distribución de peso molecular menor que, o igual a, 5, y preferiblemente menor que, o igual a, 4, y más preferiblemente menor que, o igual a, 3. Más preferiblemente, el interpolímero de propileno/ α -olefina tiene una distribución de peso molecular de 1 a 5, o de 1,05 a 5, y más preferiblemente de 1 a 4, o de 1,05 a 4 y más preferiblemente de 1 a 3, o de 1,05 a 3. En otra realización, la distribución de peso molecular es menor que aproximadamente 3,5, preferiblemente menor que aproximadamente 3,0, más preferiblemente menor que aproximadamente 2,8, más preferiblemente menor que aproximadamente 2,5, y lo más preferiblemente menor que aproximadamente 2,3. Todos los valores y subintervalos individuales de 1 a 5, o de 1,05 a 5, se incluyen y describen en la presente memoria.

En otra realización, los polímeros basados en propileno comprenden unidades derivadas de propileno en una cantidad de al menos 60, preferiblemente de al menos 80 y más preferiblemente de al menos 85, por ciento en peso del polímero. La cantidad típica de unidades derivadas de etileno en copolímeros de propileno/etileno es de al menos 0,1, preferiblemente de al menos 1 y más preferiblemente de al menos 5 por ciento en peso, y la cantidad máxima de unidades derivadas de etileno presentes en estos copolímeros es típicamente que no exceda 35, preferiblemente que no exceda 30 y más preferiblemente que no exceda 20, por ciento en peso del interpolímero. La cantidad de unidades derivadas del o de los comonómeros insaturados, si están presentes, es típicamente de al menos

0,01, preferiblemente de al menos 1, y más preferiblemente de al menos 5, por ciento, y la cantidad máxima típica de unidades derivadas del o de los comonómeros insaturados por regla general no excede 35, preferiblemente no excede 30 y más preferiblemente no excede 20, por ciento en peso del interpolímero. El total combinado de unidades derivadas de etileno y cualquier comonómero insaturado típicamente no excede 40, preferiblemente no excede 30 y más preferiblemente no excede 20, por ciento en peso del copolímero.

En otra realización, el interpolímero basado en propileno comprende propileno o uno o más comonómeros insaturados (distintos a etileno), y típicamente comprenden unidades derivadas de propileno en una cantidad de al menos 60, preferiblemente de al menos 70 y más preferiblemente de al menos 80, por ciento en peso del copolímero. El uno o más comonómeros insaturados del copolímero comprenden al menos 0,1, preferiblemente al

menos 1 y más preferiblemente al menos 3, por ciento en peso, y la cantidad típica máxima de comonomero insaturado no excede 40, y preferiblemente no excede 30, por ciento en peso del copolímero.

5 En una realización, ciertos polímeros basados en propileno, y especialmente ciertos interpolímeros de propileno/etileno, se pueden preparar usando un catalizador de centro metálico con ligando heteroarilo en combinación con uno o más activadores, por ejemplo, un alumoxano. En ciertas realizaciones, el metal es uno o más de hafnio y circonio. Más específicamente, en ciertas realizaciones del catalizador, se ha descubierto que es preferible usar un metal hafnio en comparación con un metal circonio para catalizadores con ligando heteroarilo. Los catalizadores en ciertas realizaciones son composiciones que comprenden el ligando y precursor de metal, y, opcionalmente, pueden incluir adicionalmente un activador, combinación de activadores o paquete activador.

10 Los catalizadores usados para producir los polímeros basados en propileno incluyen adicionalmente catalizadores que comprenden complejos ligando-hafnio auxiliares, complejos ligando-circonio auxiliares y opcionalmente activadores, que catalizan reacciones de polimerización y copolimerización, particularmente con monómeros que son olefinas, diolefinas u otros compuestos insaturados. Se pueden usar composiciones de complejos de circonio, complejos de hafnio. Los complejos de metal-ligando pueden estar en un estado neutro o cargado. La relación de ligando a metal también puede variar, dependiendo la relación exacta de la naturaleza del ligando y el complejo metal-ligando. El complejo o complejos de metal-ligando pueden adoptar diferentes formas, por ejemplo, pueden ser monoméricos, diméricos, o de un orden aún mayor. Las estructuras de catalizadores y ligandos asociados adecuados se describen en la patente de EE.UU. 6.919.407, columna 16, línea 6 a columna 41, línea 23.

20 En una realización más, el polímero basado en propileno comprende al menos 50 por ciento en peso, preferiblemente más de 50 por ciento en peso de propileno (basado en el peso total de monómeros polimerizables) y al menos 5 por ciento en peso de etileno (basado en el peso total de monómero polimerizable), y tiene picos de ¹³C NMR, que corresponden a un regio-error, a aproximadamente 14,6 y 15,7 ppm, y los picos son de aproximadamente igual intensidad, por ejemplo, véase la patente de EE.UU. 6.919.407, columna 12, línea 64 a columna 15, línea 51.

25 Los polímeros basados en propileno se pueden preparar por cualquier procedimiento de polimerización conveniente. En una realización, los reactivos de procedimiento, es decir, (i) propileno, (ii) etileno y/o uno o más comonomeros insaturados, (iii) catalizador, y, (iv) opcionalmente, disolvente y/o un regulador de peso molecular (por ejemplo, hidrógeno), se alimentan a un recipiente de reacción único de cualquier diseño adecuado, por ejemplo, depósito agitado, bucle, o lecho fluidizado. Los reactivos de procedimiento se ponen en contacto dentro del recipiente de reacción en condiciones apropiadas (por ejemplo, disolución, lechada, fase gaseosa, suspensión, alta presión) para formar el polímero deseado, y después el producto del reactor se recupera para procesamiento post-reacción. Todo el producto del reactor se puede recuperar de una sola vez (como en el caso de un reactor de una sola pasada o por lotes), o se puede recuperar en forma de corriente de descarga, que forma sólo una parte, típicamente un parte menor, de la masa de reacción (como en el caso del reactor de proceso continuo, en el que una corriente de producto se descarga del reactor, a la misma velocidad a la que se añaden los reactivos para mantener la polimerización en condiciones de estado estacionario). "Masa de reacción" significa los contenidos dentro de un reactor, típicamente durante, o posteriormente a, la polimerización. La masa de reacción incluye reactantes, disolventes (si los hay), catalizador, y productos y subproductos. El disolvente y monómeros sin reaccionar se pueden reciclar de vuelta al recipiente de reacción. Las condiciones de polimerización adecuadas se describen en la patente de EE.UU. 6.919.407, columna 41, línea 23 a columna 45, línea 43.

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

C. Aditivos

45 Se pueden añadir estabilizantes y antioxidantes a una formulación de resina para proteger la resina de la degradación, causada por reacciones con oxígeno, las cuales son inducidas por cosas tales como calor, luz o catalizador residual de las materias primas. Los antioxidantes están comercialmente disponibles de Ciba-Geigy, situada en Hawthorn, N.Y., e incluyen Irganox® 565, 1010 y 1076 que son antioxidantes fenólicos impedidos. Estos son antioxidantes primarios, que actúan como captadores de radicales libres, y se pueden usar solos o en combinación con otros antioxidantes, tales como antioxidantes de fosfito, como Irgafos® 168, disponible de Ciba-Geigy. Los antioxidantes de fosfito se consideran antioxidantes secundarios, no se usan generalmente solos, y se usan principalmente como descomponedores de peróxido. Otros antioxidantes incluyen, pero no se limitan a, Cyanox® LTDP, disponible de Cytec Industries en Stamford, Conn., y Ethanox® 1330, disponible de Albemarle Corp. en Baton Rouge, Louisiana. Muchos otros antioxidantes están disponibles para usar solos, o en combinación con otros de dichos antioxidantes. Otros aditivos de resina incluyen, pero no se limitan a, absorbedores de luz ultravioleta, agentes antiestáticos, pigmentos, tintes, agentes nucleantes, cargas, agentes de deslizamiento, retardantes de llamas, plastificantes, auxiliares de procesamiento, lubricantes, estabilizantes, inhibidores de humo, agentes de control de viscosidad y agentes antibloqueo.

Una composición usada para formar una capa de película puede comprender uno o más aditivos como se describió anteriormente.

5 En una realización, una composición de película comprende al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en antioxidantes, absorbedores de luz ultravioleta, agentes antiestáticos, pigmentos, tintes, agentes nucleantes, cargas, agentes de deslizamiento, retardantes de llamas, plastificantes, auxiliares de procesamiento, lubricantes, estabilizantes, inhibidores de humo, agentes de control de viscosidad y agentes antibloqueo y combinaciones de los mismos.

En una realización, una composición de película comprende al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en antioxidantes, absorbedores de luz ultravioleta, agentes antiestáticos, pigmentos, tintes, agentes nucleantes, cargas, agentes de deslizamiento, retardantes de llamas, plastificantes, auxiliares de procesamiento, agentes antibloqueo y combinaciones de los mismos.

10 III. Películas multicapas

A. Capa de tipo piel (externa)

15 Los polímeros adecuados para usar en la capa de tipo piel incluyen homopolímeros basados en etileno e interpolímeros basados en etileno y homopolímeros basados en propileno e interpolímeros basados en propileno. Los ejemplos de dichos polímeros incluyen, pero no se limitan a, polímeros basados en etileno, tales como, DOWLEX™ y ELITE™, polímeros basados en propileno, tales como, INSPIRE™ (todos de The DOW Chemical Company). Cada capa de tipo piel puede contener un polímero, o dos o más polímeros, tal como una mezcla de polímeros, como ULDPE y LLDPE, dos LLDPE diferentes, o HDPE y ULDPE.

20 Las propiedades específicas de una capa de tipo piel dependerán del polímero o de la mezcla de polímeros usada. Las propiedades proporcionadas más adelante son representativas de resinas de poliolefina y otras resinas poliméricas que se sitúan dentro de las propiedades indicadas. Las propiedades proporcionadas más adelante no pretenden limitar el alcance de esta invención, en términos del intervalo de poliolefinas y otros polímeros y mezclas adecuadas para usar en la invención.

25 En una realización, el polímero usado en la capa de tipo piel, como un único componente o como un componente de mezcla, se caracterizará típicamente por un índice de fluidez en masa fundida (I_2), a 190°C, y carga de 2,16 kg (ASTM D-1238), mayor que, o igual a, 0,1 g/10 min, preferiblemente mayor que, o igual a, 0,4 g/10 min, y más preferiblemente mayor que, o igual a, 0,7 g/10 min. En otra realización, el polímero usado en la capa de tipo piel, como un único componente o como un componente de mezcla, se caracterizará típicamente por un índice de fluidez en masa fundida (I_2), a 190°C y carga de 2,16 kg (ASTM D-1238), menor que, o igual a, 10 g/10 min, preferiblemente menor que, o igual a, 3 g/10 min, y más preferiblemente menor que, o igual a, 2 g/10 min. En una realización más, el polímero usado en la capa de tipo piel, como un único componente o como un componente de mezcla, es un interpolímero de etileno/ α -olefina, y en una realización adicional, la α -olefina se selecciona de propileno, 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno.

35 En otra realización, el polímero usado en la capa de tipo piel, como un único componente o como un componente de mezcla, se caracterizará típicamente por un índice de fluidez en masa fundida (I_2), a 190°C, y carga de 2,16 kg (ASTM D-1238), de 0,01 a 40 g/10 min, preferiblemente de 0,1 a 20 g/10 min, más preferiblemente de 0,2 a 10 g/10 min, y aún más preferiblemente de 0,5 a 5 g/10 min. Todos los valores y subintervalos individuales de 0,01 a 40 g/10 min se incluyen y describen en la presente memoria. En una realización más, el polímero usado en la capa de tipo piel, como un único componente o como un componente de mezcla, es un interpolímero de etileno/ α -olefina, y en una realización adicional, la α -olefina se selecciona de propileno, 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno.

40 En otra realización, el polímero usado en la capa de tipo piel, como un único componente o como un componente de mezcla, se caracterizará típicamente por un caudal de masa fundida (MFR), a 230°C, y carga de 2,16 kg (ASTM D-1238), mayor que, o igual a, 0,1 g/10 min, preferiblemente mayor que, o igual a, 1 g/10 min, y más preferiblemente mayor que, o igual a, 2 g/10 min. En otra realización, el polímero usado en la capa de tipo piel, como un único componente o como un componente de mezcla, se caracterizará típicamente por un caudal de masa fundida (MFR), a 230°C y carga de 2,16 kg (ASTM D-1238), menor que, o igual a, 20 g/10 min, preferiblemente menor que, o igual a, 10 g/10 min, y más preferiblemente menor que, o igual a, 5 g/10 min. En una realización más, el polímero usado en la capa de tipo piel, como un único componente o como un componente de mezcla, es un polímero basado en propileno, y más preferiblemente un homopolímero de propileno o interpolímero de propileno/etileno. En una realización, el polímero basado en propileno es un homopolímero de propileno. En otra realización, el polímero basado en propileno es un interpolímero de propileno/etileno.

55 En otra realización, el polímero usado en la capa de tipo piel, como un único componente o como un componente de mezcla, se caracterizará típicamente por un caudal de masa fundida, a 230°C, y carga de 2,16 kg (ASTM D-1238), de 0,1 a 50 g/10 min, preferiblemente de 0,2 a 25 g/10 min, más preferiblemente de 0,5 a 15 g/10 min, y aún más preferiblemente de 1 a 10 g/10 min. Todos los valores y subintervalos individuales de 0,1 a 50 g/10 min se incluyen y describen en la presente memoria. En una realización adicional, el polímero usado en la capa de tipo piel, como un único componente o como un componente de mezcla, polímero basado en propileno, y más preferiblemente un homopolímero de propileno o interpolímero de propileno/etileno. En una realización, el polímero basado en propileno

piel, como un único componente o como un componente de mezcla, es un polímero basado en propileno, y más preferiblemente un homopolímero de propileno o interpolímero de propileno/etileno. En una realización, el polímero basado en propileno es un homopolímero de propileno. En otra realización, el polímero basado en propileno es un interpolímero de propileno/etileno.

- 5 El polímero usado en la capa de tipo piel, como un único componente o como un componente de mezcla, estará presente típicamente en una cantidad de 50 por ciento en peso a 100 por ciento en peso, en base al peso total de los componentes de la capa de tipo piel. Todos los valores y subintervalos individuales de 50 por ciento en peso a 100 por ciento en peso se incluyen y describen en la presente memoria. En una realización más, el polímero usado en la capa de tipo piel, como un único componente o como un componente de mezcla, es un interpolímero de etileno/ α -olefina, y en una realización adicional, la α -olefina se selecciona de propileno, 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno. En otra realización, el polímero usado en la capa de tipo piel, como un único componente o como un componente de mezcla, es un polímero basado en propileno, y más preferiblemente un homopolímero de propileno o interpolímero de propileno/etileno. En una realización, el polímero basado en propileno es un homopolímero de propileno. En otra realización, el polímero basado en propileno es un interpolímero de propileno/etileno.
- 10
- 15 El polímero usado en la capa de tipo piel, como un único componente o como un componente de mezcla, puede tener una combinación de dos o más de las propiedades respectivas de las realizaciones anteriores.

B. Capa interna - Núcleo blando

- Los ejemplos de polímeros adecuados para esta capa incluyen, pero no se limitan a, polímeros basados en polietileno, tales como, AFFINITY™ y FLEXOMER™, y polímeros basados en propileno, tales como, polímeros VERSIFY™ (todos de The DOW Chemical Company). Los sistemas de polímeros distintos a los sistemas basados en poliolefina también se pueden usar para la capa interna. La capa interna puede contener un polímero o dos o más polímeros, tal como un mezcla de polímeros.
- 20

- Las propiedades específicas de la capa interna dependerán del polímero o de la mezcla de polímeros usada. Las propiedades proporcionadas más adelante son representativas de resinas de poliolefina y otras resinas poliméricas que se sitúan dentro de las propiedades indicadas. Las propiedades proporcionadas más adelante no pretenden limitar el alcance de esta invención, en términos del intervalo de poliolefinas y otros polímeros y mezclas adecuadas para usar en la invención.
- 25

- En una realización, el polímero usado en la capa interna, como un único componente o como un componente de mezcla, se caracterizará típicamente por un índice de fluidez en masa fundida (I_2), a 190°C, y carga de 2,16 kg (ASTM D-1238), de 0,1 a 20 g/10 min, preferiblemente de 0,2 a 10 g/10 min, más preferiblemente de 0,2 a 5 g/10 min, y aún más preferiblemente de 0,2 a 2 g/10 min. Todos los valores y subintervalos individuales de 0,1 a 20 g/10 min se incluyen y describen en la presente memoria. En una realización más, el polímero usado en la capa interna, como un único componente o como un componente de mezcla, es un interpolímero de etileno/ α -olefina, y en una realización adicional, la α -olefina se selecciona de propileno, 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno.
- 30

- En otra realización, el polímero usado en la capa interna, como un único componente o como un componente de mezcla, se caracterizará típicamente por un caudal de masa fundida, a 230°C, y carga de 2,16 kg (ASTM D-1238), de 0,2 a 50 g/10 min, preferiblemente de 0,5 a 20 g/10 min, más preferiblemente de 1 a 10 g/10 min, y aún más preferiblemente de 1 a 5 g/10 min. Todos los valores y subintervalos individuales de 0,2 a 50 g/10 min se incluyen y describen en la presente memoria. En una realización adicional, el polímero usado en la capa interna, como un único componente o como un componente de mezcla, es un polímero basado en propileno, y más preferiblemente un homopolímero de propileno o interpolímero de propileno/etileno. En una realización, el polímero basado en propileno es un homopolímero de propileno. En otra realización, el polímero basado en propileno es un interpolímero de propileno/etileno.
- 35
- 40

- En otra realización, el polímero usado en la capa interna, como un único componente o como un componente de mezcla, tendrá típicamente una densidad de 0,840 g/cm³ a 0,920 g/cm³, y preferiblemente de 0,850 g/cm³ a 0,910 g/cm³, y más preferiblemente de 0,860 g/cm³ a 0,900 g/cm³. Todos los valores y subintervalos individuales de 0,840 g/cm³ a 0,920 g/cm³ se incluyen y describen en la presente memoria. En una realización más, el polímero usado en la capa interna, como un único componente o como un componente de mezcla, es un interpolímero de etileno/ α -olefina, y en una realización adicional, la α -olefina se selecciona de propileno, 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno. En otra realización, el polímero usado en la capa interna, como un único componente o como un componente de mezcla, es un polímero basado en propileno, y más preferiblemente un homopolímero de propileno o interpolímero de propileno/etileno. En una realización, el polímero basado en propileno es un homopolímero de propileno. En otra realización, el polímero basado en propileno es un interpolímero de propileno/etileno.
- 45
- 50

- En otra realización, el polímero usado en la capa interna, como un único componente o como un componente de mezcla, será por regla general sustancialmente amorfo, y tendrá un porcentaje total de cristalinidad de menos de 50 por ciento, y preferiblemente de menos de 30 por ciento, como se ha medido por DSC. En una realización más, el polímero usado en la capa interna, como un único componente o como un componente de mezcla, es un interpolímero de etileno/ α -olefina, y en una realización adicional, la α -olefina se selecciona de propileno, 1-buteno, 1-
- 55

hexeno o 1-octeno. En otra realización, el polímero usado en la capa interna, como un único componente o como un componente de mezcla, es un polímero basado en propileno, y más preferiblemente un homopolímero de propileno o interpolímero de propileno/etileno. En una realización, el polímero basado en propileno es un homopolímero de propileno. En otra realización, el polímero basado en propileno es un interpolímero de propileno/etileno.

- 5 En otra realización, el polímero usado en la capa interna, como un único componente o como un componente de mezcla, se caracterizará típicamente por un punto de fusión por DSC, o intervalo de fusión, de 30°C a 150°C, preferiblemente de 40°C a 120°C, más preferiblemente de 50°C a 110°C, y aún más preferiblemente de 60°C a 100°C. Todos los valores y subintervalos individuales de 30°C a 150°C se incluyen y describen en la presente memoria. En una realización más, el polímero usado en la capa interna, como un único componente o como un
10 componente de mezcla, es un interpolímero de etileno/ α -olefina, y en una realización adicional, la α -olefina se selecciona de propileno, 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno. En otra realización, el polímero usado en la capa interna, como un único componente o como un componente de mezcla, es un polímero basado en propileno, y más preferiblemente un homopolímero de propileno o interpolímero de propileno/etileno. En una realización, el polímero basado en propileno es un homopolímero de propileno. En otra realización, el polímero basado en propileno es un
15 interpolímero de propileno/etileno.

- En otra realización, el polímero usado en la capa interna, como un único componente o como un componente de mezcla, tendrá típicamente un peso molecular medio en peso (M_w) de 10.000 a 200.000, y todos los valores y subintervalos individuales entremedias se incluyen y describen en la presente memoria. En una realización más, el polímero usado en la capa interna, como un único componente o como un componente de mezcla, es un
20 interpolímero de etileno/ α -olefina, y en una realización adicional, la α -olefina se selecciona de propileno, 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno. En otra realización, el polímero usado en la capa interna, como un único componente o como un componente de mezcla, es un polímero basado en propileno, y más preferiblemente un homopolímero de propileno o interpolímero de propileno/etileno. En una realización, el polímero basado en propileno es un homopolímero de propileno. En otra realización, el polímero basado en propileno es un interpolímero de propileno/etileno.

- 25 En otra realización, el polímero usado en la capa interna, como un único componente o como un componente de mezcla, tendrá típicamente una distribución de peso molecular, M_w/M_n , de 1 a 20, o de 1,05 a 20, preferiblemente de 1 a 10, o de 1,05 a 10, y más preferiblemente de 1 a 5, o de 1,05 a 5, y aún más preferiblemente de 1,5 a 3,5. Todos los valores y subintervalos individuales de 1 a 20, o de 1,05 a 20, se incluyen y describen en la presente memoria. En una realización más, el polímero usado en la capa interna, como un único componente o como un componente
30 de mezcla, es un interpolímero de etileno/ α -olefina, y en una realización adicional, la α -olefina se selecciona de propileno, 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno. En otra realización, el polímero usado en la capa interna, como un único componente o como un componente de mezcla, es un polímero basado en propileno, y más preferiblemente un homopolímero de propileno o interpolímero de propileno/etileno. En una realización, el polímero basado en propileno es un homopolímero de propileno. En otra realización, el polímero basado en propileno es un interpolímero de
35 propileno/etileno.

- El polímero usado en la capa interna, como un único componente o como un componente de mezcla, está presente en una cantidad de 50 por ciento en peso a 100 por ciento en peso, en base al peso total de los componentes de la capa interna. Todos los valores y subintervalos individuales de 50 por ciento en peso a 100 por ciento en peso se incluyen y describen en la presente memoria. En una realización más, el polímero usado en la capa interna, como un
40 único componente o como un componente de mezcla, es un interpolímero de etileno/ α -olefina, y en una realización adicional, la α -olefina se selecciona de propileno, 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno. En otra realización, el polímero usado en la capa interna, como un único componente o como un componente de mezcla, es un polímero basado en propileno, y más preferiblemente un homopolímero de propileno o interpolímero de propileno/etileno. En una realización, el polímero basado en propileno es un homopolímero de propileno. En otra realización, el polímero
45 basado en propileno es un interpolímero de propileno/etileno.

En otra realización, el polímero usado en la capa interna, como un único componente o como un componente de mezcla, tiene un módulo secante al 2 por ciento de tracción MD al menos cinco veces menor, preferiblemente al menos seis veces menor, y más preferiblemente al menos siete veces menor, que el módulo secante al 2 por ciento de tracción MD de una capa externa (piel).

- 50 En otra realización, el polímero usado en la capa interna, como un único componente o como un componente de mezcla, es un interpolímero de etileno/ α -olefina lineal homogéneamente ramificado o un interpolímero de etileno/ α -olefina sustancialmente lineal homogéneamente ramificado, y preferiblemente un interpolímero de etileno/ α -olefina sustancialmente lineal homogéneamente ramificado.

- El polímero usado en la capa interna, como un único componente o como un componente de mezcla, puede tener
55 una combinación de dos o más de las propiedades respectivas de las realizaciones anteriores.

C. Capa interna - Núcleo duro

Los ejemplos de polímeros adecuados para esta capa incluyen, pero no se limitan a, polímeros basados en polietileno de alta densidad y de densidad media, tales como, HDPE y MDPE; homopolímeros de polipropileno e

interpolímeros de propileno. Cada capa interna puede contener un polímero o dos o más polímeros, tal como un mezcla de polímeros.

5 Las propiedades específicas de una capa interna dependerán del polímero o de la mezcla de polímeros usada. Las propiedades proporcionadas más adelante son representativas de las resinas de poliolefina y otras resinas poliméricas que se sitúan dentro de las propiedades indicadas. Las propiedades proporcionadas más adelante no pretenden limitar el alcance de esta invención, en términos del intervalo de poliolefinas, y otros polímeros y mezclas, adecuados para usar en la invención.

10 En una realización, el polímero usado en la capa interna, como un único componente o como un componente de mezcla, se caracterizará típicamente por un índice de fluidez en masa fundida (I_2), a 190°C, y carga de 2,16 kg (ASTM D-1238), de 0,01 a 5 g/10 min, preferiblemente de 0,05 a 4 g/10 min, más preferiblemente de 0,1 a 3 g/10 min, y aún más preferiblemente de 0,1 a 2 g/10 min. Todos los valores y subintervalos individuales de 0,01 a 5 g/10 min se incluyen y describen en la presente memoria. En una realización más, el polímero usado en la capa interna, como un único componente o como un componente de mezcla, es un interpolímero de etileno/ α -olefina, y en una realización adicional, la α -olefina se selecciona de propileno, 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno.

15 En otra realización, el polímero usado en la capa interna, como un único componente o como un componente de mezcla, se caracterizará típicamente por un caudal de masa fundida, a 230°C, y carga de 2,16 kg (ASTM D-1238), de 0,01 a 10 g/10 min, preferiblemente de 0,05 a 8 g/10 min, más preferiblemente de 0,1 a 5 g/10 min, y aún más preferiblemente de 0,5 a 5 g/10 min. Todos los valores y subintervalos individuales de 0,01 a 10 g/10 min se incluyen y describen en la presente memoria. En una realización adicional, el polímero usado en la capa interna, como un
20 único componente o como un componente de mezcla, es un polímero basado en propileno, y más preferiblemente un homopolímero de propileno o interpolímero de propileno/etileno. En una realización, el polímero basado en propileno es un homopolímero de propileno. En otra realización, el polímero basado en propileno es un interpolímero de propileno/etileno.

25 En otra realización, el polímero usado en la capa interna, como un único componente o como un componente de mezcla, tendrá típicamente una densidad mayor que, o igual a, 0,930 g/cm³, preferiblemente mayor que, o igual a, 0,935 g/cm³, y más preferiblemente mayor que, o igual a, 0,940 g/cm³. En otra realización, el polímero usado en la capa interna, como un único componente o como un componente de mezcla, tendrá típicamente una densidad menor que, o igual a, 0,970 g/cm³, preferiblemente menor que, o igual a, 0,960 g/cm³, y más preferiblemente menor que, o igual a, 0,950 g/cm³. En una realización más, el polímero usado en la capa interna, como un único
30 componente o como un componente de mezcla, es un interpolímero de etileno/ α -olefina, y en una realización adicional, la α -olefina se selecciona de propileno, 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno.

35 En otra realización, el polímero usado en la capa interna, como un único componente o como un componente de mezcla, tiene una densidad menor que, o igual a, 0,93 g/cm³, preferiblemente menor que, o igual a, 0,92 g/cm³, y más preferiblemente menor que, o igual a, 0,91 g/cm³. En otra realización, el polímero usado en la capa interna, como un único componente o como un componente de mezcla, tiene una densidad mayor que, o igual a, 0,86 g/cm³, preferiblemente mayor que, o igual a, 0,87 g/cm³, y más preferiblemente mayor que, o igual a, 0,88 g/cm³. En una realización, el polímero es un polímero basado en propileno. En una realización más, el polímero es un homopolímero de propileno. En otra realización, el polímero es un interpolímero de propileno/etileno.

40 En otra realización, el polímero usado en la capa interna, como un único componente o como un componente de mezcla, se caracterizará típicamente por un punto de fusión por DSC de 50°C a 250°C, preferiblemente de 70°C a 200°C, más preferiblemente de 100°C a 180°C, y aún más preferiblemente de 120°C a 170°C. Todos los valores y subintervalos individuales de 50°C a 250°C se incluyen y describen en la presente memoria. En una realización más, el polímero usado en la capa interna, como un único componente o como un componente de mezcla, es un interpolímero de etileno/ α -olefina, y en una realización adicional, la α -olefina se selecciona de propileno, 1-buteno, 1-
45 hexeno o 1-octeno. En otra realización, el polímero usado en la capa interna, como un único componente o como un componente de mezcla, es un polímero basado en propileno, y más preferiblemente un homopolímero de propileno o interpolímero de propileno/etileno. En una realización, el polímero basado en propileno es un homopolímero de propileno. En otra realización, el polímero basado en propileno es un interpolímero de propileno/etileno.

50 En otra realización, el polímero usado en la capa interna, como un único componente o como un componente de mezcla, se caracterizará por un peso molecular medio en peso (Mw) de 20.000 a 1.000.000, y todos los valores y subintervalos individuales entremedias se incluyen y describen en la presente memoria. En una realización más, el polímero usado en la capa interna, como un único componente o como un componente de mezcla, es un interpolímero de etileno/ α -olefina, y en una realización adicional, la α -olefina se selecciona de propileno, 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno. En otra realización, el polímero usado en la capa interna, como un único componente o como un
55 componente de mezcla, es un polímero basado en propileno, y más preferiblemente un homopolímero de propileno o interpolímero de propileno/etileno. En una realización, el polímero basado en propileno es un homopolímero de propileno. En otra realización, el polímero basado en propileno es un interpolímero de propileno/etileno.

En otra realización, el polímero usado en la capa interna, como un único componente o como un componente de mezcla, tendrá típicamente un porcentaje total de cristalinidad de menos de 60 por ciento, y preferiblemente de

menos de 50 por ciento, como se ha medido por DSC. En una realización más, el polímero usado en la capa interna, como un único componente o como un componente de mezcla, es un interpolímero de etileno/ α -olefina, y en una realización adicional, la α -olefina se selecciona de propileno, 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno. En otra realización, el polímero usado en la capa interna, como un único componente o como un componente de mezcla, es un polímero basado en propileno, y más preferiblemente un homopolímero de propileno o interpolímero de propileno/etileno. En una realización, el polímero basado en propileno es un homopolímero de propileno. En otra realización, el polímero basado en propileno es un interpolímero de propileno/etileno.

En otra realización, el polímero usado en la capa interna, como un único componente o como un componente de mezcla, tendrá típicamente una distribución de peso molecular, M_w/M_n , de 1 a 20, o de 1,05 a 20, preferiblemente de 1 a 10, o de 1,05 a 10, y más preferiblemente de 1 a 5, o de 1,05 a 5, y aún más preferiblemente de 1,5 a 3,5. Todos los valores y subintervalos individuales de 1 a 20, o de 1,05 a 20, se incluyen y describen en la presente memoria. En una realización más, el polímero usado en la capa interna, como un único componente o como un componente de mezcla, es un interpolímero de etileno/ α -olefina, y en una realización adicional, la α -olefina se selecciona de propileno, 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno. En otra realización, el polímero usado en la capa interna, como un único componente o como un componente de mezcla, es un polímero basado en propileno, y más preferiblemente un homopolímero de propileno o un interpolímero de propileno/etileno. En una realización, el polímero basado en propileno es un homopolímero de propileno. En otra realización, el polímero basado en propileno es un interpolímero de propileno/etileno.

El polímero usado en la capa interna, como un único componente o como un componente de mezcla, estará presente típicamente en una cantidad de 50 por ciento en peso a 100 por ciento en peso, en base al peso total de los componentes de la capa interna. Todos los valores y subintervalos individuales de 50 por ciento en peso a 100 por ciento en peso se incluyen y describen en la presente memoria. En una realización más, el polímero usado en la capa interna, como un único componente o como un componente de mezcla, es un interpolímero de etileno/ α -olefina, y en una realización adicional, la α -olefina se selecciona de propileno, 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno. En otra realización, el polímero usado en la capa interna, como un único componente o como un componente de mezcla, es un polímero basado en propileno, y más preferiblemente un homopolímero de propileno o interpolímero de propileno/etileno. En una realización, el polímero basado en propileno es un homopolímero de propileno. En otra realización, el polímero basado en propileno es un interpolímero de propileno/etileno.

En otra realización, el polímero usado en la capa interna, como un único componente o como un componente de mezcla, tiene un módulo secante al 2 por ciento de tracción MD al menos dos veces mayor, preferiblemente al menos tres veces mayor, y más preferiblemente al menos cuatro veces mayor, que el módulo secante al 2 por ciento de tracción MD de una capa de tipo piel.

El polímero usado en la capa interna, como un único componente o como un componente de mezcla, puede tener una combinación de dos o más de las propiedades respectivas de las realizaciones anteriores.

IV. Algunas películas multicapas

Las películas de la invención contienen una capa interna que es menor que, o igual a, 15 por ciento del espesor total de la película, y preferiblemente menor que, o igual a, 10 por ciento del espesor total de la película. En otra realización, la capa interna es de 2 a 15 por ciento del espesor total de la película, preferiblemente de 5 a 15 por ciento del espesor total de la película, y más preferiblemente de 8 a 15 por ciento del espesor total de la película.

Las películas de la invención contienen preferiblemente tres o cinco capas de película. En una realización preferida, las dos capas de tipo piel de las películas multicapa se forman a partir de la misma composición polimérica. En otra realización, la película multicapa contiene al menos dos capas internas no contiguas, que tienen un espesor sumado menor que, o igual a, 20 por ciento del espesor total de la película, preferiblemente menor que, o igual a, 15 por ciento del espesor total de la película, y más preferiblemente menor que, o igual a, 10 por ciento del espesor total de la película.

Las películas de la invención tienen preferiblemente un espesor total menor que, o igual a, 1.000 μm (micrómetros), preferiblemente menor que, o igual a, 500 μm (micrómetros), más preferiblemente menor que, o igual a, 100 μm (micrómetros), y aún más preferiblemente menor que, o igual a, 50 μm (micrómetros). En otra realización, las películas de la invención tienen preferiblemente un espesor total mayor que, o igual a, 25 μm (micrómetros), preferiblemente mayor que, o igual a, 30 μm (micrómetros), y más preferiblemente mayor que, o igual a, 35 μm (micrómetros).

En otra realización, las películas de la invención tienen capas externas o de tipo piel realizadas a partir de un polímero basado en etileno, de un tipo, o mezclas de dos o más tipos, o mezclas de polietileno con otras poliolefinas. En una realización preferida, las dos capas externas se forman a partir de la misma composición polimérica.

En otra realización, la capa interna se forma a partir de un polímero basado en propileno (homopolímero, copolímero aleatorio, copolímero de impacto, mezclas de los mismos), o se forma a partir de un polímero basado en etileno con una densidad mayor que 0,939 g/cm^3 , o combinaciones de los mismos.

En otra realización, la capa interna se forma a partir de un interpolímero de etileno/ α -olefina con una densidad de $0,85 \text{ g/cm}^3$ a $0,89 \text{ g/cm}^3$, y preferiblemente de $0,855 \text{ g/cm}^3$ a $0,88 \text{ g/cm}^3$. En una realización adicional, la capa interna de la película se forma a partir de un interpolímero de etileno/ α -olefina lineal homogéneamente ramificado o a partir de un interpolímero de etileno/ α -olefina sustancialmente lineal homogéneamente ramificado.

- 5 En otra realización, la capa de tipo piel se forma a partir de una composición que comprende un interpolímero de etileno/ α -olefina que tiene una densidad de $0,910 \text{ g/cm}^3$ a $0,930 \text{ g/cm}^3$, un índice de fluidez en masa fundida (I2) de 0,5 a 1,5 g/10 min, y una relación I10/I2 de 5 a 10, y preferiblemente de 6 a 9. En una realización adicional, el interpolímero de etileno/ α -olefina comprende de 5 a 20 por ciento en peso, preferiblemente de 10 a 15 por ciento en peso de la α -olefina, en base al peso total de los monómeros polimerizables. Preferiblemente, la α -olefina se selecciona de propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, más preferiblemente de 1-hexeno y 1-octeno, y lo más preferiblemente de 1-octeno. La capa de tipo piel es particularmente adecuada para usar en combinación con al menos una capa interna como se describe más adelante.

- 15 En otra realización, una capa de tipo piel se forma a partir de una composición que comprende un interpolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado, y un interpolímero de etileno/ α -olefina homogéneamente ramificado, y más preferiblemente un interpolímero de etileno/ α -olefina sustancialmente lineal homogéneamente ramificado. En una realización más, la composición tiene una densidad de $0,90$ a $0,94 \text{ g/cm}^3$, y preferiblemente de $0,91$ a $0,93 \text{ g/cm}^3$, y un índice de fluidez en masa fundida (I2) de 0,5 a 2 g/10 min, y preferiblemente de 0,5 a 2 g/10 min. Preferiblemente, la α -olefina se selecciona de propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, más preferiblemente de 1-hexeno y 1-octeno, y lo más preferiblemente de 1-octeno. En otra realización, la composición se forma a partir de una mezcla en el reactor. La capa de tipo piel es particularmente adecuada para usar en combinación con al menos una capa interna como se describe más adelante.

- 20 En una realización, la capa interna se forma a partir de una composición que comprende un homopolímero de polietileno que tiene una densidad de $0,940 \text{ g/cm}^3$ a $0,970 \text{ g/cm}^3$, y preferiblemente de $0,950 \text{ g/cm}^3$ a $0,970 \text{ g/cm}^3$, un índice de fluidez en masa fundida (I2) de 1 a 5 g/10 min, y preferiblemente de 1,5 a 4 g/10 min. En una realización más, el homopolímero de polietileno tiene un módulo secante al 2 por ciento de tracción MD que es al menos el doble que el de una capa externa (piel).

- 25 En otra realización, la capa interna se forma a partir de una composición que comprende un interpolímero de etileno/ α -olefina lineal homogéneamente ramificado o sustancialmente lineal homogéneamente ramificado, y más preferiblemente un interpolímero de etileno/ α -olefina sustancialmente lineal homogéneamente ramificado. En una realización más, el interpolímero de etileno/ α -olefina tiene una densidad de $0,85$ a $0,89 \text{ g/cm}^3$, y preferiblemente de $0,86$ a $0,88 \text{ g/cm}^3$, y un índice de fluidez en masa fundida (I2) de 0,1 a 2 g/10 min, y preferiblemente de 0,2 a 1 g/10 min. Preferiblemente, la α -olefina se selecciona de propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, más preferiblemente de 1-hexeno y 1-octeno, y lo más preferiblemente de 1-octeno. En una realización adicional, el interpolímero de etileno/ α -olefina homogéneamente ramificado tiene un módulo secante al 2 por ciento de tracción MD que es al menos cinco veces menor que el de una capa externa (piel).

- 30 En otra realización, la capa interna se forma a partir de una composición que comprende: (i) un interpolímero de etileno/ α -olefina homogéneamente ramificado, y más preferiblemente un interpolímero de etileno/ α -olefina sustancialmente lineal homogéneamente ramificado; y (ii) un homopolímero de polietileno. En una realización más, el interpolímero de etileno/ α -olefina tiene una densidad de $0,85$ a $0,89 \text{ g/cm}^3$, y preferiblemente de $0,86$ a $0,88 \text{ g/cm}^3$, y un índice de fluidez en masa fundida (I2) de 0,1 a 2 g/10 min, y preferiblemente de 0,2 a 1 g/10 min. Preferiblemente, la α -olefina se selecciona de propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, más preferiblemente de 1-hexeno y 1-octeno, y lo más preferiblemente de 1-octeno. En una realización adicional, el homopolímero de polietileno tiene una densidad de $0,940 \text{ g/cm}^3$ a $0,970 \text{ g/cm}^3$, y preferiblemente de $0,950 \text{ g/cm}^3$ a $0,970 \text{ g/cm}^3$, un índice de fluidez en masa fundida (I2) de 1 a 5 g/10 min, y preferiblemente de 1,5 a 4 g/10 min.

- 35 En otra realización, la capa interna se forma a partir de una composición que comprende un homopolímero de polipropileno que tiene una densidad de $0,880 \text{ g/cm}^3$ a $0,920 \text{ g/cm}^3$, y preferiblemente de $0,890 \text{ g/cm}^3$ a $0,910 \text{ g/cm}^3$, un caudal de masa fundida (MFR) de 1 a 6 g/10 min, y preferiblemente de 2 a 5 g/10 min. En una realización más, el homopolímero de polipropileno tiene un módulo secante al 2 por ciento de tracción MD que es al menos el doble que el de una capa externa (piel).

- 40 En otra realización, la capa interna se forma a partir de una composición que comprende un interpolímero de propileno/etileno que tiene una densidad de $0,840 \text{ g/cm}^3$ a $0,920 \text{ g/cm}^3$, y preferiblemente de $0,850 \text{ g/cm}^3$ a $0,910 \text{ g/cm}^3$, un caudal de masa fundida (MFR) de 1 a 5 g/10 min, y preferiblemente de 1,5 a 4 g/10 min. En una realización más, el interpolímero de propileno/etileno tiene un módulo secante al 2 por ciento de tracción MD que es al menos cinco veces menor que el de una capa externa (piel).

- 45 En otra realización, la capa interna se forma a partir de elastómeros o plastómeros poliolefinicos, tales como polímeros ENGAGE™, polímeros AFFINITY™ o polímeros VERSIFY™ (todos de The Dow Chemical Company).

En el caso de una capa interna de menor módulo, los materiales preferidos son polímeros basados en etileno como polímeros AFFINITY™, o polímeros basados en propileno como polímeros VERSIFY™. Otros polímeros adecuados

incluyen polímeros TAFMER™ suministrados por Mitsui Chemical Company, polímeros EXACT™ suministrados por Exxon Chemical Company, polímeros VISTAMAXX™ (ExxonMobil Chemical Co.), polímeros LICOCENE™ (Clariant), polímeros EASTOFLEX™ (Eastman Chemical Co.), polímeros REXTAC™ (Hunstman), y polímeros VESTOPLAST™ (Degussa).

- 5 En el caso de una capa interna de mayor módulo, los materiales preferidos son polipropileno homopolímero, polipropileno copolímero aleatorio y polietileno de alta densidad (HDPE). Otros materiales adecuados son polipropileno copolímero de impacto, poliestireno, polietileno de densidad media (MDPE), copolímeros de olefina cíclicos o polímeros polares, como poliéster, policarbonato o similar. Polímeros adicionales incluyen polipropileno modificado de impacto y poliestireno modificado de impacto.
- 10 Las capas de tipo piel pueden ser cualquier material basado en polietileno, como polímeros DOWLEX™ o polímeros ELITE™ (ambos disponibles de The Dow Chemical Company), o mezclas como, por ejemplo, DOWLEX™ y ATTANE™ (ambos disponibles de The Dow Chemical Company).

15 La invención se refiere al área de la tecnología de extrusión de polímeros, principalmente a películas sopladas para envasado. Al usar una capa interna más delgada de un polietileno de alta densidad, polipropileno, u otro material de alta rigidez en una película polimérica, se puede lograr una combinación mejorada y deseable de mayor rigidez, propiedades ópticas, propiedades de adherencia en caliente y resistencia al desgarro. Si la capa interna delgada es un polímero elastomérico como polímeros AFFINITY™ o polímeros VERSIFY™, se pueden lograr mejores propiedades ópticas, resistencia al desgarro y al impacto de dardo.

20 Como se analizó anteriormente, la capa interna, o un polímero usado para formar dicha capa interna tiene uno de los siguientes módulos:

- A) un módulo secante al 2 por ciento de tracción MD al menos dos veces mayor, preferiblemente al menos tres veces mayor, y más preferiblemente al menos cuatro veces mayor, que el módulo secante al 2 por ciento de tracción MD de una capa de externa (piel), o
- 25 B) un módulo secante al 2 por ciento de tracción MD al menos cinco veces menor, preferiblemente al menos seis veces menor, y más preferiblemente al menos siete veces menor, que el módulo secante al 2 por ciento de tracción MD de una capa de externa (piel).

Los ejemplos de algunos polímeros y sus correspondientes módulos se muestran a continuación en la Tabla 1.

Tabla 1: Polímeros y módulos

Película*	Módulo secante al 2% de tracción CD	Módulo secante al 2% de tracción, MD	Relación módulo MD piel/núcleo.
	MPa	MPa	
PE E51 (Piel)	234	200	
PE19	669	583	2,92
50% en peso de PE815 + 50% en peso de PE19			
PP24	NA	8,4 (estimado)	
PE815	NA	16	0,08
PP2N	602	618	3,09
PE D56 (Piel)	238	198	
PE19	669	583	2,94
50% en peso de PE815 + 50% en peso de PE19			

ES 2 615 802 T3

Película*	Módulo secante al 2% de tracción CD	Módulo secante al 2% de tracción, MD	Relación módulo MD piel/núcleo.
PE04 (ejemplo comp.)	147	140	0,71
DOWLEX™ 2740	420	370	1,87

*Películas sopladas, 50 µm (ISO 527-3, ASTM D-882); véase sección experimental para una descripción de cada polímero.

5 Como se puede observar en la Tabla 1, el módulo secante al 2 por ciento de tracción MD de la resina interna o núcleo (o uno de sus componentes) es al menos dos veces mayor que la resina de tipo piel, o al menos cinco veces menor que la resina de tipo piel. En el caso de la mezcla del PE19 y PE815, la mezcla tiene un módulo similar a la resina de tipo piel; sin embargo, el componente PE19 tiene un módulo considerablemente mayor que el polímero usado para formar la capa de tipo piel. Y el PE815 tiene un módulo considerablemente menor que la capa de tipo piel.

10 En otra realización, la capa interna, o un polímero usado para formar dicha capa interna, tiene una densidad delta de más de 0,02 g/cm³ con respecto a la resina de tipo piel. Los ejemplos de algunos polímeros y sus correspondientes densidades se muestran a continuación en la Tabla 2.

Tabla 2: Polímeros y densidades

Película*	Densidad	Densidad Δ
	g/cm ³	g/cm ³
PE E51 (Piel)	0,920	0
PE19	0,956	+ 0,036
50% en peso de PE815 + 50% en peso de PE19	0,9099	-0,01
PP24	0,8585	- 0,0615
PE815	0,868	- 0,052
PP2N	0,900	-0,02
PE D56 (Piel)	0,919	0
PE19	0,956	+ 0,037
50% en peso de PE815 + 50% en peso de PE19	0,9099	- 0,009
PE04 (ejemplo comp.)	0,918	- 0,002

*Películas sopladas, 50 µm (ISO 527-3, ASTM D-882); véase sección experimental para una descripción de cada polímero.

15 Como se puede observar en la Tabla 2, preferiblemente la resina interna o núcleo, o al menos un componente en la resina núcleo (preferiblemente todos), tienen una densidad delta de más de 0,02 g/cm³ con respecto a la resina de tipo piel. Para películas de 50 µm (micrómetros), la resistencia la desgarró MD debiera ser preferiblemente de al menos 900 g, el brillo debiera ser de al menos 60, la turbidez debiera ser menor que 10.

La película no contiene una capa adhesiva entre dos capas de película. En una realización preferida, la película de la invención contiene tres capas. En una realización más, cada capa externa o de tipo piel se forma a partir de una composición que comprende una cantidad mayoritaria (más de 50 por ciento en peso, en base al peso total de la composición) de uno de los siguientes polímeros, A1 y A2; y la capa interna se forma a partir de una composición que comprende una cantidad mayoritaria (más de 50 por ciento en peso, en base al peso total de la composición) de uno de los siguientes polímeros o mezclas adecuadas, B1, B2, B3, C1 y C2.

A1 (capa de tipo piel): un interpolímero de etileno/ α -olefina lineal de baja densidad, donde la α -olefina se selecciona de propileno, 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno, y preferiblemente de 1-hexeno y 1-octeno, y más preferiblemente de 1-octeno; y donde el interpolímero tiene una densidad de 0,90 g/cm³ a 0,93 g/cm³, y un índice de fluidez en masa fundida (I2) de 0,5 a 2 g/10 min, y una relación 10/I2 de 5 a 10, y preferiblemente de 6 a 10.

A2 (capa de tipo piel): una mezcla en reactor que comprende un interpolímero de etileno/ α -olefina lineal de baja densidad, donde la α -olefina se selecciona preferiblemente de propileno, 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno, y preferiblemente de 1-hexeno y 1-octeno, y más preferiblemente de 1-octeno; y un interpolímero de etileno/ α -olefina sustancialmente lineal homogéneamente ramificado, donde la α -olefina se selecciona preferiblemente de propileno, 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno, y preferiblemente de 1-hexeno y 1-octeno, y más preferiblemente de 1-octeno; y donde la mezcla tiene una densidad de 0,90 g/cm³ a 0,94 g/cm³, preferiblemente de 0,91 g/cm³ a 0,93 g/cm³, y un índice de fluidez en masa fundida (I2) de 0,5 a 3 g/10 min, y preferiblemente de 0,5 a 2 g/10 min.

B1 (capa interna): un homopolímero de polietileno de alta densidad, donde el homopolímero tiene una densidad de 0,94 g/cm³ a 0,97 g/cm³, y preferiblemente de 0,95 g/cm³ a 0,97 g/cm³, y un índice de fluidez en masa fundida (I2) de 1 a 5 g/10 min, y preferiblemente de 1,5 a 4 g/10 min; y el módulo secante al 2 por ciento de tracción MD que es al menos el doble que el de la capa externa.

B2 (capa interna): un interpolímero de etileno/ α -olefina lineal homogéneamente ramificado o sustancialmente lineal homogéneamente ramificado, donde la α -olefina se selecciona de propileno, 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno, y preferiblemente de 1-hexeno y 1-octeno, y más preferiblemente de 1-octeno; y donde el interpolímero tiene una densidad de 0,85 g/cm³ a 0,89 g/cm³, y preferiblemente de 0,86 g/cm³ a 0,88 g/cm³, y un índice de fluidez en masa fundida (I2) de 0,1 a 2 g/10 min, y preferiblemente de 0,1 a 2 g/10 min, y un módulo secante al 2 por ciento de tracción MD que es al menos cinco veces menor que el de la capa externa.

B3 (capa interna): 50 por ciento en peso de B1 y 50 por ciento en peso de B2, en base a la suma de los pesos de B1 y B2.

C1 (capa interna): un copolímero de propileno/etileno con 2 a 20 por ciento en peso de etileno, y preferiblemente de 3 a 16 por ciento en peso de etileno, y una densidad de 0,84 g/cm³ a 0,92 g/cm³, y preferiblemente de 0,85 g/cm³ a 0,91 g/cm³, y un caudal de masa fundida (MFR) de 1 a 5 g/10 min, y preferiblemente de 1,5 a 4 g/10 min, y un módulo secante al 2 por ciento de tracción MD que es al menos cinco veces menor que el de la capa externa (piel).

C2 (capa interna): Un homopolímero de propileno con una densidad de 0,85 g/cm³ a 0,91 g/cm³, y preferiblemente de 0,89 g/cm³ a 0,91 g/cm³, y un índice de fluidez en masa fundida (I2) de 1 a 6 g/10 min, y preferiblemente de 2 a 5 g/10 min, y un módulo secante al 2 por ciento de tracción MD que es al menos el doble que el de la capa externa (piel).

Las combinaciones de películas de tres capas preferiblemente incluyen las siguientes: A1B1/A1; A1/B3/A1; A2/B1/A2; A2/B2/A2; A2/B3/A2; A2/C1/A2, y A2/C2/A2.

VI. Procedimientos para formar composiciones de películas de la invención

Una composición de película de la invención se puede preparar seleccionando los polímeros termoplásticos adecuados para realizar cada capa; formando una película de cada capa, y uniendo las capas, o coextruyendo o moldeando por colada una o más capas. Deseablemente, las capas de película se unen de manera continua en el área interfacial entre las películas. Preferiblemente, la película se forma usando un procedimiento de película soplada.

Para cada capa, típicamente, es adecuado mezclar con extrusión los componentes y cualquier aditivo adicional, tal como agentes de deslizamiento, agentes antibloqueo, y auxiliares de procesamiento de polímero. La mezcla con extrusión debe llevarse a cabo de una manera, que se logre un grado adecuado de dispersión. Los parámetros de mezcla con extrusión variarán necesariamente dependiendo de los componentes. Sin embargo, típicamente la deformación total del polímero, es decir, el grado de mezclamiento, es importante, y se controla mediante, por ejemplo, el diseño del husillo y la temperatura de fusión. La temperatura de fusión durante la formación de la película dependerá de los componentes de la película.

Después de mezclar con extrusión, se forma una estructura de película. Las estructuras de película se pueden realizar mediante técnicas de fabricación convencionales, por ejemplo, películas sopladas, extrusión de burbuja, procedimientos de orientación biaxial (tales como procedimientos de tensado o de doble burbuja), extrusión por colada/lámina, coextrusión y laminación. Los procedimientos de extrusión de burbuja convencionales (también

conocidos como procedimientos de película soplada en caliente) se describen, por ejemplo, en *The Encyclopedia of Chemical Technology*, de Kirk-Othmer, tercera edición, John Wiley & Sons, New York, 1981, Vol. 16, páginas 416-417 y Vol. 18, páginas 191-192. Los procedimientos de fabricación de película de orientación biaxial, tales como se describen en el procedimiento de "burbuja doble" de la solicitud de patente de EE.UU. n° -A-3.456.044 (Pahlke), y los procedimientos descritos en la solicitud de patente de EE.UU. n° 4.352.849 (Mueller), las solicitudes de patente de EE.UU. n° -A-4.820.557 y -A-4.837.084 (ambas de Warren), la solicitud de patente de EE.UU. n° -A- 4.865.902 (Golike et al.), la solicitud de patente de EE.UU. n° -A-4.927.708 (Herran et al.), la solicitud de patente de EE.UU. n° -A-4.952,451 (Mueller), y las solicitudes de patente de EE.UU. n° -A- 4.963.419 y 5.059.481 (ambas de Lustig et al.), también se pueden usar para producir las estructuras de película nuevas de esta invención.

Las técnicas de fabricación para producir las estructuras de la invención incluyen técnicas de formado-llenado-sellado en vertical, tales como las descritas en *Packaging Machinery Operation*, Capítulo 8: *Form-Fill-Sealing*, de C. Glenn Davis (Packaging Machinery Manufacturers Institute, 2000 K Street, N.W., Washington, D.C. 20006); *The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology*, Marilyn Bakker, Editor jefe, páginas 364-369 (John Wiley & Sons); las patentes de EE.UU. 5.288.531 (Falla et al.), 5.721.025 (Falla et al.), 5.360.648 (Falla et al.) y 6.117.465 (Falla et al.); otras técnicas de fabricación de películas, tales como las analizadas en *Plastic Films, Technology and Packaging Applications* (Technomic Publishing Co., Inc. (1992)), de Kenton R. Osborn y Wilmer A Jenkins, páginas 39-105.

Otras técnicas de fabricación de películas se describen en la patente de EE.UU. 6.723.398 (Chum et al.). Técnicas de post-procesamiento, tales como tratamiento de radiación y tratamiento de corona, especialmente para aplicaciones de impresión, también se pueden lograr con los materiales de la invención. La película producida a partir de la invención también se puede curar con silano, o los polímeros usados para realizar el artículo de la invención puede ser injertado, post-fabricación (tal como polímeros injertados con anhídrido maleico, que incluyen técnicas descritas en las patentes de EE.UU. 4.927.888 (Strait et al.), 4.950.541 (Tabor et al.), 4.762.890 (Strait et al.), 5.346.963 (Hughes et al.), 4.684.576 (Tabor et al.).

Después de que se haya formado la composición de la película, ésta se puede estirar. El estiramiento se puede lograr de cualquier manera, convencionalmente usada en la técnica. Las composiciones de película se pueden enviar a un convertidor para fabricar bolsas.

En una realización, las láminas de la composición de película se pueden adherir mediante termosellado o mediante el uso de un adhesivo. El termosellado se puede llevar a cabo usando técnicas convencionales, que incluyen, pero no se limitan a, una barra caliente, calentamiento por impulsos, soldadura lateral, soldadura ultrasónica, u otros mecanismos de calentamiento alternativos como se analizó anteriormente.

Las composiciones de película de los procedimientos anteriormente mencionados se pueden realizar con cualquier espesor dependiendo de la aplicación. Típicamente, las películas multicapas tienen un espesor menor que, o igual a, 1.000 µm (micrómetros), preferiblemente menor que, o igual a, 500 µm (micrómetros), y más preferiblemente menor que, o igual a, 100 µm (micrómetros). En una realización preferida, las películas tienen un espesor total de 5 a 300 µm (micrómetros), preferiblemente de 20 a 200 µm (micrómetros), más preferiblemente de 40 a 100 µm (micrómetros). La permeabilidad de la película también se puede ajustar dependiendo de la aplicación.

Definiciones

Cualquier intervalo numérico mencionado en la presente memoria, incluye todos los valores desde el valor inferior hasta el valor superior, en incrementos de una unidad, siempre que haya una separación de al menos 2 unidades entre cualquier valor inferior y cualquier valor superior. A modo de ejemplo, si se afirma que la cantidad de un componente, o un valor de una propiedad composicional o física, tal como, por ejemplo, la cantidad de componente de mezcla, la temperatura de reblandecimiento, el índice de fluidez en masa fundida, etc., está entre 1 y 100, se pretende que todos los valores individuales, tales como, 1, 2, 3, etc., y todos los subintervalos, tales como, 1 a 20, 55 a 70, 197 a 100, etc., se enumeren expresamente en esta especificación. Para valores que son inferiores a uno, una unidad se considera que es 0,0001, 0,001, 0,01 o 0,1, como apropiada. Estos son sólo ejemplos de lo que se pretende específicamente, y todas las combinaciones posibles de valores numéricos enumerados entre el valor más bajo y el valor más alto, se deben de considerar como indicados expresamente en esta solicitud. Los intervalos numéricos se han mencionado, como se analiza en la presente memoria, en referencia al espesor de película, índice de fluidez en masa fundida, caudal de masa fundida, peso molecular medio en peso, distribución de peso molecular, porcentaje de cristalinidad, densidad, y otras propiedades.

La expresión "película multicapa," como se usa en la presente memoria, se refiere a una estructura de película con más de una capa o estrato.

El término "película," como se usa en la presente memoria, se refiere a una estructura de película con al menos una capa o estrato. Las películas de la invención, como se describen en la presente memoria, contienen al menos tres capas o estratos.

La expresión "capa interna," como se usa en la presente memoria, se refiere a una capa de película interior que es co-contigua con otra película en cada superficie.

El término "piel" o las expresiones "capa de tipo piel," o "capa externa," como se usan en la presente memoria, se refieren a una capa de película exterior más externa.

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

El término "polímero", como se usa en esta memoria, se refiere a un compuesto polimérico preparado por la polimerización de monómeros, del mismo o diferente tipo. El término genérico polímero por lo tanto abarca el término homopolímero, usualmente empleado para referirse a polímeros preparados a partir de un sólo tipo de monómero, y el término interpolímero como se define más adelante.

10 El término "interpolímero", como se emplea en esta memoria, se refiere a polímeros preparados por la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. De este modo, el término genérico interpolímero incluye copolímeros, usualmente empleado para hacer referencia a polímeros preparados a partir de dos tipos diferentes de monómeros, y polímeros preparados a partir de dos tipos de monómeros diferentes.

15 Las expresiones "polímero termoplástico" o "composición termoplástica," y expresiones similares, significan un polímero o composición polimérica que es sustancialmente extrudible o deformable térmicamente, aunque se pueden requerir condiciones relativamente agresivas.

20 El término "mezcla" o la expresión "mezcla polimérica," como se usan en esta memoria, significan una mezcla de dos o más polímeros. Dicha mezcla puede ser o no ser miscible (no separada en fases a nivel molecular). Dicha mezcla puede estar o no estar separada en fases. Dicha mezcla puede contener o no contener una o más configuraciones de dominio, como se determinó mediante espectroscopía electrónica de transmisión, dispersión de luz, dispersión de rayos X, y otros métodos conocidos en la técnica.

La expresión, "polímero basado en etileno," como se usa en esta memoria, se refiere a un polímero que comprende más de 50 por ciento en moles de monómero de etileno polimerizado, en base a la cantidad total de monómero o monómeros polimerizables.

25 La expresión, "interpolímero basado en etileno," como se usa en esta memoria, se refiere a un polímero que comprende más de 50 por ciento en moles de monómero de etileno polimerizado, en base a la cantidad total de monómeros polimerizables, y al menos un comonómero.

30 La expresión, "interpolímero de etileno/ α -olefina," como se usa en esta memoria, se refiere a un polímero que comprende más de 50 por ciento en moles de monómero de etileno polimerizado, en base a la cantidad total de monómeros polimerizables, un comonómero de α -olefina, y opcionalmente, uno o más de otros comonómeros.

La expresión, "polímero basado en etileno," como se usa en esta memoria, se refiere a un polímero que comprende más de 50 por ciento en moles de monómero de propileno polimerizado, en base a la cantidad total de monómero o monómeros polimerizables.

35 La expresión, "interpolímero basado en propileno," como se usa en esta memoria, se refiere a un polímero que comprende más de 50 por ciento en moles de monómero de propileno polimerizado, en base a la cantidad total de monómeros polimerizables, y al menos un comonómero.

La expresión, "interpolímero de propileno/ α -olefina," como se usa en esta memoria, se refiere a un polímero que comprende más de 50 por ciento en moles de monómero de propileno polimerizado, en base a la cantidad total de monómeros polimerizables, un comonómero de α -olefina, y opcionalmente, uno o más de otros comonómeros.

40 La expresión, "interpolímero de propileno/etileno," como se usa en esta memoria, se refiere a un polímero que comprende más de 50 por ciento en moles de monómero de propileno polimerizado, en base a la cantidad total de monómeros polimerizables, comonómero de etileno, y opcionalmente, uno o más de otros comonómeros.

45 La expresión polímero "no polar", como se usa en esta memoria, se refiere a un polímero que no contiene restos polares, que incluyen, pero no se limitan a, grupo hidroxilo, grupo carbonilo, grupo éster, grupo amina, grupo amino, grupo amida, grupo imida, grupo ciano, grupo tiol, y grupo ácido carboílico. Los ejemplos de polímeros no polares incluyen polímeros de poliolefina.

50 La expresión polímero "polar", como se usa en esta memoria, se refiere a un polímero que contiene uno o más restos polares, que incluyen, pero no se limitan a, grupo hidroxilo, grupo carbonilo, grupo éster, grupo amina, grupo amino, grupo amida, grupo imida, grupo ciano, grupo tiol, y grupo ácido carboílico. Los ejemplos de polímeros polares incluyen poliésteres, poliamidas, poliimidias, ácidos poliacrílicos, poliéteres, poliéter bloque amidas, poliéteramidas, poliéterimidias, policarbonatos, óxidos de polifenileno, alcoholes de polivinilo y cloruros de polivinilo.

PROCEDIMIENTOS DE ENSAYO

Los parámetros específicos de ensayo dentro de cada ensayo dependerán del polímero o mezcla de polímeros usados. Algunos de los ensayos descritos más adelante describen parámetros de ensayo que se indican como representativos de las resinas de poliolefinas. Los parámetros particulares de un ensayo no pretenden limitar el alcance de esta invención. Los expertos en la técnica entenderán las limitaciones de un conjunto particular de parámetros de ensayo, y serán capaces de determinar parámetros apropiados para otros tipos de polímeros y mezclas.

La densidad de los homopolímeros de etileno e interpolímeros basados en etileno, y otras poliolefinas se mide según ASTM D-792-00, que también se puede usar para medir la densidad de otros polímeros como se indica en este ensayo.

El índice de fluidez en masa fundida (I_2) de los homopolímeros de etileno e interpolímeros basados en etileno se mide según ASTM D-1238-04, condición 190°C/2,16 kg. El caudal de masa fundida (MFR) de los homopolímeros de propileno e interpolímeros basados en propileno se mide según ASTM D-1238-04, condición 230°C/2,16 kg.

Los pesos moleculares medios y las distribuciones de pesos moleculares para polímeros basados en etileno, se pueden determinar con un sistema cromatográfico que consiste, o bien en un modelo PL-210 de Polymer Laboratories o bien en un modelo PL-220 de Polymer Laboratories. Los compartimientos de columna y carrusel se hacen funcionar a 140°C para polímeros basados en etileno. Las columnas son tres columnas "de 10- μ m (micrómetros) Mixed-B" de Polymer Laboratories. El disolvente es 1,2,4 triclorobenceno. Las muestras se preparan a una concentración de 0,1 gramo de polímero en 50 mililitros de disolvente. El disolvente usado para preparar las muestras contiene 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). Las muestras se preparan agitando suavemente durante 2 horas a 160°C. El volumen de inyección es de 100 microlitros y el caudal es de 1,0 mililitros/minuto. La calibración del conjunto de columnas de GPC se realiza con patrones de poliestireno con distribución de peso molecular estrecha, adquiridos en Polymer Laboratories (UK). Los pesos moleculares de pico de los patrones de poliestireno se convierten en pesos moleculares de polietileno usando la siguiente ecuación (como se describe en Williams y Ward, *J. Polym. Sci., Polym. Let.*, 6, 621 (1968)):

$$M_{\text{polyethylene}} = A \times (M_{\text{polystyrene}})^B,$$

donde M es el peso molecular, A tiene un valor de 0,4315 y B es igual a 1,0.

Los cálculos de peso molecular equivalente de polietileno se realizan usando un programa informático Viscotek TriSEC Versión 3.0. Los pesos moleculares para los polímeros basados en propileno se pueden determinar usando las relaciones de Mark-Houwink según ASTM D6474.9714-1, donde, para poliestireno, $a = 0,702$ y $\log K = -3,9$, y para polipropileno, $a = 0,725$ y $\log K = -3,721$. Para muestras basadas en propileno, los compartimientos de columna y carrusel se hacen funcionar a 160°C.

El porcentaje de cristalinidad para polímeros basados en etileno y basados en propileno se puede determinar por calorimetría diferencial de barrido (DSC), usando un calorímetro diferencial de barrido Modelo Q1000 de TA Instruments. Una muestra de tamaño aproximado de cinco a ocho mg se corta del material a someter a ensayo, y se coloca directamente en la bandeja de DSC para análisis. Para materiales de mayor peso molecular, una película delgada se presiona normalmente de la muestra, pero para algunas muestras de menor peso molecular, éstas pueden ser o bien muy pegajosas o fluyen con demasiada facilidad durante el prensado. Sin embargo, las muestras para ensayos se pueden cortar a partir de placas que son preparadas, y usadas, para ensayos de densidad. La muestra primero se calienta a una velocidad de aproximadamente 10°C/min a 180°C para polímeros de polietileno (230°C para polímeros de polipropileno), y se mantiene isotérmicamente durante tres minutos a esa temperatura para asegurar una completa fusión (el primer calentamiento). Después, la muestra se enfría a una velocidad de 10°C por minuto a -60°C para polímeros basados en etileno (-40°C para polímeros basados en propileno), y se mantiene allí isotérmicamente durante tres minutos, después de lo cual, se calienta de nuevo (el segundo calentamiento) a una velocidad de 10°C por minuto hasta una completa fusión. El termograma para este segundo calentamiento es referido como la "segunda curva de calentamiento." Los termogramas se representan gráficamente en vatios/gramos frente a temperatura.

El porcentaje de cristalinidad en los polímeros basados en etileno se pueden calcular usando resultados de calor de fusión, generados en la segunda curva de calentamiento (el calor de fusión se computa por lo general automáticamente mediante equipos de DSC comerciales típicos por integración del área relevante debajo de la curva de calentamiento). La ecuación para polímeros basados en etileno es:

porcentaje de crist. = $(H_f \div 292 \text{ J/g}) \times 100$; y la ecuación para polímeros basados en propileno es:

porcentaje de crist. = $(H_f \div 165 \text{ J/g}) \times 100$; El "porcentaje de crist." representa el porcentaje de cristalinidad y "H_f" representa el calor de fusión del polímero en Julios por gramo (J/g).

El o los puntos de fusión (T_m) de los polímeros se pueden determinar a partir de la segunda curva de calentamiento obtenida de DSC, como se describió anteriormente. La temperatura de cristalización (T_c) se puede determinar a partir de la primera curva de enfriamiento.

Mediciones de propiedades de películas

5 El módulo de Young y el módulo secante al 2 por ciento se determinaron según ISO 527-3-95. Las dimensiones de la película para "probetas de tipo 2" fueron de 150 mm de longitud y 15 mm de anchura (espesor de la película menor que 1 mm). Las probetas se acondicionaron a 23°C, durante 40 horas, atmósfera ambiente, antes de someter a ensayo. La distancia entre las mordazas (con pasadores de centrado) en el medidor de tracción (Modelo No. 5564 de INSTRON) fue de 100 mm, y la velocidad de ensayo fue de 5 mm/min. Se sometieron a ensayo cinco muestras de película para cada composición en la dirección transversal (CD) y en la dirección de la máquina (MD).

10 A modo de ejemplo, las probetas de películas, que incluyen probetas de película monocapa, se cortaron a partir de películas sopladas, se prepararon en equipos de película soplada convencionales conocidos en la técnica. Los parámetros de procesamiento de película soplada para un polímero o mezcla de polímeros en particular, y para una configuración de película en particular, pueden ser determinados por los expertos en la técnica. Los parámetros de fabricación de película soplada para algunas películas de la invención y películas comparativas se proporcionan más adelante en la sección experimental (espesor de película de 50 µm (micrómetros)). El experto en la técnica también puede preparar otros tipos de películas, tal como películas moldeadas por colada, usando parámetros de fabricación de película conocidos en la técnica.

15 Los valores de resistencia al desgarro se obtuvieron usando un medidor de resistencia al desgarro de Elmendorf de conformidad con ASTM D-1922-06a. Para cada muestra de película, se sometieron a ensayo diez probetas tanto en la dirección de la máquina (MD) como en la dirección transversal (CD).

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

20 Se midieron la turbidez y transparencia usando un medidor de turbidez BYK-Gardner según ASTM D-1003-97 y ASTM D-1746-03, respectivamente. La turbidez se define como el porcentaje de luz transmitida dispersada por la película en más de 2,5 grados del haz incidente normal, mientras que la transparencia se define como el porcentaje de luz transmitida que es dispersada en menos de 4 grados.

25 El brillo se midió en la dirección de la máquina, y bajo un ángulo de 45°, por medio de un brillómetro micro-gloss de BYK-Gardner, de conformidad con ASTM D-2457-03. El brillo es una medida de la capacidad de una película de reflejar la luz incidente. El valor medido se relaciona a un patrón que es un espejo negro. Los resultados se muestran en las tablas 9A y 9B, a continuación.

Parte experimental

35 Una serie de estructuras de película soplada multicapa que contienen principalmente PE E51 o PE D56, cada una como se describe a continuación en la Tabla 3, en las capas de tipo piel, y una delgada capa interna de módulo y/o densidad diferenciados se prepararon, y se sometieron a ensayo, para determinar diversas propiedades, como se analiza más adelante. Los polímeros usados en las capas de tipo piel e internas se enumeran en las tablas 3-5, a continuación. Típicamente, uno o más estabilizantes, y opcionalmente, otro u otros aditivos se añaden al polímero.

Tabla 3: Polímeros basados en etileno usados en las capas de tipo piel (externas)

	Tipo	Densidad (g/cm ³)	I2 (g/10 min)	I10/I2	Comonomero	Procedimiento
PE E51	PE de Mezcla en reactor	0,920	0,85	7,4	1-octeno	disolución, mezcla en reactor (CGC/ZN) tecnología INSITE
PE D56	LLDPE	0,919	1,1	8,0	1-octeno	disolución, catálisis con ZN

40 Para la incorporación de capas delgadas de módulo diferenciado, se usaron diferentes calidades de polipropileno y polietileno, puros, o en forma de mezclas, como se muestra en las tablas 4 y 5, a continuación.

Tabla 4: Polímeros basados en propileno para usar en la capa interna

	Tipo	Densidad (g/cm ³)	MFR (g/10min) 230°C/2,16 kg	Comonómero	Procedimiento
PP03	Homopolímero de polipropileno	0,900	3,5	-	
PP2N	Copolímero aleatorio basado en propileno	0,900	2	Etileno	
PP24	Copolímero aleatorio de propileno/etileno	0,8585	2	Etileno	disolución

Tabla 5: Polímeros basados en etileno para usar en la capa interna

	Tipo	Densidad (g/cm ³)	I2 (g/10min) 190°C/2,16 kg	Comonómero	Procedimiento
PE04	LDPE	0,918	0,85	1-Hexeno	Reactor de una sola disolución
PE19	HDPE	0,956	2	-	Procedimiento en suspensión
PE815	LLDPE	0,868	0,5	1-octeno	Reactor de una sola disolución (CGC)
<u>Fabricación de película</u>					

5 Las muestras se fabricaron en una línea de coextrusión de película soplada Collin (tipo 180/400). Para la producción de películas de tres capas, la línea consistía en tres extrusoras (A, C, D), mientras que la producción de películas de cinco capas requirió cuatro extrusoras (A, B, C, D). Con el fin de obtener cinco capas, la extrusora B se dotó de una unidad de cambio de fundido para separar el flujo del fundido. Las especificaciones de la extrusora se resumen en la Tabla 6.

Tabla 6: Especificaciones de la extrusora y configuración de capa

Extrusora	A	B	C	B	D
Capa	Interna	Barrera/Unión	Núcleo	Barrera/Unión	Externa
Longitud de husillo [mm]	625	750	750	750	625
Diámetro de husillo [mm]	25	30	30	30	25

10 Las corrientes de fundido de una sola extrusora se unieron a una configuración (composición) multicapa usando un distribuidor de mandril en espiral (modelo RWT40) que tiene un diámetro de 60 mm y una abertura de boquilla de 1,2 mm. El tubo de película multicapa conformado se enfrió usando un anillo de refrigeración de aire de doble labio.

15 Las temperaturas de extrusión se ajustaron consecuentemente, para obtener una temperatura de fusión de aproximadamente 220°C para polietileno y de aproximadamente 230°C para polipropileno. Las temperaturas de procesamiento exactas se desviaron según las necesidades de producir películas de calidad apropiadas. Todas las películas se produjeron usando los siguientes parámetros constantes: producción total = 8 kg/h; relación de soplado (BUR) = 2,5; abertura de la boquilla = 1,2, altura de la línea de congelación (FLH) ≈ 100-150 mm, y espesor de la película = 50 µm.

20 Las relaciones de capas se determinaron por las relaciones de masas de las composiciones en las extrusoras usadas para formar la película multicapa. Algunas películas también se examinaron por microscopía electrónica para confirmar las relaciones. Cada relación de capa se basa en el espesor total de la película.

Mediciones de propiedades de las películas

La resistencia al desgarro, la resistencia al impacto por caída de dardo, el módulo secante al 2 por ciento, el módulo de Young, la turbidez y el brillo se midieron cada uno en las películas multicapa formuladas. Los resultados se muestran en la Tabla 7, a continuación.

5 El Ejemplo comparativo 1 (película), se produjo en una línea de película soplada Collin GmbH, con un espesor total de 50 µm (micrómetros) y con todas las tres capas realizadas a partir de PE E51. El Ejemplo 2, es otra película realizada en la misma línea con un espesor total de 50 µm (micrómetros), que comprende tres capas con la estructura A/B/A donde A es PE E51 y B es PE19 (polietileno de alta densidad (procedimiento en suspensión, I2=2 dg/min)), y el espesor relativo es de 45 por ciento / 10 por ciento / 45 por ciento. El Ejemplo 2, tiene mayor brillo (69 frente a 52), mayor resistencia al desgarro (en MD, 968 g frente a 666 g), mayor módulo de Young (329 frente a 281) y mayor módulo secante al 2 por ciento (225 frente a 198).

10 El Ejemplo 5, es una película similar al Ejemplo 2, pero donde la capa B está formada por PE815 (comonomero 1-octeno, I2 = 0,5 dg/min, densidad = 0,868 g/cm³). El Ejemplo 5 tiene, con respecto al Ejemplo comparativo 1, resistencia al impacto por dardo mejorada, brillo mejorado, turbidez mejorada, resistencia al desgarro MD mejorada, con módulo ligeramente menor. En el Ejemplo 3, la capa B es una mezcla 50/50 de PE19 y PE815. El Ejemplo 3 tiene brillo, turbidez y resistencia al desgarro MD mejorados, con respecto al Ejemplo comparativo 1, que tiene un módulo similar. En el Ejemplo 4, la capa B se forma a partir de PP24, y tiene propiedades mejoradas (resistencia al impacto, ópticas, resistencia al desgarro) en comparación con el Ejemplo comparativo 1. En el Ejemplo 6, la capa interna B se forma a partir de un copolímero de polipropileno aleatorio, PP2N, y esta película tiene mejores módulo, resistencia al desgarro en ambas direcciones y propiedades ópticas en comparación con el Ejemplo comparativo 1. El Ejemplo 8 (película de cinco capas) también mostró propiedades mejoradas con respecto al Ejemplo comparativo 1.

15 Otro ejemplo comparativo, el Ejemplo Comparativo 9, tiene todas las tres capas formadas a partir de PE D56 (1-octeno, I2 = 1,1dg/min, densidad = 0,919 g/cm³). En el Ejemplo 10, la capa interna B se forma a partir de PE19, y en el Ejemplo 11, la capa interna B se forma a partir de una mezcla 50/50 de PE19 y PE815. Como se muestra en la Tabla 8, ambas películas obtuvieron propiedades mejoradas con respecto al Ejemplo comparativo 9.

20 Otro ejemplo comparativo, el Ejemplo Comparativo 12, contenía una capa interna formada a partir de PE04 (copolímero 1-hexeno LLDPE con I2 = 0,85dg/min, densidad = 0,918 g/cm³). En esta película, la capa interna se forma a partir de un polímero muy similar en composición y dureza al material de capas de tipo piel (PE D56). No se observaron mejoras significativas en propiedades mecánicas y en propiedades ópticas en esta película.

Tabla 7: Ejemplos y Ejemplos comparativos (PE E51 en capas de tipo piel)

ID	Fines	Material interno	Capa (%)	Resistencia al Impacto (g)	Brillo (%)	Turbidez (%)	Resistencia al desgarro CD (g)	Resistencia al desgarro MD (g)	Módulo secante al 2% CD (MPa)	Módulo Young CD (MPa)
1	Ejemplo comparativo	Monocapa PE E51	45/10/45	794	51,9	14,3	1.100	666	198	281
2	Capa interna de HDPE diferente	PE19	45/10/45	585	69,4	10,1	1.210	968	225	329
3	Mezcla de capa interna	50% en peso de PE815 + 50% en peso de PE19	45/10/45	691	74,4	9,1	1.200	936	200	281
4	Capa interna basada en PP	PP24	45/10/45	822	57,6	12,7	1.250	884	180	256
5	Capa interna basada en PE	PE815	45/10/45	913	64,6	9,8	1.120	792	174	245

ID	Fines	Material interno	Capa (%)	Resistencia al Impacto (g)	Brillo (%)	Turbidez (%)	Resistencia al desgarro CD (g)	Resistencia al desgarro MD (g)	Módulo sec al 2% CD (MPa)	Módulo Young CD (MPa)
6	Copolímero aleatorio de PP interno	PP2N	45/10/45	534	58,1	12,4	1.430	876	241	347
7	Homopolímero de PP interno	PP03	45/10/45	386	74,6	9,9	1.460	947	265	390
8	Homopolímero de PP partido interno	PP03	25/5/40/5/25	514	61,6	14,5	1.200	729	281	406

Tabla 8: Ejemplos y Ejemplos comparativos (PE D56 en capas de tipo piel)

ID	Fines	Material interno	Capa (%)	Resistencia al Impacto (g)	Brillo (%)	Turbidez (%)	Resistencia al desgarro CD (g)	Resistencia al desgarro MD (g)	Módulo sec al 2% CD (MPa)	Módulo Young CD (MPa)
9	Ejemplo comparativo	Monocapa de PE D56	45/10/45	476	83,7	5,1	1.070	858	174	232
10	Capa interna de HDPE diferente	PE19	45/10/45	382	87,1	4,6	1.090	919	182	263
11	Mezcla de capa interna	50% en peso de PE815 + 50% en peso de PE19	45/10/45	526	87,6	4,7	1.080	925	158	217
12	Ej. comp., 1-Hexeno LLDPE en capa interna	PE04	45/10/45	421	82,1	5,5	1.120	889	158	220

Espesor de la capa interna

- 5 Como se muestra en la Tabla 9, una serie de películas se produjeron para someter a ensayo el intervalo de espesor de la capa interna en el cual se obtuvieron las mejoras en las propiedades ópticas y de resistencia al desgarro.

Tabla 9: Las composiciones multicapa que tienen diferentes espesores de capa interna

ID	Estructura	Fines	Capa %	D ((micrómetros)) (μm)	
13	PE E51	referencia de monocapa	45/10/45	50	
14	PE E51/ PE19 /PE E51		45/10/45	50	
15	PE E51/ PE19 /PE E51		40/20/40	50	
16	PE E51/ PE19 /PE E51		37/26/37	50	
17	PE E51/ PE19 /PE E51		33/33/33	50	
18	PE E51/ PE19 /PE E51		aumentar espesor de capa interna, disminuir espesor de capa de tipo piel	25/50/25	50

Los resultados en resistencia al impacto por dardo, resistencia al desgarro de Elmendorf, brillo, turbidez y módulo se muestran en las figuras 1 a 4.

- En términos de resistencia al desgarro de Elmendorf MD, el intervalo de 5 a 20 por ciento muestra mejora, mientras que para las propiedades ópticas (brillo) el intervalo con mejoras se extiende a más de 25 por ciento. Las películas que tienen un espesor de capa interna de 20 por ciento o menos tienen una combinación mejorada de propiedades ópticas, resistencia al impacto por dardo y resistencia al desgarro.

REIVINDICACIONES

1. Una película que comprende al menos tres capas, y en donde al menos una capa es una capa interna con un espesor de 15 por ciento o menos del espesor total de la película, en donde dicha capa interna se forma a partir de un componente polimérico (a) como un único componente o una mezcla que comprende de 50 a 100 por ciento en peso del componente polimérico (a), y en donde dicha capa interna o componente polimérico (a) tiene una de las siguientes propiedades:
- 5 A) un módulo secante al 2 por ciento de tracción MD al menos dos veces mayor que el módulo secante al 2 por ciento de tracción MD de una capa de tipo piel, o
- 10 B) un módulo secante al 2 por ciento de tracción MD al menos cinco veces menor que el módulo secante al 2 por ciento de tracción MD de una capa de tipo piel; y
- en donde el módulo secante al 2 por ciento de tracción MD de la capa interna, o del componente polimérico (a) usado para formar la capa interna, se mide en una película monocapa formada a partir de la composición de dicha capa interna, o del componente polimérico (a) usado para formar dicha capa interna, y de acuerdo con ISO 527-3-95; y
- 15 en donde el módulo secante al 2 por ciento de tracción MD de la capa de tipo piel se mide en una película monocapa formada a partir de la composición de dicha capa de tipo piel, y de acuerdo con ISO 527-3-95;
- en donde la capa interna, o al menos un componente polimérico de la capa interna, tiene una de las siguientes propiedades:
- 20 C) un índice de fluidez en masa fundida, I2 (190°C/2,16 kg) menor que o igual a, 2 g/10 min (ASTM D-1238-04), o
- D) un caudal de masa fundida, MFR (230°C/2,16 kg) menor que o igual a, 5 g/10 min (ASTM D-1238-04); y
- en donde, la película no contiene una capa adhesiva entre dos capas de película.
2. La película según la reivindicación 1, en donde la al menos una capa interna tiene un módulo secante al 2 por ciento de tracción MD de al menos dos veces mayor que el módulo secante al 2 por ciento de tracción MD de una capa de tipo piel.
- 25 3. La película según la reivindicación 1, en donde la al menos una capa interna tiene un módulo secante al 2 por ciento de tracción MD de al menos cinco veces menor que el módulo secante al 2 por ciento de tracción MD de una capa de tipo piel.
4. La película según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la al menos una capa interna tiene un índice de fluidez en masa fundida, I2 (190°C/2,16 kg), menor que, o igual a, 2 g/10 min.
- 30 5. La película según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la al menos una capa interna tiene un caudal de masa fundida, MFR (230°C/2,16 kg), menor que o igual a, 5 g/10min.
6. La película según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el espesor de dicha capa interna es menor que el espesor de la capa de tipo piel.
- 35 7. La película según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde cada una de las capas de tipo piel es adyacente a una superficie respectiva de la capa interna.
8. La película según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la al menos una capa interna tiene un espesor de 10 a 15 por ciento del espesor total de la película.
- 40 9. La película según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el espesor total de la película es menor que o igual a, 50 µm (micrómetros).
10. La película según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la película consiste en tres capas.
11. La película según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la al menos una capa interna se forma a partir de una composición que comprende un homopolímero de propileno, un interpolímero de propileno/α-olefina, un interpolímero de propileno/etileno, un interpolímero de etileno/α-olefina, una mezcla que comprende un homopolímero de propileno, una mezcla que comprende un interpolímero de propileno/α-olefina, una mezcla que comprende un interpolímero de propileno/etileno, o una mezcla que comprende un interpolímero de etileno/α-olefina.
- 45 12. La película según la reivindicación 11, en donde la capa interna se forma a partir de una composición que comprende un homopolímero de propileno, un interpolímero de propileno/α-olefina, un interpolímero de

propileno/etileno, una mezcla que comprende un homopolímero de propileno, una mezcla que comprende un interpolímero de propileno/ α -olefina, o una mezcla que comprende un interpolímero de propileno/etileno.

13. La película según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la película es una película soplada.
- 5 14. La película según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde es la capa interna la que tiene una de las propiedades A) o B), y en donde el módulo secante al 2 por ciento de tracción MD de la capa interna se mide en una película monocapa formada a partir de la composición de la capa interna según ISO 527-3-95.
15. La película según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde es la capa interna o componente polimérico (a) que tiene una de las propiedades C) o D).
16. La película según la reivindicación 15, en donde es la capa interna la que tiene una de las propiedades C) o D).
- 10 17. Un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de la película según cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

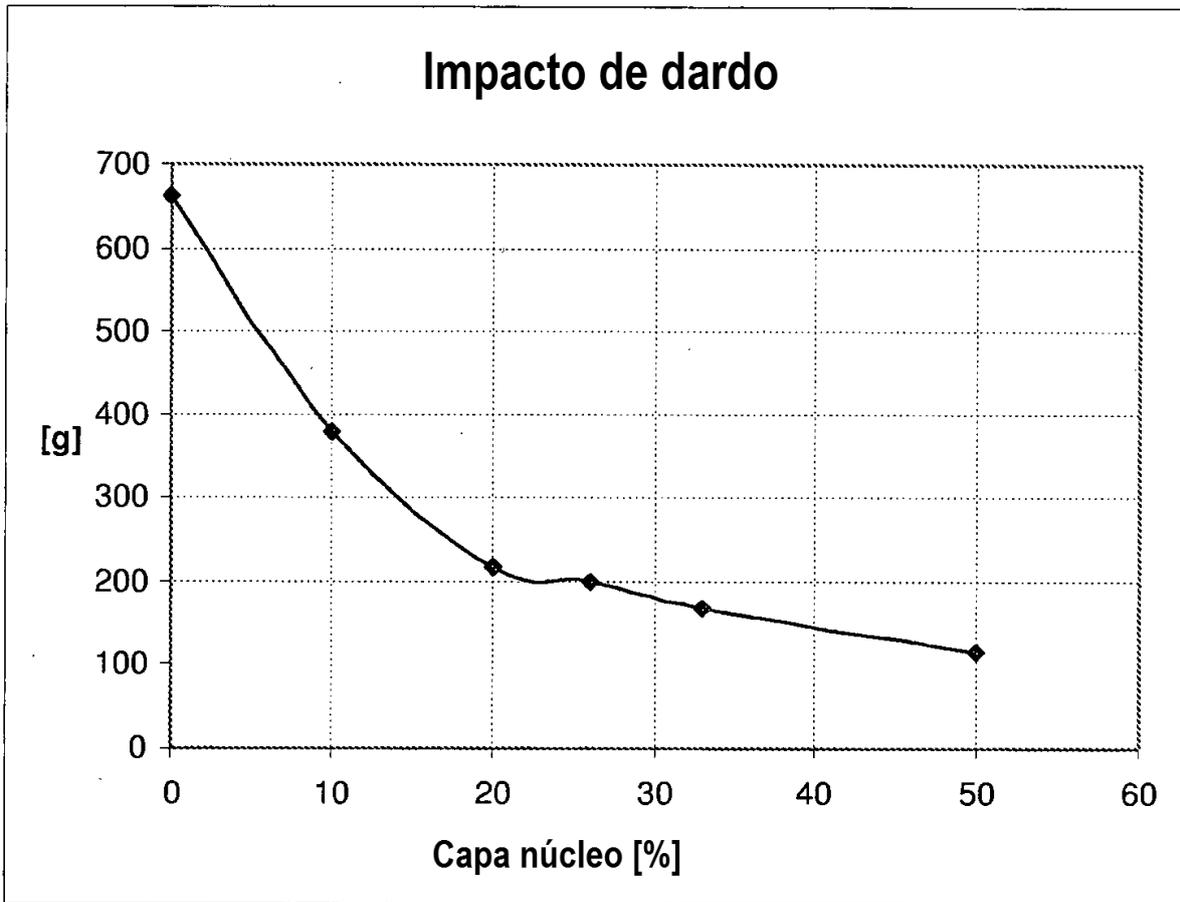


FIGURA 1

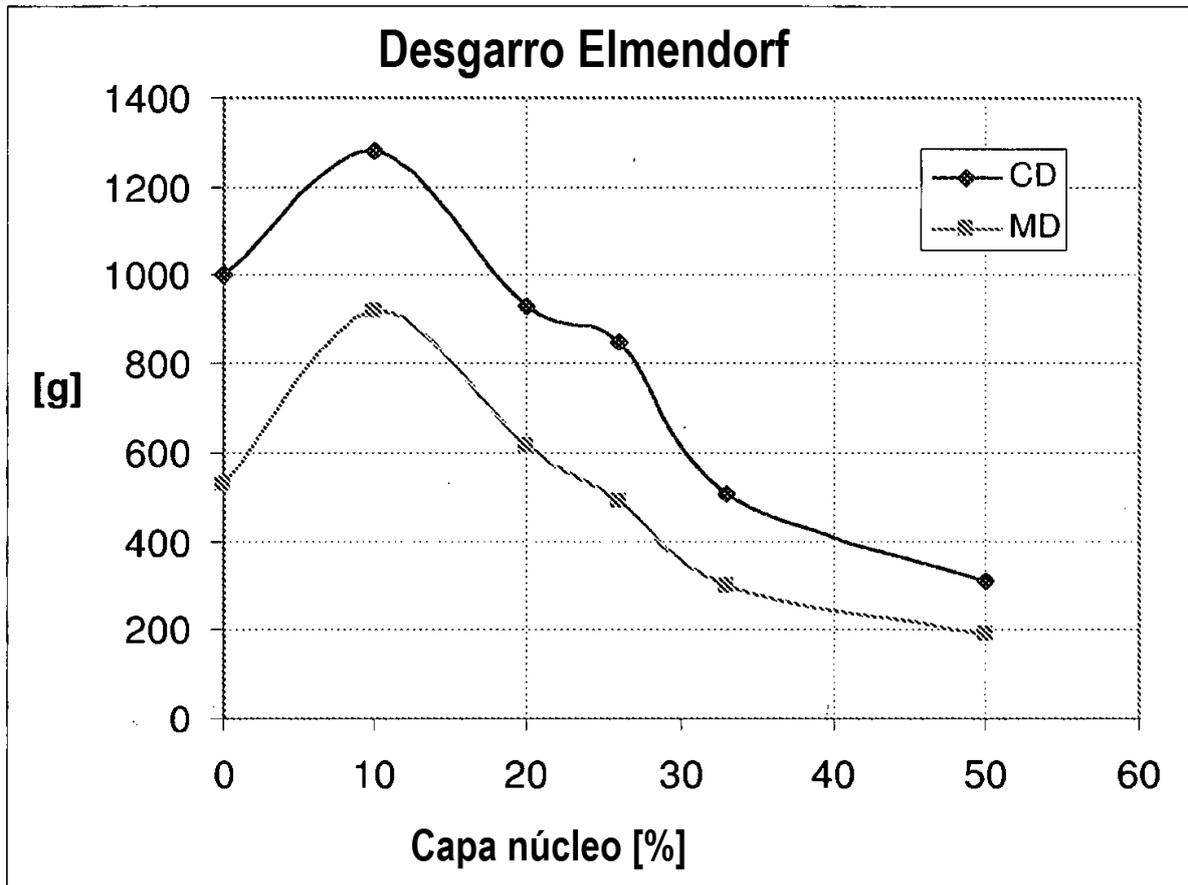


FIGURA 2

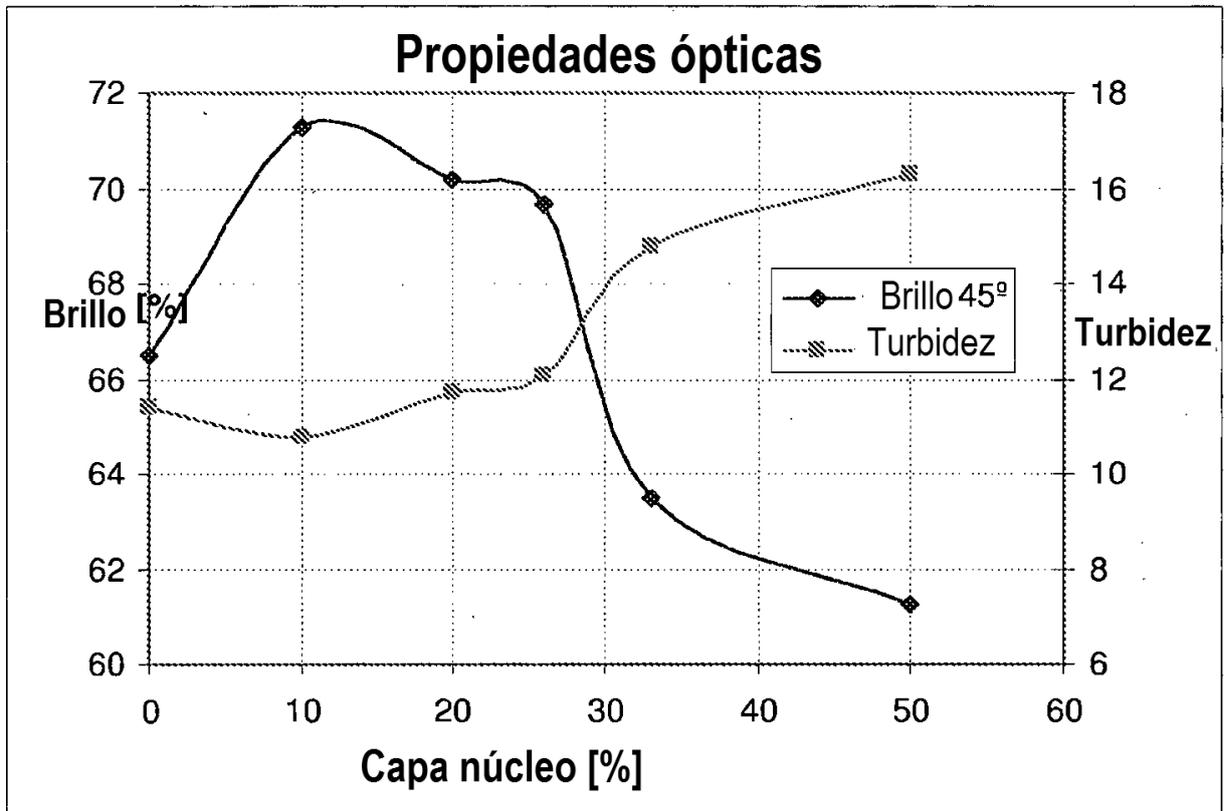


FIGURA 3

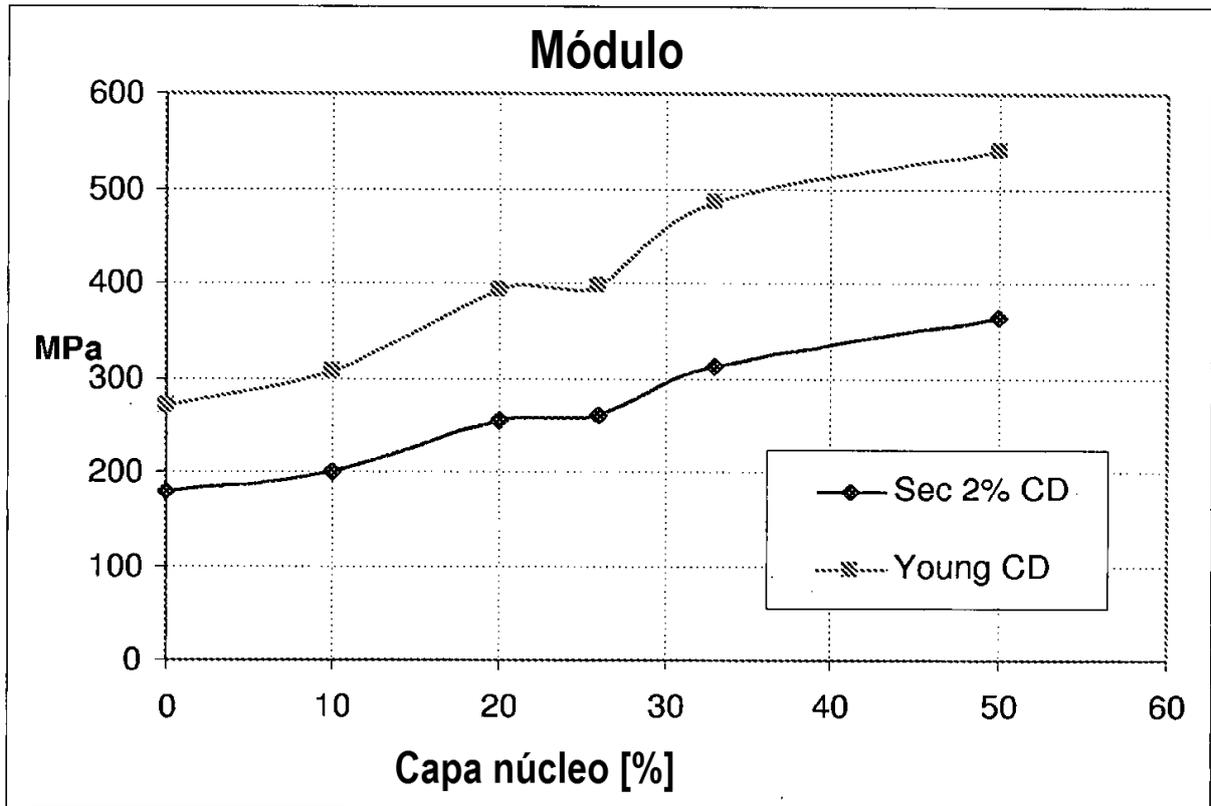


Figura 4