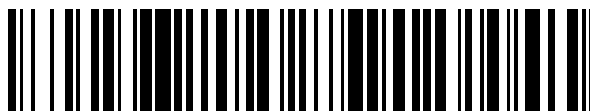


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 656 101**

51 Int. Cl.:

C08J 5/12 (2006.01)

B32B 27/32 (2006.01)

B29C 65/08 (2006.01)

B29C 65/00 (2006.01)

B32B 27/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.05.2014** **E 14167964 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.12.2017** **EP 2944466**

54 Título: **Películas orientadas de sellado**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.02.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

AARNIO-WINTERHOF, MINNA

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 656 101 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 orientadas de sellado

5 La presente invención se refiere al sellado de una película orientada poliolefínica a un sustrato tal como un sustrato poliolefínico, en particular al sellado de película poliolefínica orientada en la dirección de la máquina a un sustrato poliolefínico y especialmente al uso de soldadura ultrasónica en la formación de dicho sellado con el sustrato. En una realización adicional, el sustrato también es una película poliolefínica orientada en la dirección de la máquina.

10 Antecedentes

Se han usado películas de poliolefina en el envasado durante muchos años. Muchas de estas películas son películas orientadas que han sido estiradas, normalmente en la dirección de la máquina, para proporcionar películas ideales para la industria del envasado. Las películas orientadas ofrecen una riqueza de propiedades ventajosas, debido a un cambio en la morfología de la estructura molecular de la película tales como excelentes propiedades mecánicas, impermeabilidad a la humedad, alta resistencia a aceites y grasas y resistencia al rayado. Estas películas son frecuentemente de turbidez baja y brillo alto y pueden ser impresas encima fácilmente.

20 Las películas de polietileno orientadas en la dirección de la máquina (MDO) son, sin embargo, muy difíciles de sellar por medio de termosellado. La industria generalmente ha resuelto este problema diseñando estructuras de película multicapa complejas y usando materiales particulares en el sellado de capas de películas multicapa. Sin embargo, la exposición de la película altamente orientada a calor produce fácilmente un grave encogimiento de la película y resistencia al sellado bastante baja.

25 El sellado también es un problema grave en operaciones de películas más complejas tales como en la tecnología de de conformado, llenado y sellado. En una operación típica de sellado de películas de conformado, llenado y sellado, el fabricante tiene que sellar diferentes zonas de la película. Estas zonas pueden comprender 2, 3 o 4 capas de películas, especialmente donde están presentes refuerzos. Es difícil el termosellado de las zonas donde se encuentran espesores de 2 a 4 películas debido a que el calor aplicado es frecuentemente tan grande que la película puede dañarse. Si no se aplica calor suficiente, no se forma un sellado y está en riesgo la integridad del envase o la resistencia del sellado es escasa.

35 El termosellado en películas orientadas se complica además por el encogimiento de películas. Si se aplica demasiado calor se encogerá la película, pero demasiado poco calor y no se forma sellado.

Para películas poliolefínicas orientadas, por tanto, hay problemas en el termosellado que necesitan ser vencidos.

40 Los presentes inventores se han dado cuenta de que una posible solución a este problema es la soldadura ultrasónica. La soldadura ultrasónica es una tecnología de sellado alternativa basada en vibraciones acústicas de alta frecuencia. La soldadura ultrasónica funciona generando un voltaje muy alto y convirtiendo aquél en vibraciones de alta frecuencia por medio de un convertidor (elementos de Piëzo).

45 Se expone una superficie de película que va a sellarse a las vibraciones de alta frecuencia y que conduce a fricción entre películas e intermolecular entre la superficie de la película y el sustrato al que la película va a sellarse. Se genera calor por fricción en el área de sellado y se sellan juntos la capa de sellado de la película y el sustrato.

50 La soldadura ultrasónica ha sido tradicionalmente usada en entornos no poliolefínicos. Se ha usado con laminados normalmente hechos de papel, aluminio o películas de polímero de alta fusión, tales como poli(tereftalato de etileno). También se conoce su uso en la tecnología de los pañales.

Pero se ha sugerido el uso de soldadura ultrasónica de películas de poliolefina en algunas publicaciones. En el documento EPA-1837162, se sella una película multicapa compleja usando soldadura ultrasónica.

55 En el documento EPA-0332341, se describen revestimientos de biberones de HDPE que son estirados en la dirección transversal y soldados ultrasónicamente en un extremo. El documento US2007/0215610 también menciona soldadura ultrasónica como una opción de sellado en una película coextruída compleja para aplicaciones en microondas.

60 El documento JP2009012779 trata películas para etiquetas de botellas que pueden ser selladas mediante soldadura ultrasónica.

Los presentes inventores se han dado cuenta de que la soldadura ultrasónica ofrece una solución ideal al problema de termosellado en la película de poliolefina orientada en la dirección de la máquina (MDO).

65 Los inventores han encontrado que las películas de polietileno MDO generalmente parecen resistir a las altas fuerzas/presiones empleadas durante la soldadura ultrasónica. Las películas estiradas tienen sorprendentemente

más resistencia para resistir al "martilleo" que se produce durante la soldadura ultrasónica y, como resultado, cuando se hace un contacto suficiente entre la película y un sustrato al que la película está siendo sellado, las soldaduras resultantes son fuertes. Los sellados pueden ser más fuertes que aquellos logrados con el termosellado tradicional.

5 Los inventores han encontrado que las películas basadas en LLDPE multimodales, idealmente preparadas usando catálisis de Ziegler-Natta, son ideales para la soldadura ultrasónica. Estos polímeros dan la mejor calidad de sellado y la resistencia al sellado más alta posible.

10 Aunque se ha mostrado antes que los materiales de Borstar diseñados multimodales con alto peso molecular, combinados con material de densidad muy baja, son valiosos en la producción de películas MDO, los presentes inventores muestran ahora que las películas que contienen estos LLDPE multimodales también muestran excelentes resistencias al sellado (a los mismos espesores de película) cuando se sueldan ultrasónicamente. Las películas selladas también tienen excelente calidad, ya que debido a su resistencia la superficie de sellado no esta tan fácilmente separada de la región de sellado.

15 El uso de soldadura ultrasónica con películas de poliolefina MDO permite la formación de resistencias al sellado increíblemente altas, en la mayoría de los casos más alta de la que puede lograrse usando la tecnología de termosellado convencional.

20 Además, debido a la naturaleza de la tecnología (es decir, sin contacto con barras de sellado calientes), difícilmente se produce encogimiento de la película. El uso de soldadura ultrasónica puede permitir que tengan lugar procesos de soldadura más exactos y puede permitir la formación de una línea de soldadura suave. Esto hace que sea menos probable que se rompa el sellado y evita arrugas o lágrimas antiestéticas. El sellado de películas también puede efectuarse en presencia de contaminantes sobre la superficie de sellado.

25 Un beneficio importante adicional del uso de la soldadura ultrasónica se refiere a un ahorro de los costes de material de partida. Cuando se forma un sellado entre las superficies usando termosellado convencional, las capas pueden solaparse nada menos que 10 mm. Gran parte de este solapamiento es, por tanto, película desperdiciada. Con la soldadura ultrasónica este solapamiento puede reducirse a 6 mm. En el contexto de 2000 envases por h, eso suma una reducción significativa en desperdicios. El proceso de la invención es, por tanto, ideal para la fabricación de envases fabricados en serie tales como bolsas de transporte para la industria pesada.

30 El uso de soldadura ultrasónica es, por tanto, un salto significativo hacia adelante para el productor de películas de poliolefina MDO.

35 Sumario de la invención

40 Así, visto desde un aspecto, la invención proporciona un proceso para sellar una película de polietileno orientada en la dirección de la máquina a un sustrato, preferentemente a un sustrato de película de polietileno, que comprende poner dicha película de polietileno orientada en la dirección de la máquina y dicho sustrato en contacto y someter al menos una parte del área de contacto a ultrasonidos para formar un sellado entre dicha película y dicho sustrato; en el que dicha película de polietileno orientada en la dirección de la máquina comprende un terpolímero de polietileno de baja densidad lineal multimodal que comprende etileno y al menos dos comonómeros de alfa-olefina C3-20 y tiene una densidad de 905 a 940 kg/m³.

45 También se describe el uso de ultrasonidos en el sellado de una película de polietileno orientada en la dirección de la máquina a un sustrato en el que dicha película comprende un terpolímero de polietileno de baja densidad lineal multimodal que comprende etileno y al menos dos comonómeros de alfa-olefina C3-20 y que tiene una densidad de 905 a 940 kg/m³.

50 También se describe un proceso para el envasado de un producto, en particular un producto sensible al calor, que comprende formar un recipiente que tiene un extremo abierto de una película de polietileno; llenar dicho recipiente con dicho producto dispensando dicho producto a través del extremo abierto del recipiente; y sellar dicho recipiente soldando ultrasónicamente el extremo abierto a él mismo en el que la película comprende un terpolímero de polietileno de baja densidad lineal multimodal que comprende etileno y al menos dos comonómeros de alfa-olefina C3-20 y que tiene una densidad de 905 a 940 kg/m³.

Definiciones

60 El término orientado en la dirección de la máquina significa una película o capa de esa película que ha sido estirada al menos 3 veces su longitud en la dirección de la máquina.

65 Por polietileno se indica un polímero que contiene al menos el 70 % en peso de residuos de etileno, preferentemente al menos el 80 % en peso de residuos de etileno, preferentemente al menos el 85 % en peso de residuos de etileno.

El término LLDPE significa polietileno lineal de baja densidad y es un término de la materia. Los LLDPE de la invención tienen una densidad en el intervalo 905 a 940 kg/m³.

El término terpolímero se usa para implicar la presencia de etileno y al menos otros dos comonómeros de alfa-olefina C3-20. Preferentemente, solo hay dos comonómeros en un terpolímero. El término terpolímero de polietileno de baja densidad lineal multimodal se abreviará "terpolímero" en el presente documento.

El término copolímero se usa para indicar la presencia de uno o más comonómeros de alfa-olefina con respecto a etileno. El término copolímero engloba, por tanto, terpolímeros. Un polímero que tiene un único comonómero se llama un copolímero binario en el presente documento.

Algunos LLDPE de la invención deben obtenerse usando un catalizador de Ziegler-Natta a diferencia de otro tipo de catalizador de polietileno, en particular un catalizador de tipo metaloceno. Los catalizadores de Ziegler-Natta son muy conocidos en esta industria y el experto está familiarizado con su uso y sabe que éstos dan características en el polímero final diferentes a la de los polímeros obtenidos usando catalizadores de metaloceno.

El término película de polietileno orientada en la dirección de la máquina implica una película en la que la película en conjunto está orientada en la dirección de la máquina o donde una capa de la película está orientada en la dirección de la máquina. Así, una capa MDO podría ser llevada sobre un sustrato no MDO. Idealmente, la capa MDO presente comprende un polímero multimodal de la invención.

El sustrato y la película de polietileno se ponen en contacto, es decir, de manera que al menos una parte de la película toque al menos parte del sustrato. Puede aplicarse presión para así garantizar el buen contacto entre el sustrato y la película. Similarmente, puede aplicarse presión para cerrar el extremo abierto del recipiente antes de aplicar ultrasonidos para crear el sellado.

El término copolímero de polietileno de baja densidad lineal multimodal de la invención se refiere a un copolímero de polietileno de baja densidad lineal multimodal que comprende etileno y al menos un comonómero de alfa-olefina C3-20 y que tiene una densidad de 905 a 940 kg/m³.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a soldadura ultrasónica de una película de polietileno orientada en la dirección de la máquina (MDO) a un sustrato, preferentemente un sustrato que también es una película de polietileno.

El sustrato puede ser el mismo que o diferente de la película orientada en dirección de la máquina, pero tanto la película como el sustrato se basan preferentemente en polímeros de polietileno. Esto significa, por tanto, que la película orientada en la dirección de la máquina comprende un componente de polietileno y que el sustrato comprende un componente de polietileno.

En las películas de la invención, la película de polietileno MDO puede ser película monocapa o multicapa. Si la película es una película multicapa, entonces el terpolímero de LLDPE multimodal de la invención debe estar presente en una capa que se estira. Se prefiere si un LLDPE multimodal de la invención está presente en una capa que se sella al sustrato o en una capa adyacente a una capa sellada al sustrato. Las otras capas de la película pueden, sin embargo, contener otros polímeros como se explica en detalle más adelante.

El sustrato al que la película MDO de la invención se suelda es uno que contiene preferentemente un polietileno. Otra vez, el sustrato podría ser película monocapa o multicapa y si es película multicapa entonces los compuestos de polietileno están preferentemente presentes en la capa que se sella a la película MDO.

En una realización preferida, el sustrato es una película de polietileno orientada en la dirección de la máquina como se define en el presente documento para la película orientada. Todavía más preferentemente, el sustrato y la película orientada son la misma película, es decir, la película está siendo ultrasónicamente soldada a ella misma, es decir, se suelda una película ABC para formar una película ABCCBA.

Los sustratos de la invención pueden comprender, además de una capa basada en un polímero de polietileno, capas de barrera tales como aquellas basadas en poliamidas, alcohol etilvinílico, capas aluminizadas, polímeros de etileno-acrilato, etc.

Se observa generalmente que los polímeros que han demostrado tener excelente rendimiento de soldadura ultrasónica no son aquellos que también rinden bien en el termosellado convencional.

Terpolímeros

Las películas de la invención comprenden un terpolímero de LLDPE multimodal que comprende al menos dos comonómeros de alfa-olefina C3-20 y que tiene una densidad de 905 a 940 kg/m³. Las películas monocapa deben

comprender un terpolímero de LLDPE multimodal basado en Ziegler-Natta. Las películas multicapa pueden comprender un copolímero de LLDPE multimodal en la capa B de la película (adyacente a una capa de sellado), pero si está presente un copolímero de LLDPE multimodal en la capa de sellado (A), entonces también debe ser un copolímero de LLDPE multimodal producido por Ziegler-Natta de acuerdo a las películas monocapa.

5 La MFR₂ de los terpolímeros de la invención está preferentemente en el intervalo 0,01 a 20 g/10 min, por ejemplo 0,05 a 10 g/10 min, preferentemente 0,1 a 6,0 g/10 min. La MFR₂ de los terpolímeros de la invención está altamente preferentemente en el intervalo de 0,10 a 5 g/10 min, tal como 0,1 a 2 g/10 min.

10 La MFR₂₁ de los terpolímeros de la invención está preferentemente en el intervalo 5 a 50 g/10 min, por ejemplo 10 a 40 g/10 min.

Los terpolímeros de la invención tienen una densidad en el intervalo de 905 a 940 kg/m³, preferentemente 915-940 kg/m³, preferentemente tal como 920 a 940 kg/m³.

15 El peso molecular promedio en peso Mw de los terpolímeros de la invención es preferentemente no superior a 250.000, preferentemente no superior a 200.000, tal como 150.000 o menos. El valor mínimo es preferentemente 50.000. Mw/Mn de los terpolímeros puede variar. Valores de Mw/Mn preferidos son 3 o más, tales como 6 o más, incluso 10 o más. Se prevén intervalos de 3,5 a 40, preferentemente 8 a 30, tal como 8 a 20.

20 El terpolímero de la invención contiene al menos dos, preferentemente solo dos, comonómeros. Aquellos comonómeros son preferentemente comonómeros de alfa-olefina C3-10. Preferentemente, los comonómeros están seleccionados de 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno. Se prefiere si los comonómeros empleados son 1-buteno y 1-hexeno.

25 Las cantidades de comonómero presentes en los terpolímeros de la invención puede oscilar del 0,5 al 15 % en peso, tal como 0,5 al 12 % en peso, por ejemplo 1 al 10 % en peso.

30 Alternativamente, el contenido de comonómero global en el terpolímero es preferentemente 0,3 al 7,0 % en moles, más preferentemente 0,6 al 4,5 % en moles, más preferentemente 1,0 al 3,5 % en moles y lo más preferentemente 1,2 al 2,8 % en moles. El buteno puede estar presente en una cantidad del 0,1 al 3,0 % en moles, preferentemente 0,2 al 2,0 % en moles, más preferentemente 0,3 al 1,5 % en moles y lo más preferentemente 0,4 al 1,2 % en moles.

35 La alfa-olefina C6 a C12 puede estar presente en una cantidad del 0,2 al 4,0 % en moles, preferentemente 0,4 al 2,5 % en moles, más preferentemente 0,7 al 2,0 % en moles y lo más preferentemente 0,8 al 1,8 % en moles.

El terpolímero es multimodal. Un LLDPE unimodal posee un único pico en su espectro de GPC ya que se prepara en un proceso de una sola etapa.

40 Normalmente, una composición de polietileno, que comprende al menos dos fracciones de polietileno, que han sido producidas bajo diferentes condiciones de polimerización produciendo diferentes pesos moleculares (promedio en peso) y distribuciones de peso molecular para las fracciones, se denomina "multimodal". El prefijo "multi" se refiere al número de diferentes fracciones de polímero presentes en el polímero. Así, por ejemplo, el polímero multimodal incluye el denominado polímero "bimodal" que consiste en dos fracciones. La forma de la curva de distribución de peso molecular, es decir, el aspecto del gráfico de la fracción de peso de polímero en función de su peso molecular, de un polímero multimodal, por ejemplo, polietileno (I), mostrará dos o más máximos o al menos estará claramente ensanchada en comparación con las curvas para las fracciones individuales. Por ejemplo, si se produce un polímero en un proceso multietapa secuencial, utilizando reactores acoplados en serie y usando diferentes condiciones en cada reactor, las fracciones de polímero producidas en los diferentes reactores tendrán cada una su propia distribución de peso molecular y peso molecular promedio en peso. Cuando se registra la curva de distribución de peso molecular de un polímero tal, las curvas individuales de estas fracciones se superponen en la curva de distribución de peso molecular para el producto de polímero resultante total, normalmente dando una curva con dos o más máximos distintos.

55 En cualquier polímero multimodal hay por definición un componente de peso molecular más bajo (LMW) y un componente de peso molecular más alto (HMW). El componente LMW tiene un peso molecular más bajo que el componente de peso molecular más alto. En un polímero multimodal de uso en la presente invención, al menos uno de los componentes LMW y HMW es un copolímero de etileno que contiene al menos un comonómero de alfa-olefina C3-20. Más preferentemente, al menos el componente HMW es un copolímero de etileno que contiene al menos un comonómero de alfa-olefina C3-20 tal como dos comonómeros. Más preferentemente, el componente de peso molecular más bajo (LMW) también puede ser un copolímero de etileno que contiene al menos un comonómero de alfa-olefina C3-20. Si uno de los componentes es un homopolímero, entonces LMW es preferentemente el homopolímero.

65 El polietileno multimodal puede comprender otros componentes de polímero, por ejemplo hasta el 10 % en peso de un prepolímero de polietileno muy conocido (obtenible de una etapa de prepolimerización como es muy conocido en

la técnica). En caso de tal prepolímero, el componente de prepolímero está comprendido en uno de los componentes LMW y HMW, preferentemente el componente de LMW, como se ha definido anteriormente.

El terpolímero de la invención es preferentemente bimodal y contiene un componente LMW y HMW. El componente LMW tiene un Mw más bajo que el componente de Mw más alto. La diferencia de Mw puede ser al menos 5000 unidades. Visto alternativamente, la MFR₂ de los dos componentes debe diferenciarse al menos 5 g/10 min, teniendo el componente LMW el valor más alto.

El componente LMW del terpolímero puede tener MFR₂ de al menos 50, preferentemente 50 a 3000 g/10 min, más preferentemente al menos 100 g/10 min. Un intervalo preferido de MFR₂ del componente de LMW es, por ejemplo, 110 a 500 g/10 min. El peso molecular del componente de peso molecular bajo debe oscilar preferentemente de 20.000 a 50.000, por ejemplo 25.000 a 40.000.

Se cree que el alto MFR del componente de LMW puede contribuir a la buena movilidad de las cadenas durante el sellado y de ahí a buenas resistencias al sellado.

La densidad del componente de peso molecular más bajo puede oscilar de 930 a 980 kg/m³, por ejemplo 940 a 970 kg/m³, más preferentemente 945 a 955 kg/m³ en el caso de copolímero y 940 a 975 kg/m³, especialmente 960 a 972 kg/m³ en el caso de homopolímero.

El componente de peso molecular más bajo forma preferentemente del 30 al 70 % en peso, por ejemplo 40 al 60 % en peso del terpolímero formando el componente de peso molecular más alto del 70 al 30 % en peso, por ejemplo 60 al 40 % en peso.

El componente de peso molecular más alto tiene preferentemente un MFR₂ más bajo y una densidad más baja que el componente de peso molecular más bajo.

Es lo más preferido si el terpolímero comprende un componente de homopolímero de etileno y un componente de terpolímero, idealmente un componente de terpolímero de etileno, 1-hexeno, 1-butenio. El componente LMW es el componente de homopolímero y el componente HMW es el componente de terpolímero a este respecto.

Alternativamente, el terpolímero multimodal podría comprender dos fracciones de copolímero en tanto que haya dos comonomeros presentes. Por ejemplo, el terpolímero podría comprender una fracción de etileno-butenio y una fracción de etileno-hexeno. En esta realización, la fracción de etileno-butenio es preferentemente el componente de Mw más bajo. En una realización adicional, la invención comprende una fracción de copolímero de etileno y una fracción de terpolímero de etileno. Por ejemplo, el terpolímero puede comprender un componente de etileno-butenio (idealmente como el componente LMW) y una fracción de terpolímero de etileno-butenio-hexeno. Todas estas opciones son consideradas terpolímeros en el presente documento.

Se prefiere el uso de un componente LMW de homopolímero de etileno con un componente HMW de terpolímero, idealmente un terpolímero C2/C4/C6.

Los polímeros que cumplen las definiciones anteriores son conocidos en la técnica y están disponibles de Borealis y otros, por ejemplo con el nombre comercial del tipo Borstar.

Un polímero especialmente preferido es BorShape™ FX1001 o FX1002 (Borealis AG - Viena, Austria) o BorShape™ FX1001 (Borealis AG - Viena, Austria).

Preparación de polietileno

Los terpolímeros de la invención pueden producirse usando catálisis de Ziegler-Natta o catálisis de sitio único (mLLDPE), pero preferentemente se producen usando un catalizador de Ziegler-Natta. Tales catalizadores son muy conocidos en la técnica. Así, para la preparación de los polímeros de la presente invención pueden usarse métodos de polimerización muy conocidos para el experto. Como catalizador puede usarse cualquier catalizador de Ziegler-Natta estereoespecífico habitual. Un componente esencial en aquellos catalizadores son los componentes de catalizador sólidos que comprenden un compuesto de titanio que tiene al menos un enlace titanio-halógeno, un compuesto donante de electrones interno y un haluro de magnesio en forma activa como soporte para tanto el componente de titanio como el compuesto donante. Los catalizadores pueden contener compuestos - como donante de electrones interno - seleccionados de éteres, cetonas, lactonas, compuestos que contienen átomos de N, P y/o S y ésteres de ácidos mono y dicarboxílicos.

Los polímeros multimodales, por ejemplo bimodales, se producen preferentemente mezclando cada uno de los componentes *in situ* durante el proceso de polimerización de los mismos (el llamado proceso *in situ*) de un modo conocido en la técnica.

Los copolímeros multimodales útiles en la presente invención se obtienen preferentemente por mezcla *in situ* en un proceso de polimerización multietapa, es decir, dos o más etapas, que incluye proceso en solución, suspensión y fase gaseosa, en cualquier orden. Aunque es posible usar diferentes catalizadores de un solo sitio en cada etapa del proceso, se prefiere si el catalizador empleado es el mismo en ambas etapas.

Idealmente, por tanto, los polímeros multimodales de la invención se producen en polimerización de al menos dos etapas usando el mismo catalizador. Así, por ejemplo, pueden emplearse dos reactores de suspensión o dos reactores de fase gaseosa, o cualquier combinación de los mismos, en cualquier orden. Preferentemente, sin embargo, el polietileno se produce usando una polimerización en suspensión en un reactor de bucle, seguido de una en fase gaseosa en un reactor en fase gaseosa.

Es muy conocido un sistema de reactor de bucle - en fase gaseosa como la tecnología de Borealis, es decir, como un sistema de reactores BORSTAR™. Un proceso multietapa se desvela, por ejemplo, en el documento EP517868.

Las condiciones usadas en un proceso tal son muy conocidas. Para reactores de suspensión, la temperatura de reacción generalmente estará en el intervalo 60 a 110 °C, por ejemplo 85-110 °C, la presión del reactor generalmente estará en el intervalo 5 a 80 bar, por ejemplo 50-65 bar, y el tiempo de residencia generalmente estará en el intervalo 0,3 a 5 horas, por ejemplo 0,5 a 2 horas. El diluyente usado generalmente será un hidrocarburo alifático que tiene un punto de ebullición en el intervalo -70 a +100 °C, por ejemplo propano. En tales reactores, la polimerización puede efectuarse, si se desea, en condiciones supercríticas. La polimerización en suspensión también puede llevarse a cabo en bloque donde el medio de reacción se forma a partir del monómero que se polimeriza.

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

Puede añadirse un agente de transferencia de cadena, preferentemente hidrógeno, según se requiera a los reactores. Puede preceder una etapa de prepolimerización al proceso de polimerización actual.

Los polímeros de la invención no son en sí mismos nuevos y se conocen procesos para su fabricación. También están comercialmente disponibles.

Se apreciará que ambos componentes de polietileno de las películas de la invención pueden contener aditivos de polímero convencionales. Estos normalmente forman menos del 5 % en peso, tal como menos del 2 % en peso del material de polímero. También pueden incluirse aditivos, tales como antioxidantes, fosfitos, aditivos de adherencia, pigmentos, colorantes, cargas, agente antiestático, adyuvantes de procesamiento, clarificantes, y similares, en los polímeros de la presente invención y, por tanto, en las partículas formadas a partir de ellos. Las películas también pueden contener aditivos convencionales tales como agentes de fluidez, agentes de deslizamiento, agentes de desmoldeo, etc. Estos aditivos son muy conocidos en la industria y su uso será conocido para el experto.

Fabricación de películas MDO

Las películas de la invención son películas sopladas o coladas fabricadas por (co)extrusión y soplado / colada como es muy conocido en la técnica. Las películas de la invención tienen preferentemente 100 a 600 micrómetros de espesor antes de la orientación, preferentemente 100 a 400 micrómetros. Después de la orientación, la película de la invención normalmente tiene 15 a 200 µm, más preferentemente 20 a 150 µm de espesor. Se prefiere especialmente si las películas tienen 20 a 120 µm de espesor después de la orientación, tal como 25 a 90 micrómetros.

Las películas de la invención pueden ser monocapa. Si se desean películas monocapa, se prefiere si el terpolímero de la invención es el principal polímero presente. Preferentemente, forma al menos el 50 % en peso de la película monocapa. Algunas películas monocapa podrían comprender al menos el 75 % en peso de terpolímero, o al menos el 85 % en peso. Algunas películas monocapa consisten esencialmente en el terpolímero de la invención. Si están presentes otros polímeros dentro de la película monocapa MDO, se prefiere si aquellos son LDPE (polietileno de baja densidad) o LLDPE unimodales o vLDPE (por ejemplo, materiales de Queo).

LDPE de uso a este respecto son homopolímeros producidos en un proceso a alta presión como se conoce en la técnica. Tienen una densidad de entre 905 y 935 kg/m³. La MFR₂ de LDPE está altamente preferentemente en el intervalo de 0,10 a 5,0 g/10 min, tal como 0,1 a 2,0 g/10 min.

El vLDPE de la invención puede tener una densidad inferior a 905 kg/m³, tal como 860 a 900 kg/m³. Estos compuestos son materiales de tipo plastómero.

LLDPE unimodales son preferentemente LLDPE de metaloceno unimodales idealmente con un solo comonómero. La MFR₂ de compuestos de LLDPE unimodal puede estar en el intervalo 0,01 a 20 g/10 min, por ejemplo 0,05 a

10 g/10 min, preferentemente 0,1 a 6,0 g/10 min. La MFR₂ está altamente preferentemente en el intervalo de 0,10 a 5 g/10 min, tal como 0,1 a 2 g/10 min.

5 El LLDPE unimodal puede tener una densidad en el intervalo de 905 a 940 kg/m³, preferentemente 915-935 kg/m³, preferentemente tal como 920 a 930 kg/m³. Un LLDPE unimodal de metaloceno está especialmente favorecido.

Puede tener del 10 al 50 % en peso de otras poliolefinas presentes en la película MDO, tal como 10 al 30 % en peso de otras poliolefinas presentes.

10 Se prefiere si las películas de la invención son multicapa. Se forman preferentemente películas multicapa a partir de al menos dos capas, tales como al menos tres capas, tales como 3 capas, 5 capas o 6 capas. Las películas comprenden preferentemente, por tanto, al menos las capas A, B y opcionalmente C.

15 La invención prevé el uso de dos tipos de películas multicapa, películas laminadas como se describe además más adelante en las que una capa de la película es estirada y laminada MDO sobre una película no MDO y películas multicapa completamente MDO en las que todas las capas de las películas están estiradas.

20 En el aspecto de películas multicapa completamente MDO, debe haber capas A y B. La capa (A) de la película es preferentemente una capa externa. Está preferentemente implicada en sellar la película (idealmente a ella misma). Dicha capa (A) puede consistir, por tanto, esencialmente en el LLDPE multimodal de la invención. Alternativamente, dicha capa (A) comprende preferentemente al menos un terpolímero multimodal LLDPE. Idealmente, esta capa es una capa de ese terpolímero multimodal LLDPE con un LLDPE unimodal, en particular un LLDPE unimodal de metaloceno.

25 Estos LLDPE de un solo sitio confieren excelente comportamiento de sellado a las películas. La capa (A) también puede ser una mezcla del componente de LLDPE multimodal y un polietileno de muy baja densidad de densidad inferior a 905 kg/m³, tal como un plastómero.

30 Dicha capa (B) comprende preferentemente, por ejemplo, consiste en un terpolímero LLDPE multimodal de la invención.

35 La capa (C), si está presente, comprende preferentemente la misma estructura que la capa (A). Películas preferidas de la invención son, por tanto, películas de tipo ABA. Alternativamente, ésta puede ser una construcción de película de 3 capas donde en C está la capa de bloqueo que forma en total una estructura de película de 6 capas ABCCBA, por ejemplo como se describe más adelante. Capas de bloqueo de interés se basan en materiales de tipo vLDPE, por ejemplo al menos el 50 % en peso de tales polímeros de vLDPE, por ejemplo como se ha descrito anteriormente en referencia a la capa A.

40 Capas de películas

45 El término "consiste esencialmente en", usado más adelante en relación con los materiales de capa de película, pretende excluir solo la presencia de otros componentes de poliolefina, preferentemente otros polímeros. Así, dicho término no excluye la presencia de aditivos, por ejemplo aditivos de película convencionales, es decir, cada capa puede contener independientemente aditivos de película convencionales tales como antioxidantes, estabilizadores de UV, secuestrantes de ácido, agentes de nucleación, agentes antiapelmazantes, agentes de deslizamiento, etc., además de agente de procesamiento de polímeros (PPA), etc.

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

Capa (A)

55 Por consiguiente, en una primera realización preferible (i) de la invención, dicha capa (A) comprende una mezcla de un copolímero de LLDPE multimodal (preferentemente terpolímero) y LLDPE unimodal o polietileno de muy baja densidad. En esta realización (i), una capa (A) comprende preferentemente 40-75 % en peso de copolímero de LLDPE multimodal, más preferentemente 40 al 70 % de copolímero de LLDPE multimodal. La capa (A) de la realización (i) comprende preferentemente 25-60 % en peso de LLDPE unimodal o polietileno de muy baja densidad, más preferentemente 30-60 % en peso. El uso de una división 70/30 % en peso de LLDPE multimodal y unimodal o polietileno de muy baja densidad es especialmente preferido aquí. La capa (A) consiste preferentemente esencialmente de estos componentes.

Capa (B)

65 La capa (B) comprende preferentemente al menos 50 % en peso, preferentemente al menos 60 % en peso, más preferentemente al menos 70 % en peso, de un terpolímero LLDPE multimodal de la invención. En algunas realizaciones, se prefiere incluso aproximadamente el 80 % en peso o más de terpolímero LLDPE multimodal. El

LLDPE multimodal es preferentemente un polímero znLLDPE multimodal (es decir, uno producido usando catálisis de Ziegler-Natta). Preferentemente, dicha capa (B) consiste en terpolímero(s) de LLDPE multimodal. Puede, por tanto, comprender una mezcla de dos LLDPE multimodales o un único polímero LLDPE multimodal.

5 Capa (C)

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

10 La distribución del espesor de película (%) de una película de capas ABC es preferentemente 20 al 40 %/20-60 %/20-40 % del espesor de película total (100 %).

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

- 15
20
- (i) una primera capa externa (A),
 - (ii) una segunda capa externa (B),
 - (iii) una primera capa interna (C),
 - (iv) una segunda capa interna (C),
 - (v) una tercera capa externa (B) y
 - (vi) una cuarta capa externa (A)

25 Esta película está formada preferentemente de dos películas de tipo ABC idénticas y puede argumentarse que las capas C del centro se fusionan para convertirse en una (y, por tanto, una construcción de 5 capas). Para una estructura de película ABCCBA, el espesor de las capas puede ceñirse al 7,5-27,5 %/15-35 %/5-25 %/15-35 %/7,5-27,5 %, en el que el espesor de película total es del 100 % y la cantidad de capa de núcleo es la suma de dos capas (C).

30 En una estructura ABCCBA se prefiere si las capas (C) no son las mismas que las capas (A). En particular, las capas (C) pueden comprender un polietileno de muy baja densidad como se define anteriormente en este documento.

35 Cada capa A, B o C puede tener independiente una composición como se define anteriormente en este documento. Idealmente, la película ABCCBA se forma a partir de dos películas ABC idénticas laminadas juntas mediante sus capas (C).

40 Se prefiere que la capa de sellado forme al menos el 18 % del espesor total de la película, preferentemente al menos el 20 %, especialmente al menos el 25 % del espesor de la película. Si la capa de sellado es demasiado delgada, las propiedades de sellado de la película son peores.

Las películas de la invención pueden poseer valiosas propiedades mecánicas tales como alta resistencia al impacto, rigidez y planaridad, es decir, rigidez a la flexión, resistencia al calor y propiedades de tracción.

45 Y, lo que es más importante, la máxima fuerza de sellado lograda usando soldadura ultrasónica es tan buena como o mejor que la que puede lograrse usando el termosellado convencional.

50 Con el fin de fabricar películas completamente MDO para ser selladas según la invención, normalmente se extruyen simultáneamente al menos dos corrientes de fundido de polímero (es decir, coextruyen) a través de un canal multitubular, boquilla anular o circular para formar un tubo que es soplado, inflado y/o enfriado con aire (o una combinación de gases) para formar una película. La fabricación de película soplada es un proceso muy conocido.

55 La película de la invención normalmente se producirá por extrusión a través de una boquilla anular, soplando en una película tubular que forma una burbuja que colapsa entre rodillos de compresión después de la solidificación. Pueden usarse técnicas de producción de película convencionales a este respecto. Normalmente, las capas se extruirán a una temperatura en el intervalo 160 °C a 240 °C, y se enfriarán soplando gas (generalmente aire) a una temperatura de 10 a 50 °C para proporcionar una altura de la línea de congelación de 2 a 8 veces el diámetro de la boquilla. La relación de soplado debe estar generalmente en el intervalo 2 a 5, preferentemente 2,5 a 4. Diámetros de boquilla adecuados están en el intervalo 100 a 300 mm o incluso más alto.

60 Las películas se estiran entonces en la dirección de la máquina para formar una película orientada. El estiramiento se efectúa a al menos 3 veces la longitud de película original. El estiramiento se efectúa en la dirección de la máquina, aunque en teoría también podría ocurrir algo de estiramiento en la dirección transversal. Por tanto, las películas pueden estar biaxialmente orientadas. Aquí se prevé el uso de películas BOPP.

65 Pueden prepararse películas biaxialmente orientadas mediante dos procesos diferentes – proceso de bastidor tubular (burbuja) o de estiramiento. Ambos procesos se usaron anteriormente en la producción comercial de

películas de polipropileno biaxialmente orientadas y ambos se usan todavía hoy en día (Edward P. Moore, Jr., Polypropylene Handbook, Hanser Publishers, 1996, 374 a 375). El proceso de marco tubular está favorecido para producir películas muy finas.

- 5 El proceso de bastidor de estiramiento es más común debido a los costes variables más bajos resultantes de la salida muy alta y disponibilidad más amplia de la tecnología que los procesos de bastidor tubular de estiramiento.

10 En el proceso de bastidor de estiramiento la orientación biaxial de la película se logra convencionalmente extrayendo la película longitudinalmente ("dirección de la máquina" (MD)) y entonces, con un bastidor de estiramiento, extrayendo la película en una dirección perpendicular a la dirección de la máquina ("dirección transversal" (TD)).

15 En la orientación de la dirección de la máquina (MDO), la película está pasando sobre un conjunto calentado de rodillos. La temperatura de estos rodillos generalmente está entre 120 y 130 °C, pero ocasionalmente algunas líneas están usando temperaturas más altas, por ejemplo líneas de velocidad rápida.

Las relaciones de estiramiento para película orientada pueden ser de hasta 10 en la dirección de la máquina (MDO), preferentemente 4 a 8, especialmente 4 a 6.

20 Preferentemente, las películas están orientadas en la dirección de la máquina solo.

Laminados

25 En una realización preferida de la invención, la película que va a sellarse es una película laminada. En la película laminada, se lamina una película MDO con una película no MDO y la película combinada se sella entonces ultrasónicamente a un sustrato. La parte de película MDO puede ser película MDO monocapa como se describe en el presente documento o una película multicapa como se describe en el presente documento. La película monocapa o multicapa se lamina entonces a una película no orientada tal como una película soplada. Esa película soplada es idealmente una película de polietileno multicapa.

30 La película MDO que se lamina es preferentemente una película monocapa en la que el copolímero multimodal de la invención forma la parte principal, por ejemplo al menos el 50 % en peso, de la misma, tal como al menos el 70 % en peso de la misma. Sin embargo, la película MDO monocapa puede contener otros componentes, tales como un vLDPE que tiene una densidad inferior a 905 kg/m³ y/o LDPE como se ha definido anteriormente. Se prefiere si la película monocapa usada en este aspecto tiene un espesor después del estiramiento de al menos 20 micrómetros, por ejemplo 20 a 80 micrómetros.

La capa de película MDO proporciona al laminado global buenas propiedades ópticas, rigidez, resistencia a la perforación y buen soporte para el proceso de sellado, especialmente en el contexto de un proceso de soldadura ultrasónica.

40 La película MDO se lamina a una segunda película que no es una película MDO. Preferentemente, es una película soplada. La película es preferentemente multicapa que comprende al menos las capas A', B' y C'. La capa A' es la capa que se lamina a la película MDO. La capa A' comprende preferentemente LDPE como el principal componente, por ejemplo al menos el 50 % en peso de LDPE, tal como el 70 % en peso de LDPE. LDPE adecuados son como se define anteriormente en este documento. También puede comprender copolímero de LLDPE multimodal de la invención, en particular un terpolímero de la invención. Si está presente, ese componente puede formar hasta el 30 % en peso de la capa A', tal como hasta el 20 % en peso de la capa. La adición del copolímero de la invención aumenta especialmente la rigidez a la flexión, pero también la tenacidad de la película laminada.

50 La capa B' provee a la película soplada de resistencia. El principal componente de la capa B' debe ser un copolímero de LLDPE multimodal de la invención, por ejemplo, el 50 % en peso de la capa B' debe comprender un polímero tal, tal como al menos el 70 % en peso de la capa B'. Esta capa también puede comprender LDPE como se define anteriormente en este documento, por ejemplo hasta el 20 % en peso de LDPE. Preferentemente, sin embargo, la capa B' consiste esencialmente en el copolímero de LLDPE multimodal de la invención. Ésta debe basarse idealmente en un polímero de Ziegler-Natta. El uso del copolímero multimodal de la invención en la capa B' provee a la película laminada de rigidez y resistencia y proporciona buen soporte a la película durante un proceso de envasado.

60 La capa B' está directamente adyacente a la capa de sellado C' que se sella ultrasónicamente a un sustrato. La capa C' se basa preferentemente en un copolímero de LLDPE de metaloceno multimodal. La capa C' podría comprender al menos el 50 % en peso de un polímero tal, tal como al menos el 75 % en peso de un polímero tal. Además, la capa C' podría comprender un vLDPE u opcionalmente un copolímero de LLDPE multimodal de Ziegler-Natta de la invención.

65 La película de este aspecto de la invención se sella idealmente ultrasónicamente a ella misma para así formar una estructura MDO:A':B':C':C':B':A':MDO.

Así, visto desde un aspecto adicional, la invención proporciona una película laminada que comprende:

(I) una película MDO que comprende al menos 50 % en peso de un copolímero de LLDPE multimodal de la invención;

(II) una película no orientada que tiene tres capas A', B' y C' en la que dicha capa A' está laminada a dicha película MDO y comprende al menos 50 % en peso de LDPE; dicha capa B' comprende al menos 50 % en peso de un copolímero de LLDPE multimodal producido por Ziegler-Natta de la invención; y dicha capa C' comprende al menos 50 % en peso de un LLDPE multimodal de metaloceno.

Visto desde otro aspecto, la invención proporciona un proceso de sellado de una película de polietileno orientada en la dirección de la máquina multicapa a un sustrato, preferentemente a un sustrato de película de polietileno, que comprende poner una capa externa de dicha película de polietileno multicapa y dicho sustrato en contacto y someter al menos una parte del área de contacto a ultrasonidos para formar un sellado entre dicha capa externa de dicha película multicapa orientada en la dirección de la máquina y dicho sustrato; en la que dicha película de polietileno multicapa orientada en la dirección de la máquina comprende una capa externa (C), una capa (B) adyacente a dicha capa externa y una capa MDO, comprendiendo dicha capa (B) un copolímero de polietileno de baja densidad lineal multimodal que comprende etileno y al menos un comonomero de alfa-olefina C3-20 y que tiene una densidad de 905 a 940 kg/m³; y comprendiendo dicha capa MDO un copolímero de polietileno de baja densidad lineal multimodal que comprende etileno y al menos un comonomero de alfa-olefina C3-20 y que tiene una densidad de 905 a 940 kg/m³.

Visto desde otro aspecto, la invención proporciona sellar ultrasónicamente una película como se ha definido anteriormente a la misma para formar una estructura (I)A'B'C'C'B'A'(I).

La estructura de película laminada tiene preferentemente un espesor de normalmente de 20 - 120 µm, dependiendo de la aplicación (peso y tamaño de la mercancía envasada). Puede tener una distribución de capa (A/B/C) de 10-35 % / 30-80 % / 10-35 %.

El uso de esta película MDO en la estructura laminada podría permitir la sustitución de películas de soporte más convencionales tales como PET orientado. Esto es importante, ya que el reciclado de las películas laminadas que contienen poliolefinas y PET, etc., es sorprendentemente más difícil en comparación con una solución de monomaterial. Una película como se define en el presente documento en la que se usa un LLDPE multimodal en vez de PET es más fácilmente reciclable.

El reciclado mejorado es un aspecto importante de las películas laminadas de la invención.

Soldadura ultrasónica

Una vez se ha preparado la película orientada y el sustrato, necesita formarse un sellado entre ellos. Esto se logra por soldadura ultrasónica. En la soldadura ultrasónica se genera calor en el área de unión entre la película y el sustrato por vibración mecánica, causando fricción que hace que los materiales se sellen para plastificar, forjando una conexión insoluble entre las partes.

La soldadura ultrasónica utiliza una herramienta de soldadura (el sonotrodo) que normalmente está orientada para aplicar vibraciones horizontalmente o verticalmente. La calidad del sellado es muy uniforme, debido a que la transferencia de energía y el calor interno liberado siguen siendo constantes y están limitados al área de sellado.

Debido a que la soldadura ultrasónica tiene requisitos de energía muy baja, no usa consumibles, no requiere agua de refrigeración, y tiene modestos requisitos de espacio, la soldadura ultrasónica proporciona soluciones rentables respetuosas con el medioambiente al problema del sellado de polímeros.

Las partes que van a soldarse se ponen en primer lugar en contacto y se intercalan entre un nido moldeado fijo (yunque) y un sonotrodo conectado a un transductor. La frecuencia de ultrasonidos puede ser adaptada para efectuar un sellado en los materiales que se sellan. Al menos parte del área de contacto entre la película y el sustrato se somete, por tanto, a ultrasonidos. Se apreciará que la película y el sustrato pueden estar en contacto entre sí a lo largo de un área mayor que es en realidad sellada precisamente debido a la naturaleza del proceso.

Las vibraciones de ultrasonidos necesarias podrían variar dependiendo de la naturaleza de la película que se sella, etc. Normalmente, pueden emplearse frecuencias de ultrasonidos en el intervalo de 15 kHz a 70 kHz.

El tiempo durante el cual las superficies de sellado se exponen a ultrasonidos puede ser muy corto, tal como 50 a 200 ms.

La energía ultrasónica funde el contacto puntual entre la película y el sustrato al que la película está siendo sellada, creando un sellado cuando se detiene el ultrasonidos (o la película se aleja de la fuente de ultrasonidos). La soldadura ultrasónica produce la fusión local del plástico debido a la absorción de energía de vibración.

5 El uso de soldadura ultrasónica es altamente ventajoso, ya que la película no se pone en contacto con una barra de sellado caliente. El sonotrodo sigue frío durante todo el proceso. Esto previene, por tanto, la acumulación de polímero fundido sobre la barra de sellado y, por lo tanto, la intensa limpieza de esa barra después del sellado. Por tanto, hay una pausa significativamente reducida usando soldadura ultrasónica a diferencia de termosellado.

10 Todavía puede efectuarse un excelente sellado, aunque hay contaminación presente. Es común que una de las superficies de sellado pueda ponerse en contacto con el material que se envasa, contaminando la superficie de sellado. A pesar de tal contaminación, todavía puede formarse un fuerte sellado usando soldadura ultrasónica. Parece que la aplicación de ultrasonidos elimina mecánicamente el contaminante del área de sellado. Esto es importante cuando el producto que se envasa es uno que da olor cuando se calienta. Por ejemplo, si se termosella pienso para mascotas con contaminante en el área de sellado, el resultado es un olor a quemado del pienso para mascotas. El uso de soldadura ultrasónica evita ese problema.

20 Un beneficio más importante adicional de la soldadura ultrasónica es el evitar el encogimiento de películas. En película orientada, el encogimiento es un problema enorme, ya que estas películas tienen una gran tendencia al encogimiento. Evitando alta temperatura, se minimiza el encogimiento del sellado. Además, los presentes inventores evitan exponer el contenido de un envase a alta temperatura. Esto es importante si el producto es uno que se degrada fácilmente en el calor.

25 Se prefiere que durante la operación de soldadura ultrasónica la película no se encoja más del 5 % en ninguna dirección.

30 El uso de soldadura ultrasónica puede permitir más flexibilidad en el diseño de películas para el envasado. Para la soldadura ultrasónica, la adhesividad en caliente no es un problema, ya que el calor circula después de sellar capas de película adyacentes (más frías). En caso de termosellado, las capas adyacentes son más calientes que el sellado y eso limita la adhesividad en caliente. Esto limita, por tanto, la naturaleza de películas que pueden usarse en el entorno de termosellado.

Esto hace que la invención sea ideal para el envasado de productos sensibles al calor.

35 El uso de soldadura ultrasónica también permite una reducción en el espacio de cabeza en el envase. Normalmente, se usa un gran espacio de cabeza para prevenir que el calor de la operación de sellado dañe las mercancías envasadas. Con la soldadura ultrasónica puede vencerse este problema y podría necesitarse menos película por gramo de material envasado.

40 Aplicaciones

Las películas de la invención pueden emplearse en una amplia variedad de aplicaciones finales, sin embargo, son de particular interés en la fabricación de envases, especialmente envases para alimentos, bebidas o médicos o envases de mercancías en sacos de transporte para la industria media o la industria pesada.

45 En particular, las películas pueden ser utilizadas en la tecnología de conformado, llenado y sellado o en la formación de bolsas de base plana. Es una característica particular de la invención que los materiales descritos en el presente documento puedan someterse a soldadura ultrasónica, además de termosellado convencional. En particular, la soldadura ultrasónica podría usarse para sellar en la dirección transversal, mientras que el termosellado se usa para la dirección de la máquina.

50 Preferentemente, las películas se sellan dentro de una línea de envasado de conformado, llenado y sellado (FFS) vertical, en la que la película orientada se suelda inicialmente a partir de la película plana, preferentemente por soldadura ultrasónica. La película puede entonces ser soldada ultrasónicamente con una primera costura transversal, el envase llenado y cerrado por medio de termosellado o soldadura ultrasónica.

60 En una máquina de FFS típica, la máquina se carga con un rollo plano continuo de película orientada. La película orientada se aproxima a la parte trasera de un tubo cónico hueco largo, y cuando el centro del plástico está cerca del tubo, los bordes exteriores de la película forman solapas que envuelven el tubo cónico. Se tira de la película hacia abajo alrededor del exterior del tubo y una barra de termosellado vertical se sujeta sobre los bordes de la película, uniendo la película por fusión los bordes de la costura juntos.

65 Para empezar el proceso de embolsado, una barra de sellado horizontal se sujeta sobre el borde inferior del tubo, uniendo la película junta, y cortando cualquier película por debajo. El extremo de tubo cerrado se baja entonces sobre una mesa de pesado de precisión y el producto que va a embolsarse se va dispensando a través del tubo cónico largo en el centro de la bolsa. Cuando se alcanza el peso bruto de la bolsa llena de producto, se deja de

llenar y la barra de sellado horizontal sella la parte superior de la bolsa, y simultáneamente forma la parte inferior de la siguiente bolsa por encima. Esta bolsa se corta entonces del tubo y ahora es un envase sellado. Hay varias operaciones de sellado durante un proceso FFS, por tanto, y puede usarse soldadura ultrasónica en lugar de una o más de aquellas operaciones de termosellado. En particular, la soldadura ultrasónica sustituye cualquier aparato de termosellado en dirección transversal.

También están disponibles sistemas dobles para envases sellados en cuatro lados, además de envases que requieren diferentes materiales para cada lado. Los sistemas dobles usan dos rodillos de película de partida en lugar de uno, que se alimentan desde lados opuestos de la máquina. Las capas inferior y superior se termosellan juntas para formar la bolsa, y el producto se carga desde la parte superior. La bolsa con producto cargado avanza entonces hacia abajo y se sella la parte superior y se corta la bolsa. El sellado de la parte superior de la bolsa forma la parte inferior de la siguiente bolsa.

Nuevamente puede usarse soldadura ultrasónica para efectuar una o más de estas operaciones de termosellado.

Las películas son especialmente útiles en sacos de transporte para la industria pesada o sacos de transporte para la industria media. Para proporcionar resistencia, los sacos de transporte para la industria pesada se proveen frecuentemente de refuerzos. Donde hay un refuerzo, el espesor de película es especialmente alto ya que hay numerosos pliegues de película para sellar juntos. El uso de termosellado en ese entorno es difícil, ya que el calor requerido para sellar todas las capas es demasiado alto. El uso de soldadura ultrasónica puede crear un sellado de alta calidad independiente del número de capas presentes.

Las bolsas de base plana se fabrican frecuentemente por medio de termosellado. El cierre real de la bolsa después de llenar puede efectuarse por soldadura ultrasónica. Es un aspecto adicional de la invención, por tanto, que las películas orientadas de la invención puedan ser tanto termoselladas como ultrasónicamente soldadas a un sustrato. Donde se requiere más de un sellado en un envase, ambas técnicas podrían usarse en la formación del envase.

La presente invención es de particular utilidad en la formación de productos sensibles al calor que incluyen todos los tipos de comida/bebidas humanas, pienso para mascotas, productos no consumibles sensibles al calor, etc.

Una característica particular de la invención se representa en la Figura 1. Aquí, se representa un proceso de conformado, llenado y sellado en el que a es la longitud de la bolsa FFS, b es el espacio de cabeza dentro de la bolsa y c es el exceso de soldadura. Usando soldadura ultrasónica se prevé que los valores de tanto b como c puedan reducirse, quizás por una cantidad combinada de hasta el 10 %. Eso podría permitir que un saco para la industria pesada de 70 g se redujera a un saco para la industria pesada de 69 g. En el contexto de 400 toneladas de bolsas por año, esto es un adicional de +80.000 bolsas.

La invención se describirá ahora con referencia a los siguientes ejemplos no limitados y figura.

Velocidad de flujo del fundido

La velocidad de flujo del fundido (MFR) se determina según ISO 1133 y se indica en g/10 min. La MFR es una indicación de la viscosidad del fundido del polímero. La MFR se determina a 190 °C para polietileno y a 230 °C para polipropileno. La carga bajo la que la velocidad de flujo del fundido se determina se indica normalmente como un subíndice, por ejemplo, MFR₂ se mide bajo 2,16 kg de carga (condición D), MFR₅ se mide bajo 5 kg de carga (condición T) o MFR₂₁ se mide bajo 21,6 kg de carga (condición G).

Contenido de comonomero (RMN):

El contenido de comonomero se determinó usando RMN ¹³C. Los espectros de RMN ¹³C se registraron en el espectrómetro Bruker 400 MHz a 130 °C a partir de muestras disueltas en 1,2,4-triclorobenceno/benceno-d₆ (90/10 peso/peso).

Peso molecular

Se miden M_w, M_n y MWD por cromatografía de exclusión molecular (GPC) según el siguiente método:

Se miden el peso molecular promedio en peso M_w y la distribución de peso molecular (MWD = M_w/M_n en la que M_n es el peso molecular promedio en número y M_w es el peso molecular promedio en peso) según ISO 16014-4:2003 y ASTM D 6474-99. Se usó un instrumento Waters GPCV2000, equipado con detector del índice de refracción y viscosímetro en línea, con columnas de gel TSK 2x GMHXL-HT y 1x G7000HXL-HT de Tosoh Bioscience y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 250 mg/l de 2,6-di-terc-butil-4-metil-fenol) como disolvente a 140 °C y a un caudal constante de 1 ml/min. Se inyectaron 209,5 µl de solución de muestra por análisis. El conjunto de columna se calibró usando calibración universal (según ISO 16014-2:2003) con al menos 15 patrones de poliestireno (PS) de MWD estrecho en el intervalo de 1 kg/mol a 12.000 kg/mol. Se usaron constantes de Mark Houwink como se da en ASTM D 6474-99. Todas las muestras se prepararon

disolviendo 0,5 - 4,0 mg de polímero en 4 ml (a 140 °C) de TCB estabilizado (mismo que la fase móvil) y manteniendo durante máx. de 3 horas a una temperatura máxima de 160 °C con agitación suave continua antes del muestreo en el instrumento de GPC.

- 5 Como se conoce en la técnica, el peso molecular promedio en peso de una mezcla puede calcularse si los pesos moleculares de sus componentes se conocen según:

$$Mw_b = \sum_i w_i \cdot Mw_i$$

- 10 donde Mw_b es el peso molecular promedio en peso de la mezcla,
 w_i es la fracción en peso del componente "i" en la mezcla y
 Mw_i es el peso molecular promedio en peso del componente "i".

El peso molecular promedio en número puede calcularse usando la muy conocida regla de mezcla:

$$\frac{1}{Mn_b} = \sum_i \frac{w_i}{Mn_i}$$

- 15 donde Mn_b es el peso molecular promedio en número de la mezcla,
 w_i es la fracción en peso del componente "i" en la mezcla y
 Mn_i es el peso molecular promedio en número del componente "i".

Densidad

La densidad del polímero se midió según ISO 1183 / 1872-2B.

Ejemplos

Se coextruyeron la monocapa y las películas coextruidas en una línea de coextrusión Alpine de 7 capas con el diámetro de boquilla 300 mm, a una relación de soplado (BUR) de 1:2,5, altura de la línea de congelación 3D y hueco de boquilla 1,5 mm. En caso de monopelículas, las 7 capas fueron del mismo material y tuvieron distribución de capa igual (AAAAAAA). La estructura coextruida se extruyó con AABBBCC y distribución de capas 12/13/16/18/16/13/12 %.

Los ajustes de temperatura en todas las prensas extrusoras fueron 210 °C y el ajuste de temperatura en la boquilla de prensa extrusora fue 210 °C.

El estiramiento se llevó a cabo usando una máquina de estiramiento monodireccional fabricada por Hosokawa Alpine AG en Augsburg/Alemania. La película obtenida a partir de la extrusión de película soplada se estiró en la máquina de orientación, luego se estiró entre dos conjuntos de rodillos de compresión donde el segundo par operaba a velocidad más alta que el primer par, produciendo la relación de estirado deseada. Después de salir de la máquina de estiramiento, la película se alimenta en una enrolladora de película convencional donde la película se corta a la anchura deseada y se enrolla para formar bobinas.

Las muestras de película PE usadas para las determinaciones de las propiedades de películas de PE como se define en la descripción se prepararon como se ha descrito anteriormente y tuvieron espesor de película de partida de 150 µm antes del estiramiento, relación de estiramiento de 1:6, espesor de película final de 25 µm después del estiramiento.

Condiciones de soldadura de EE.UU.

- Prensa USP 3000
- Sonotrodo N.º 9069 (titanio)
- Convertidor SE2010
- Reforzador 1,5
- Yunque R5/90°, acero inoxidable
- Ensayos realizados a 20 kHz,
- amplitud 65 µm (pico-pico), presiones 1,5 - 4 bar,
- (se corresponde con fuerzas 600 - 1800 N)
- Longitud de sellado: 20 cm,
- Orientación del sellado: en dirección transversal respecto a la producción de películas sopladas.

Prueba de tracción para evaluar sellados:

Parámetros:

- 5 • Anchura de la muestra - 15 mm
- Temperatura - 23 °C
- Precarga - 0,15 N
- Velocidad precarga - 2 mm/min
- Velocidad de prueba - 200 mm/min
- 10 • Distancia de pinzamiento - 100 mm

Se emplearon las siguientes calidades comerciales en los ejemplos:

- 15 BorShape FX1001 Borealis, Terpolímero de la invención (ZN), MFR5 = 0,9 g/10 min, densidad 933 kg/m³
- VS4470, Borealis, HDPE unimodal, MFR2 = 0,65 g/10 min, densidad 946 kg/m³ FG5190, Borealis, copolímero de LLDPE unimodal, MFR2 = 1,2 g/10 min, densidad 919 kg/m³
- Exceed 1018, Exxon, copolímero de LLDPE unimodal de metaloceno, MFR2 = 1,0 g/10 min, densidad 918 kg/m³
- 20 Borlite OPE797, Borealis, copolímero de LLDPE bimodal, MFR5 = 0,6 g/10 min, densidad 935 kg/m³

La estructura coextruida comparable (ABA) en los ejemplos consiste en A = 70 % de VS4470 + 30 % de Exceed 1018, B = 100 % de OPE797

Tabla 1

Material de película MDO	Tiempo de soldadura [ms]	Presión de soldadura [bar]	Comentarios
FX1001*, 25 µm	120	2,5 / 3,0	2,0 bar no suficientes. Sellado realmente fuerte
VS4470, 25 µm	120	3,5	Presión mínima 3,5, incluso 4 está bien. Sellado/película débil.
FG5190, 25 µm	120	2,0 / 2,5	Material más suave → menos presión. La calidad está bien. Sellado débil.
ABA coex 25 µm	120	2,5	Buena. Con 3,0 el sellado empieza a estallar

Aunque es posible sellar la película MDO de HDPE (VS4470) con sellado ultrasónico, el sellado de películas es muy débil. Una mejor estructura es con LLDPE bimodal (OPE797) como capa de soporte (B) en la estructura de película coextruida y para aumentar el rendimiento de sellado también se añadió Exceed. Sin embargo, la Tabla 2 confirma que la resistencia del sellado era todavía escasa en comparación con FX1001.

Tabla 2	Tiempo de soldadura [ms]	Presión de soldadura [bar]	Fuerza máx. [N]
FX1001* MDO, 25 µm	120	3,0	18,4
VS4470 MDO, 25 µm	120	3,5	3,6
FG5190 MDO, 25 µm	120	2,5	12,8
ABA coex MDO, 25 µm	120	2,5	10,0
* de la invención			

La película MDO de FX1001 muestra con diferencia el mejor rendimiento en comparación con los otros materiales de PE.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso de sellado de una película de polietileno orientada en la dirección de la máquina a un sustrato, preferentemente a un sustrato de película de polietileno, que comprende poner dicha película de polietileno orientada en la dirección de la máquina y dicho sustrato en contacto y someter al menos una parte del área de contacto a ultrasonidos para formar un sellado entre dicha película y dicho sustrato; en el que dicha película de polietileno orientada en la dirección de la máquina comprende un terpolímero de polietileno de baja densidad lineal multimodal que comprende etileno y al menos dos comonómeros de alfa-olefina C3-20 y que tiene una densidad de 905 a 940 kg/m³.
2. Un proceso según cualquier reivindicación precedente, en el que dicho terpolímero es un LLDPE multimodal producido usando un catalizador de Ziegler-Natta.
3. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que el terpolímero comprende etileno y al menos dos de 1-buteno, 1-octeno y 1-hexeno.
4. Un proceso según cualquier reivindicación precedente, en el que el terpolímero de LLDPE multimodal tiene una densidad de 930 a 940 kg/m³.
5. Un proceso según cualquier reivindicación precedente, en el que cualquier capa que comprende un terpolímero de polietileno de baja densidad lineal multimodal comprende al menos el 50 % en peso de dicho polímero.
6. Un proceso para el envasado de un producto, en particular un producto sensible al calor, que comprende proporcionar un recipiente que tiene un extremo abierto, comprendiendo dicho recipiente una película de polietileno orientada en la dirección de la máquina; llenar dicho recipiente con dicho producto dispensando dicho producto a través del extremo abierto del recipiente; y sellar dicho recipiente soldando ultrasónicamente el extremo abierto; en el que dicha película comprende un terpolímero de polietileno de baja densidad lineal multimodal que comprende etileno y al menos dos comonómeros de alfa-olefina C3-20 y que tiene una densidad de 905 a 940 kg/m³.
7. Un proceso según cualquier reivindicación precedente, en el que dicho terpolímero de LLDPE multimodal comprende un componente de homopolímero de Mw más bajo y un componente de terpolímero de Mw más alto o dicho terpolímero de LLDPE multimodal comprende dos fracciones de copolímero, en tanto que haya dos comonómeros presentes, o dicho terpolímero de LLDPE multimodal comprende una fracción de copolímero de etileno y una fracción de terpolímero de etileno.

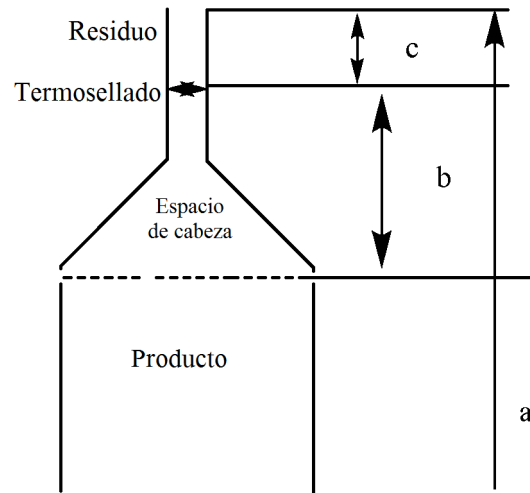


Figura 1