

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 656 309**

51 Int. Cl.:

C08J 5/18 (2006.01)

C08L 23/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.06.2015 E 15170494 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.12.2017 EP 3101060**

54 Título: **Película orientada en la dirección de la máquina con propiedades equilibradas a bajas relaciones de estiramiento**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.02.2018

73 Titular/es:
**BOREALIS AG (100.0%)
Wagramerstrasse 17-19
1220 Vienna, AT**

72 Inventor/es:
**NIEDERSÜSS, PETER;
GENSOUS, AUDREY;
DE WEVER, WILLEM y
MANDARD, BARBARA**

74 Agente/Representante:
ISERN JARA, Jorge

ES 2 656 309 T3

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

DESCRIPCIÓN

Película orientada en la dirección de la máquina con propiedades equilibradas a bajas relaciones de estiramiento

5 Esta invención se relaciona con una película que comprende una mezcla de un polietileno de baja densidad lineal multimodal especial y un polietileno de baja densidad tubular o en autoclave que se ha estirado uniaxialmente en la dirección de la máquina (MDO - orientación en la dirección de la máquina) con una relación de estiramiento por debajo de 1:4 y su uso en aplicaciones de envasado.

10 Antecedentes de la invención

15 Uno de los principales usos del polietileno (como HDPE, MDPE, LLDPE, mLLDPE, ULDPE, VLDPE, LDPE y plastómeros basados en etileno) o sus mezclas es en aplicaciones de películas, tales como sacos de comestibles, revestimientos de latas institucionales y de consumidor, bolsas de mercancías, sacos de transporte, películas de envasado de alimentos, revestimientos de bolsas multipared, bolsas de producción, envolturas de delicatessen, envolturas de estirar, y envolturas retráctiles, etc.

20 Los parámetros físicos clave de la película de polietileno incluyen resistencia al desgarro, resistencia al impacto (es decir, impacto de caída de dardo, DDI), resistencia a la tracción, rigidez y transparencia. La resistencia al desgarro se mide en la dirección de la máquina (MD) y en la dirección transversal (TD) y debería estar en un nivel alto y, al mismo tiempo, ser bastante similar en ambas direcciones, estando de este modo equilibrada.

25 La rigidez de la película puede medirse por el módulo de tracción. El módulo es la resistencia de la película a la deformación bajo tensión. La película de LLDPE tiene mayor resistencia al impacto que el MDPE, mientras que el HDPE tiene mayor rigidez y resistencia a la tracción. Cuando los productores de LLDPE intentan aumentar la densidad (aumentando de este modo el módulo de la película), a menudo encuentran pérdidas en la resistencia al impacto y en la resistencia al desgarro en MD. Históricamente, la mezcla de LLDPE y HDPE no ha logrado un éxito "decisivo". Las mezclas a menudo dan películas que tienen unas propiedades de rigidez y de tracción mejoradas, pero, en general, se sacrifican las propiedades de impacto y desgarro. No hay métodos sencillos o resinas únicas que tengan las propiedades combinadas de ambos.

30 También se sabe que, para fabricar películas de polietileno que tengan una resistencia a la tracción aceptable para su uso en el envasado, las películas pueden estirarse uniaxialmente. Al mismo tiempo, sin embargo, otras propiedades mecánicas, tales como la resistencia al desgarro en MD están normalmente comprometidas.

35 Hubo diversos intentos de resolver los problemas expuestos anteriormente.

40 Por ejemplo, el documento EP 1 470 185 B1 sugiere usar una mezcla que comprende un alto peso molecular, polietileno de media densidad (MDPE HMW) y un polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), convirtiendo la mezcla en una película, y orientando la película uniaxialmente en la dirección de la máquina. Se afirma que el impacto de desgarro y dardo en la MD disminuye con relaciones de estiramiento más bajas.

45 El documento EP 1 941 999 B1 describe una película orientada uniaxialmente con al menos dos capas, que comprende una cierta combinación de polietilenos de baja densidad lineales (LLDPE) y un componente de polímero, preferentemente un copolímero de etileno, que tiene una temperatura de fusión de DSC T_m de 100 °C o menos que proporciona propiedades mecánicas ventajosas, es decir, al menos una excelente resistencia al impacto con espesores de película considerablemente más bajos que los espesores de película utilizados en la técnica anterior para tales aplicaciones.

50 Las películas preferidas del documento EP 1 941 999 B1 se estiran en una relación de estiramiento de al menos 1:4, más preferentemente entre 1:5 y 1:8. En los ejemplos, se usa una relación de estiramiento de aproximadamente 1:6, que es una relación común usada en la industria del envasado.

55 El documento EP 2 653 392 A1 trata de una película retráctil a colación que comprende un polietileno de baja densidad lineal multimodal que se ha estirado uniaxialmente en la dirección de la máquina, preferentemente en una relación de trefilado de al menos 1:4, más preferentemente entre 1:5 y 1:8.

60 En una realización preferida, las películas del documento EP 2 653 392 A1 están libres del LDPE. Se cree que la presencia del LDPE en las películas de la invención podría conferir un estiramiento pobre y unas propiedades mecánicas pobres a la película. Además, el LDPE no ayuda a las propiedades retráctiles de la película. En los ejemplos, se usa una relación de estiramiento de aproximadamente 1:6, que es una relación común usada en la industria del envasado.

65 De este modo, hoy en día se usan, en general, relaciones de estiramiento de 1:4 o superiores para producir películas de MDO basadas en polietileno. Las relaciones de estiramiento más bajas, por ejemplo, una relación de estiramiento menor a 1:4 normalmente no da como resultado el aumento deseado en las propiedades,

especialmente en las películas basadas en polietilenos de baja densidad lineales y bimodales (LLDPE), que son los materiales preferidos de hoy en día para la orientación en MD, muestran una estructura de superficie y de la película muy heterogénea. Por lo tanto, deben producirse películas primarias muy gruesas si se necesita un espesor final de aproximadamente 40 μm . Esto requiere más material y una configuración especial de la línea de película soplada.

Por lo tanto, sigue habiendo una necesidad continua de películas alternativas adecuadas para usarse en el campo del envasado, con un equilibrio adecuado de propiedades mecánicas, en función del área de aplicación final deseado. Existe una necesidad específica de materiales adicionales que permitan la producción de películas con alta rigidez (es decir, un alto módulo de tracción), excelentes propiedades ópticas y resistencia al desgarro equilibrada en la dirección de máquina y transversal incluso a menores relaciones de estiramiento.

Actualmente, los presentes inventores han descubierto que una película orientada uniaxialmente que comprende una cierta combinación de polietilenos de baja densidad lineales específicos (LLDPE) y un polietileno de baja densidad tubular o en autoclave (LDPE) proporciona unas propiedades mecánicas ventajosas, es decir, al menos una rigidez alta (es decir, alto módulo de tracción), unas propiedades ópticas excelentes y una resistencia al desgarro equilibrada en la dirección de máquina y transversal, aunque se produce con una relación de estiramiento por debajo de 1:4.

De este modo, la presente invención proporciona películas de MDO, preparadas con una relación de estiramiento por debajo de 1:4, con propiedades mecánicas y ópticas similares o incluso mejoradas en comparación con las películas de la técnica anterior preparadas con relaciones de estiramiento más altas, tal como 1:6, para una amplia variedad de aplicaciones de envasado.

Una característica clave de esta invención es que la relación de estiramiento requerida para lograr las propiedades mecánicas y ópticas similares o incluso mejoradas en comparación con las películas de la técnica anterior es mucho más baja que la usada convencionalmente en una MDO.

Sumario de la invención

Por lo tanto, la presente invención se relaciona con una película que comprende una mezcla de

- a) un 5 a 60 % en peso de un polietileno de baja densidad lineal multimodal que comprende etileno y al menos un comonomero de olefina alfa C4-20 y que tiene una densidad de 900 a 950 kg/m^3 y
- b) un 40 a 95 % en peso de un polietileno de baja densidad tubular o en autoclave que tiene una densidad de 905 a 940 kg/m^3 ,

estando la película estirada uniaxialmente en la dirección de la máquina con una relación de estiramiento por debajo de 1:4.

La presente invención se refiere además a una película tal como la definida anteriormente, que tiene un módulo de tracción en la dirección de la máquina medido de acuerdo con la ISO 527-3 en películas con un espesor de 40 μm de al menos 400 MPa y una diferencia de la resistencia al desgarro relativa en la dirección de la máquina y en la dirección transversal de no más de 180 N/mm.

En un aspecto adicional, la presente invención se relaciona con el uso de la película definida anteriormente que comprende una mezcla de un polietileno de baja densidad lineal multimodal (LLDPE) y un polietileno de baja densidad tubular o en autoclave (LDPE), como se ha definido anteriormente, siendo dicha película una película estirada que está orientada uniaxialmente en la dirección de la máquina (MD) con una relación de estiramiento por debajo de 1:4 en aplicaciones de envasado.

La película es especialmente adecuada para su uso en sacos de comestibles, revestimientos de latas institucionales y de consumidor, bolsas de mercancías, sacos de transporte, películas de envasado de alimentos, revestimientos de bolsas multipared, bolsas de producción, películas retráctiles, películas de etiquetas, envoltura de pañuelos de papel, envolturas de delicatessen y envolturas retráctiles.

Descripción detallada de la invención

La película de acuerdo con la presente invención comprende una mezcla de a) un polietileno de baja densidad lineal multimodal (LLDPE) y b) un polietileno de baja densidad tubular o en autoclave (LDPE).

Polietileno de baja densidad lineal multimodal (LLDPE)

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

Por lo general, un LLDPE, que comprende al menos dos fracciones de polietileno, que se han producido bajo condiciones de polimerización diferentes dando lugar a diferentes (promedio en peso) pesos moleculares y distribuciones de peso molecular para las fracciones, se conoce como "multimodal". El prefijo "multi" se refiere al número de diferentes fracciones de polímero presentes en el polímero. Por lo tanto, por ejemplo, la expresión polímero multimodal incluye los denominados polímeros "bimodales" que consisten en dos fracciones. La forma de la curva de distribución del peso molecular, es decir, la aparición de la gráfica de la fracción en peso del polímero como una función de su peso molecular, de un polímero multimodal, por ejemplo, el LLDPE, mostrará dos o más máximos o al menos se ampliará claramente en comparación con las curvas para las fracciones individuales.

Idealmente, la curva de distribución del peso molecular para los polímeros multimodales de la invención mostrará dos máximos de distinción. Por ejemplo, si se produce un polímero en un proceso secuencial de etapas múltiples, usando 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 ponderado. Cuando se registra la curva de distribución del peso molecular de dicho polímero, las curvas individuales de estas fracciones se superponen en la curva de distribución del peso molecular para el producto polimérico resultante total, en general, produciendo una curva con dos o más máximos distintos.

En cualquier LLDPE multimodal, existe por definición un componente de menor peso molecular (LMW) y un componente de mayor peso molecular (HMW). El componente de LMW tiene un peso molecular menor que el componente de mayor peso molecular. Esta diferencia es preferentemente al menos 5000. Preferentemente, en un LLDPE multimodal de uso en esta invención, al menos uno de los componentes LMW y HMW es un copolímero de etileno. Más preferentemente, al menos el componente de HMW es un copolímero de etileno. Más preferentemente, también el componente de peso molecular más bajo (LMW) puede ser un copolímero de etileno. Como alternativa, si uno de los componentes es un homopolímero, entonces el LMW es preferentemente el homopolímero.

Como alternativa, el LLDPE multimodal puede comprender otros componentes de polímero, por ejemplo, hasta un 10 % en peso de un prepolímero de polietileno bien conocido (obtenible a partir de una etapa de prepolimerización como es bien conocido en la técnica). En el caso de dicho prepolímero, el componente prepolímero está comprendido en uno de los componentes de LMW y HMW, preferentemente el componente de LMW, como se ha definido anteriormente.

La expresión "copolímero de etileno" se usa en este contexto para abarcar los polímeros que comprenden unidades repetidas obtenidas a partir de etileno y al menos otro monómero de olefina alfa C4-20. Los copolímeros preferidos son binarios y comprenden un solo comonómero o son terpolímeros y comprenden dos o tres comonómeros. En cualquier componente de HMW copolimérico, preferentemente al menos un 0,25 % en mol, preferentemente al menos un 0,5 % en mol, por ejemplo al menos un 1,0 % en mol, tal como hasta un 10,0 % en mol, de unidades repetidas se obtienen del comonómero. El etileno preferentemente forma la mayoría del componente de HMW.

El LLDPE multimodal preferido se define más adelante.

Por consiguiente, el LLDPE multimodal tiene una densidad en el intervalo de 900 kg/m³ a 950 kg/m³. La densidad está preferentemente en el intervalo de 905 kg/m³ a 945 kg/m³, más preferentemente en el intervalo de 910 kg/m³ a 940 kg/m³ y aún más preferentemente en el intervalo de 920 kg/m³ a 940 kg/m³.

La tasa de flujo de fusión MFR₂ (de acuerdo con la ISO 1133; 190 °C/2,16 kg) del LLDPE multimodal está preferentemente en el intervalo de 0,01 a 20 g/10 min, por ejemplo 0,05 a 10 g/10 min, preferentemente de 0,1 a 6,0 g/10 minutos. La MFR₂ está muy preferentemente en el intervalo de 0,10 a 5 g/10 min.

La MFR₂₁ (de acuerdo con la ISO 1133; 190 °C/21,0 kg) del LLDPE multimodal puede estar en el intervalo de 5 a 500, preferentemente de 10 a 200 g/10 min.

El Mw del LLDPE multimodal, puede estar en el intervalo de 100000 y 300000, preferentemente de 150000 a 270000. La Mw/Mn del LLDPE multimodal puede estar en el intervalo de 5 a 30, preferentemente de 8 a 25, más preferentemente de 10 a 20.

El LLDPE multimodal puede formarse a partir de etileno junto con al menos un comonómero de olefina alfa C4-20, por ejemplo 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno o 1-deceno. Preferentemente, el LLDPE multimodal es un copolímero binario, es decir, el polímero contiene etileno y un comonómero, o un terpolímero, es decir, el polímero contiene etileno y dos o tres comonómeros.

Si el LLDPE multimodal es un copolímero binario, es decir, el polímero contiene etileno y un comonómero, comprende un copolímero hexeno de etileno, un copolímero octeno de etileno o un copolímero buteno de etileno. La cantidad de comonómero presente en el copolímero de LLDPE multimodal es preferentemente de 0,5 a 12 % en mol, por ejemplo de 2 a 10 % en mol con respecto al etileno, especialmente de un 4 a 8 % en mol.

Más preferentemente, el LLDPE multimodal es un terpolímero que comprende 1-buteno como comonómero y unos comonómeros de olefina alfa superior.

5 Dichos comonómeros de olefina alfa superiores son preferentemente olefinas alfa C₆-C₁₂ seleccionadas del grupo de 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno y 1-deceno.

Más preferentemente 1-hexeno o 1-octeno, más preferentemente se usa 1-hexeno como segundo comonómero junto con el 1-buteno.

10 Incluso más preferentemente, los terpolímeros de LLDPE multimodales comprenden

- (A-1) un componente de menor peso molecular (LMW) de un homopolímero de etileno y
- (A-2) un componente de mayor peso molecular (HMW) de un terpolímero de etileno, 1-buteno y una olefina alfa C₆-C₁₂.

15 La expresión "homopolímero de etileno" usada en el presente documento, se refiere a un polietileno que consiste sustancialmente, es decir, en al menos un 98 % en peso, preferentemente al menos un 99 % en peso, más preferentemente al menos un 99,5 % en peso, más preferentemente al menos un 99,8 % en peso de etileno.

20 El componente de menor peso molecular (LMW) del homopolímero de etileno tiene un peso molecular promedio en peso preferentemente en el intervalo de 20000 a 50000 g/mol, más preferentemente de 25000 a 40000 g/mol y una tasa de fusión MFR₂ en el intervalo de 50 a 3200 g/10 min, preferentemente en el intervalo de 80 a 1000 g/10 min y más preferentemente en el intervalo de 100 a 600 g/10 min.

25 La densidad del componente de menor peso molecular puede variar desde 930 a 980 kg/m³, preferentemente desde 940 a 975 kg/m³, más preferentemente desde 960 a 972 kg/m³.

30 El componente de menor peso molecular tiene preferentemente de un 30 a 70 % en peso, por ejemplo, un 40 a 60 % en peso del polietileno bimodal con el componente de mayor peso molecular formando un 70 a 30 % en peso, por ejemplo, un 60 a 40 % en peso.

El componente de mayor peso molecular tiene una MFR₂ menor y una densidad menor que el componente de menor peso molecular.

35 El contenido global de comonómero en el terpolímero total es de 0,3 a 7,0 % por mol, preferentemente de 0,6 a 4,5 % por mol, más preferentemente de 1,0 a 3,5 % por mol y lo más preferentemente de 1,2 a 2,3 % por mol.

El buteno está presente en una cantidad de 0,1 a 3,0 % por mol, preferentemente de 0,2 a 2,0 % por mol, más preferentemente de 0,3 a 1,5 % por mol y lo más preferentemente 0,4 a 0,8 % por mol.

40 La olefina alfa C₆-C₁₂ está presente en una cantidad de 0,2 a 4,0 % por mol, preferentemente de 0,4 a 2,5 % por mol, más preferentemente de 0,7 a 2,0 % por mol y lo más preferentemente de 0,8 a 1,5 % por mol.

45 El terpolímero bimodal preferido tiene preferentemente un peso molecular promedio en peso en el intervalo de 100000 a 200000 g/mol, y una Mw/Mn preferida en el intervalo de 5 a 20, más preferentemente en el intervalo de 8 a 18, más preferentemente en el intervalo de 10 a 15.

50 La densidad del terpolímero preferido está entre 900 y 950 kg/m³, preferentemente en el intervalo de 905 kg/m³ a 945 kg/m³, más preferentemente en el intervalo de 910 kg/m³ a 940 kg/m³, e incluso más preferentemente en el intervalo de 920 kg/m³ a 940 kg/m³. Más preferentemente, la densidad está entre 927 y 945 kg/m³.

55 Los terpolímeros preferidos tienen una tasa de flujo de fusión MFR₂ en el intervalo de 0,01 a 20 g/10 min, por ejemplo de 0,05 a 10 g/10 min, preferentemente de 0,1 a 6,0 g/10 min. La MFR₂ está muy preferentemente en el intervalo de 0,10 a 5 g/10 min. 0,01 a 6 g/10 min (cuando se mide a 190 °C y 2,16 kg, de acuerdo con la norma ISO 1133), especialmente desde 0,05 a 3,0 o desde 0,1 a 2,0 g/10 min, por ejemplo, aproximadamente de 0,5 g/10 min.

60 Tales polímeros bimodales pueden prepararse, por ejemplo, por polimerización en dos etapas o por el uso de dos catalizadores de polimerización diferentes en una polimerización en una etapa. También es posible emplear un catalizador dual. Es importante garantizar que los componentes de mayor y menor peso molecular estén íntimamente mezclados antes de la extrusión para formar una película. Esto se logra más ventajosamente usando un proceso de múltiples etapas o un catalizador de doble localización, pero también se podría conseguir a través de la mezcla.

65 Para maximizar la homogeneidad, en particular cuando se emplea una mezcla, se prefiere que el polietileno bimodal usado en la capa de núcleo se extruya antes de que se extruya para formar la película de la invención.

Esta etapa de preextrusión garantiza que el componente de mayor peso molecular se distribuirá homogéneamente a través de la capa de núcleo y minimiza la posibilidad de formación de gel en la película.

5 Preferentemente, el polietileno bimodal se produce en una polimerización de múltiples etapas usando el mismo catalizador, por ejemplo un catalizador de metalloceno o preferentemente un catalizador de Ziegler-Natta. Por lo tanto, podrían emplearse dos reactores de suspensión o dos reactores de fase gaseosa. Sin embargo, el polietileno bimodal se fabrica preferentemente usando una polimerización en suspensión en un reactor de bucle seguido de una polimerización en fase gaseosa en un reactor de fase gaseosa.

10 Un reactor de bucle – un sistema de reactor de fase gaseosa es bien conocido como tecnología Borealis, es decir, un sistema de reactor BORSTAR®. El polietileno bimodal en la capa de núcleo se forma de este modo preferentemente en un proceso de dos etapas que comprende una primera polimerización de bucle de suspensión y a continuación una polimerización en fase gaseosa en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta.

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

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

30 Preferentemente, el componente de menor peso molecular se produce en un reactor de bucle de funcionamiento continuo donde el etileno se polimeriza en presencia de un catalizador de polimerización como se ha indicado anteriormente y un agente de transferencia de cadena tal como el hidrógeno. El diluyente es normalmente un hidrocarburo alifático inerte, preferentemente isobutano o propano.

35 El componente de mayor peso molecular puede formarse a continuación en un reactor de fase gaseosa usando el mismo catalizador.

40 Cuando el componente de mayor peso molecular se fabrica como una segunda etapa en una polimerización de múltiples etapas no es posible medir sus propiedades directamente. Sin embargo, por ejemplo, para el proceso de polimerización descrito anteriormente de la presente invención, la densidad, la MFR₂, etc., del componente de HMW puede calcularse usando las ecuaciones de Kim McAuley.

45 Por lo tanto, tanto la densidad como la MFR₂ pueden encontrarse usando K. K. McAuley y J.F. McGregor: On-line Inference of Polymer Properties in an Industrial Polyethylene Reactor, Diario AIChE, junio de 1991, vol. 37, Nº 6, páginas 825-835. La densidad se calcula a partir de la ecuación 37 de McAuley, donde se conoce la densidad final y la densidad después del primer reactor. La MFR₂ se calcula a partir de la ecuación 25 de McAuley, donde se calculan la MFR₂ final y la MFR₂ después del primer reactor. Tales terpolímeros bimodales se conocen en el estado de la técnica y se describen, por ejemplo, en los documentos WO 03/066698 o WO 2008/034630 o están disponibles comercialmente, tal como el BorShape™ FX1001 y el BorShape™ FX1002 (ambos de Borealis AG, Viena, Austria).

50 Además del LLDPE multimodal, preferentemente el terpolímero LLDPE bimodal también puede contener antioxidantes, estabilizadores de proceso, agentes de deslizamiento, pigmentos, estabilizadores de UV y otros aditivos conocidos en la técnica.

55 Ejemplos de estabilizadores son fenoles impedidos, aminas impedidas, fosfatos, fosfitos y fosfonitos.

Ejemplos de pigmentos son negro de humo, azul ultramarino y dióxido de titanio.

60 Ejemplos de otros aditivos son, por ejemplo, arcilla, talco, carbonato de calcio, estearato de calcio, estearato de zinc y aditivos antiestáticos similares.

Los aditivos pueden añadirse como componentes individuales o como parte de una mezcla maestra como se conoce en la técnica.

65 En una realización, se prefiere añadir un pigmento, preferentemente dióxido de titanio, para obtener películas blancas, por ejemplo, para proporcionar un mejor contraste. Más preferentemente, este pigmento se añade como parte de una mezcla maestra.

Polietileno de baja densidad tubular o en autoclave (LDPE)

El polietileno de baja densidad (LDPE) a usarse en la mezcla se ha producido en un reactor tubular o por la técnica de autoclave.

5 La polimerización en un reactor tubular o en autoclave es bien conocido y está bien documentado en la bibliografía en el campo de polimerización.

10 El polietileno de baja densidad (LDPE) es preferentemente un homopolímero de baja densidad de etileno (denominado en el presente documento como homopolímero LDPE).

15 En general, la polimerización del polietileno de baja densidad (LDPE) se realiza haciendo reaccionar los monómeros bajo la acción de uno o más iniciadores de radicales, tales como peróxidos, oxígeno, compuestos azo o combinaciones de los mismos, a una temperatura de aproximadamente 150 a 350 °C y a una presión de aproximadamente 100 a 400 MPa preferentemente en un reactor tubular. Los monómeros normalmente se comprimen en varias etapas hasta la presión deseada antes de la introducción en el reactor. El LDPE usado de acuerdo con la invención puede producirse en un reactor tubular, como ya se ha indicado anteriormente. Un reactor tubular consiste normalmente en diversos cientos de metros de tubos de alta presión encamisados dispuestos como una serie de secciones rectas conectadas por curvas de 180°. Los reactores tubulares son o reactores de alimentación simple o de alimentación múltiple, incluidos los reactores de alimentación dividida. En un reactor tubular de alimentación simple (también denominado reactor de alimentación frontal), el flujo de monómero total se alimenta a la entrada de la primera zona de reacción. En un reactor tubular de alimentación múltiple, los monómeros se alimentan al reactor en varias localizaciones a lo largo del reactor. En un reactor de alimentación dividida, la mezcla de monómeros comprimidos se divide en varias corrientes y se alimenta al reactor en diferentes localizaciones del mismo. La reacción se inicia por inyección de los iniciadores radicales. La mezcla de reacción se enfría después del primer pico de reacción y se agrega un iniciador adicional para iniciar una segunda zona de reacción. El número de puntos de inyección del iniciador determina el número de zonas de reacción. Un reactor tubular para la producción de polímeros de etileno mediante la polimerización por radicales a alta presión normalmente comprende un total de dos a cinco zonas de reacción. Cuando se completa la reacción, la temperatura y la presión se reducen, normalmente en dos etapas usando un separador de alta presión y un separador de baja presión. El polímero resultante se recupera y los monómeros que no han reaccionado se eliminan o se reciclan de nuevo al reactor.

35 Como iniciadores de radicales, pueden emplearse iniciadores comúnmente conocidos en la técnica. Pueden encontrarse detalles adicionales de la producción de polímeros de etileno mediante la polimerización por radicales a alta presión, por ejemplo, en *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, vol. 6 (1986), pág. 383-410. Las tecnologías/procesos tubulares adecuados se conocen bien en la técnica. Unos ejemplos son LyondellBasell

40 Lupotech T, SABTEC CTR tubular LDPE technology, ExxonMobil Chemical's high pressure tubular process o DSM's 'Clean Tubular Reactor Technology'.

Para el proceso en autoclave, la presión de reacción está normalmente en el intervalo de 130 a 200 MPa. Para llevar el etileno a esta presión de reacción, normalmente se usan dos compresores que también toman etileno reciclado sin reaccionar de los separadores.

45 El reactor de autoclave absorbe el etileno presurizado, al cual se añaden peróxidos orgánicos para crear radicales libres, con el fin de iniciar el proceso de polimerización. Esta reacción propaga la formación de cadenas poliméricas de CH₂. El mezclador del reactor garantiza una distribución uniforme del proceso de polimerización en el reactor.

50 La autoclave funciona como un reactor de tanque agitado continuo adiabático (CSTR), eliminándose el calor de reacción mediante el etileno nuevo que entra en el reactor.

55 La mayoría de los reactores modernos tienen dos o más zonas con temperaturas crecientes. Las temperaturas de reacción se mantienen constantes controlando las velocidades de las bombas que alimentan los iniciadores a las zonas respectivas. La primera zona es normalmente de 160 °C hasta 180 °C y la zona final de 290 °C hasta 310 °C.

El iniciador de radicales libres se introduce en cada una de las diferentes zonas del reactor para optimizar la productividad y el rendimiento.

60 La reacción finaliza en el fondo del reactor y la masa fundida de LDPE sale hacia los separadores de alta presión (HP) y baja presión (LP), donde se enfría, y el etileno sin reaccionar se vuelve a comprimir y se recicla de nuevo al reactor de autoclave, como se ha mencionado anteriormente.

65 Los polímeros de bajo peso molecular (cera, aceites) se eliminan en otros separadores. El LDPE purificado sale del separador de LP y a continuación se envía a los extrusores donde se homogeneiza la masa fundida, se agregan más aditivos que mejoran la propiedad, y el producto final se granula y desgasifica antes del envasado y la entrega.

Unas tecnologías/procesos de autoclave adecuados se conocen también en la técnica y, por ejemplo, están licenciados por ExxonMobil, ICI (a través de Simon Carves), LyondellBasell (Lupotech A) o Versalis.

5 El significado de polietileno de baja densidad (LDPE) se conoce bien y está documentado en la bibliografía. Aunque el término LDPE es una abreviatura de polietileno de baja densidad, el término se entiende que no limita el intervalo de densidad, pero cubre los polietilenos HP similares a LDPE, que se producen mediante la polimerización de radicales libres en un proceso de alta presión, con densidades bajas, medias y altas. El término LDPE describe y distingue solo la naturaleza del polietileno HP con características típicas, tales como una arquitectura de ramificación diferente, en comparación con el polietileno producido en presencia de un catalizador de polimerización de olefina.
10 Además, dicho polietileno de baja densidad (LDPE), preferentemente el homopolímero de polietileno de baja densidad (LDPE), puede ser insaturado.

15 Como ya se ha señalado anteriormente, el polietileno de baja densidad de la presente invención se ha producido en un reactor tubular o en autoclave mediante una polimerización iniciada por radicales donde la polimerización se realiza haciendo reaccionar los monómeros de etileno bajo la acción de uno o más iniciadores de radicales, tales como peróxidos, oxígeno o combinaciones de los mismos.

Preferentemente, se usa un polietileno de baja densidad producido en un reactor tubular para la presente invención.

20 El polietileno de baja densidad de la presente invención es un polietileno que tiene una densidad en el intervalo de 905 a 940 kg/m³, más preferentemente en el intervalo de 910 a 935 kg/m³ y aún más preferentemente en el intervalo de 915 a 930 kg/m³.

25 Preferentemente, el polietileno de baja densidad de la presente invención tiene una tasa de flujo de fusión (MFR) de acuerdo con la ISO 1133 (190°C, 2,16 kg) en el intervalo de 0,01 g/10 min a 10,0 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 0,05 g/10 min a 5,0 g/10 min, aún más preferentemente en el intervalo de 0,10 g/10 min a 2,0 g/10 min y más preferentemente en el intervalo de 0,15 g/10 min a 1,5 g/10 minutos.

30 Mezcla:

Las películas de la presente invención comprenden los dos componentes descritos anteriormente en un intervalo específico. Por lo tanto, las mezclas comprenden a) 5 a 60 % en peso del LLDPE multimodal, preferentemente el terpolímero de LLDPE bimodal y b) 40 a 95 % en peso del polietileno de baja densidad tubular o en autoclave (LDPE), preferentemente el homopolímero de polietileno de baja densidad tubular.

35 Preferentemente las mezclas comprenden a) 10 a 50 % en peso de LLDPE y b) 50 a 90 % en peso de LDPE, más preferentemente a) 20 a 40 % en peso de LLDPE y b) 60 a 80 % en peso de LDPE, y aún más preferentemente a) 25 a 35 % en peso de LLDPE y b) 65 a 75 % en peso de LDPE.

40 Las mezclas de la invención pueden prepararse simplemente mezclando los componentes, pero para garantizar la homogeneidad y por lo tanto que no haya manchas blancas, se apreciará que los componentes tienen que componerse. Esto puede lograrse mediante cualquier método convencional conocido por los expertos en la materia, por ejemplo, extrusión o amasado.

45 Para la formación de película usando una mezcla de polímeros, es importante que los diferentes componentes poliméricos se mezclen íntimamente antes de la extrusión y la fundición/soplado de la película, ya que de lo contrario existe el riesgo de que aparezcan en la película heterogeneidades, por ejemplo geles. Por lo tanto, se prefiere especialmente mezclar a fondo los componentes, por ejemplo, usando una extrusora de doble tornillo, preferentemente una extrusora contrarrotativa, antes de la extrusión y el soplado de la película. También puede obtenerse una homogeneidad suficiente seleccionando el diseño del tornillo para la extrusora de película de tal manera que esté diseñado para una buena mezcla y homogeneización.
50

Película:

55 Las películas de la invención pueden ser películas monocapa o películas multicapa. En su realización más simple, la presente invención cubre una película que es una película monocapa que comprende la mezcla descrita anteriormente de LLDPE y LDPE. La película monocapa simplemente puede consistir esencialmente en esta mezcla.

60 La expresión "consistir esencialmente en" se usa en este contexto para indicar que las únicas poliolefinas presentes son el LLDPE multimodal en combinación con el LDPE tubular o en autoclave. Sin embargo, la película puede contener aditivos poliméricos convencionales como se describe a continuación, posiblemente añadidos a través de una mezcla maestra. Los niveles de estos aditivos son bajos, normalmente menores al 3 % en peso.

La película monocapa puede formarse por extrusión de la mezcla de polímero necesario para formar la película. Las películas monocapa también podrían producirse por coextrusión del mismo material (es decir, mezcla) en capas separadas. Tales capas se vuelven esencialmente indistinguibles después de la extrusión.

5 Las películas de la invención pueden ser también de varias capas. Las películas multicapa se forman preferentemente a partir de al menos dos capas, idealmente al menos tres capas, tal como 3 capas, 5 capas o 7 capas. Por lo tanto, las películas comprenden preferentemente, al menos, las capas A y B adyacentes, preferentemente A, B y C.

10 La capa (A) de la película es una capa externa y es la capa de sellado en el presente documento. Preferentemente está involucrada en el sellado de la película (idealmente para sí misma). Dicha capa (A) comprende la mezcla de a) un LLDPE multimodal, preferentemente un terpolímero de LLDPE bimodal y b) un LDPE tubular o en autoclave, preferentemente un homopolímero de LDPE tubular, como se define en el presente documento.

15 Otra posibilidad es que la capa (A) comprenda una mezcla de un LDPE tubular y un plastómero basado en etileno o propileno con una densidad menor a 910 kg/m^3 .

20 Cuando la capa A comprende la mezcla de la invención, la naturaleza de la capa B es menos crítica. La capa B podría comprender una mezcla de LDPE y LLDPE unimodal o una mezcla de LDPE y HDPE (por ejemplo, que tenga una densidad de más de 940 kg/m^3) como se describe en el presente documento. Sin embargo, la capa B también puede contener la mezcla del LLDPE multimodal y del LDPE tubular o en autoclave de la invención. Eso podría ser la misma o una mezcla diferente de LLDPE y LDPE como puede usarse en la capa A.

25 La capa B puede además estar compuesta por el LLDPE multimodal definido anteriormente.

30 Los LLDPE unimodales adecuados tienen preferentemente un único comonomero, preferentemente el LLDPE unimodal es un copolímero hexeno de etileno, un copolímero octeno de etileno o un copolímero buteno de etileno. La cantidad de comonomero presente en el LLDPE unimodal es preferentemente de 0,5 a 12 % por mol, por ejemplo, de 2 a 10 % por mol, especialmente 4 a 8 % por mol.

35 La MFR_2 de tales compuestos puede estar en el intervalo de 0,01 a 20 g/10 min, por ejemplo 0,05 a 10 g/10 min, preferentemente de 0,1 a 6,0 g/10 min. La MFR_2 está muy preferentemente en el intervalo de 0,10 a 5 g/10 min, tal como de 0,1 a 2 g/10 min.

40 Como se usa en el presente documento, el polímero de LLDPE unimodal es un copolímero de etileno que tiene una densidad de 940 kg/m^3 o menos. Los LLDPE unimodales preferidos pueden tener una densidad de 905 a 940 kg/m^3 , más preferentemente de 910 a 937 kg/m^3 , por ejemplo 935 kg/m^3 o menos. En una realización preferible incluso densidades uniformes de 925 kg/m^3 o menores pueden ser altamente factibles.

45 Un HDPE adecuado tiene preferentemente una densidad dentro del intervalo de aproximadamente 941 kg/m^3 a aproximadamente 970 kg/m^3 . Más preferentemente, la densidad está dentro del intervalo de aproximadamente 945 kg/m^3 a aproximadamente 965 kg/m^3 .

50 El polímero de HDPE a emplear de acuerdo con la presente invención puede ser un polímero de polietileno conocido y, por ejemplo comercialmente disponible, o dicho polímero HDPE puede prepararse usando cualquier catalizador de coordinación, normalmente catalizadores ZN, y catalizadores de Cr, así como catalizadores de localización única (SSC).

55 La tasa de flujo de fusión (MFR) del polímero de HDPE a emplear para las capas externas de acuerdo con la presente invención no es crítica y puede variarse en función de las propiedades mecánicas deseadas para una aplicación final. Un valor de MFR_2 de realización preferible se desea en el intervalo de 0,05 a 10 g/10 min, preferentemente de 0,1 a 7,0 g/10 min, más preferentemente de 0,2 a 5,0 g/10 min, aún más preferentemente 0,3 a 3,0 g/10 min, incluso uno más preferentemente de 0,4 a 2,0 g/10 min el uno más preferentemente de 0,5 a 1,3 g/10 min.

60 Esto se prefiere si dos o más de las capas en las películas de la invención comprenden la mezcla del LLDPE multimodal y el LDPE tubular o en autoclave, como se ha definido anteriormente.

65 Las películas de la invención podrían contener otras capas tales como una capa C adyacente a la capa B. Las películas de la invención por lo tanto contienen preferentemente una capa A y una capa B como se define en el presente documento. Si está presente, una capa (C) puede contener una variedad de polímeros tales como HDPE, LDPE, un polipropileno, una capa barrera, por ejemplo a base de poliamida y así sucesivamente. Especialmente, donde las películas de la invención comprenden 5 o 7 capas, se prefiere la presencia de una capa barrera. También puede haber presentes capas de adhesivo.

Si está presente, la capa (C) en una película de este tipo es preferentemente la misma que la capa B o la capa A formando de este modo una estructura de película tipo ABA o ABB.

Capas de película

5 La expresión "consiste esencialmente en" se usa a continuación en relación con los materiales de capa de película, se entiende para excluir solamente la presencia de otros componentes poliolefinicos, preferentemente otros polímeros. Por lo tanto, dicha expresión no excluye la presencia de aditivos, por ejemplo, aditivos de película convencionales, es decir, cada capa puede contener de manera independiente aditivos de película convencionales
10 tales como antioxidantes, estabilizadores UV, eliminadores de ácidos, agentes nucleantes, agentes antibloqueantes, agentes de deslizamiento, etc., así como un agente de procesamiento de polímeros (PPA) y así sucesivamente. Los aditivos pueden estar presentes como parte de una mezcla maestra.

15 Las películas de la invención comprenden preferentemente las capas (A) y (B) siguientes, en especial las capas (A), (B) y (C) a continuación.

En la mayoría de realizaciones preferidas, se prefieren las siguientes estructuras de película:

Capa (A)

20 En consecuencia dicha capa (A) comprende la mezcla del LLDPE multimodal y del LDPE tubular o en autoclave. La capa (A) preferentemente consiste esencialmente en esta mezcla.

25 Como alternativa, la capa (A) puede comprender o, preferentemente consiste en una mezcla de LDPE tubular o en autoclave como se ha definido anteriormente y un plastómero basado en etileno o propileno con una densidad menor a 910 kg/m^3 . En este caso el plastómero basado en etileno o propileno está presente en una cantidad de un 10 a 45 % en peso, preferentemente de 20 a 40 % en peso, y el LDPE está presente en una cantidad de 55 a 90 % en peso, preferentemente de 60 a 80 % en peso.

30 Capa (B)

La capa (B) comprende preferentemente al menos un 50 % en peso, preferentemente al menos un 60 % en peso, más preferentemente al menos un 70 % en peso del LLDPE multimodal descrito anteriormente. En algunas realizaciones se prefiere incluso aproximadamente el 80 % en peso o más de LLDPE multimodal. Preferentemente
35 dicha capa (B) consiste en un polímero(s) de LLDPE multimodal como se ha definido anteriormente. Por lo tanto, puede comprender una mezcla de dos LLDPE multimodales o un solo LLDPE multimodal o una mezcla con un LDPE tubular o en autoclave. La capa (B) también puede comprender una mezcla de un LLDPE unimodal y un LDPE como se ha descrito anteriormente. Sin embargo, la capa B también puede contener la mezcla del LLDPE multimodal y el LDPE tubular o en autoclave de la invención en los intervalos como se describe en el párrafo
40 "Mezcla".

Capa (C)

45 Dicha capa (C) puede tener una composición de polímero como se describe en relación con la capa (A) anterior o la capa (B) anterior. Preferentemente las capas (A) y (C) son idénticas en una estructura de película de tipo ABA. Como alternativa, la capa C puede contener un HDPE que tiene una densidad de más de 940 kg/m^3 , una capa de barrera y así sucesivamente.

50 Si la capa (C) se usa como capa de bloqueo, la capa (C) se compone preferentemente de una mezcla del LLDPE multimodal, como se ha descrito anteriormente, y un plastómero basado en etileno con una densidad menor a 910 kg/m^3 o de una mezcla del LDPE, como se ha descrito anteriormente, y un plastómero basado en etileno o propileno con una densidad menor a 910 kg/m^3 . El plastómero está presente preferentemente en la mezcla en una cantidad de un 20 a 80 % en peso, más preferentemente en una cantidad de un 40 a 75 % en peso y aún más preferentemente en una cantidad de un 50 a 70 % en peso.

55 También es posible usar un plastómero en una cantidad de un 100 % en peso para la capa de bloqueo o de cualquier otro material conocido en el estado de la técnica por ser adecuado en el bloqueo de capas, tal como EVA, EBA, mPE, etc.

60 La distribución de espesor de película (%) de una película de capa ABC es preferentemente de 10 a 40 %/20 a 80 %/10 a 40 %, preferentemente de 12 a 30 %/40 a 76 %/12 a 30 %, del espesor de película total (100 %).

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

65 (i) una primera capa exterior (A),

- (ii) una segunda capa exterior (B),
- (iii) una primera capa interior (C),
- (iv) una segunda capa interior (C),
- (v) una tercera capa exterior (B) y
- (vi) una cuarta capa exterior (A)

5

Esta película se forma preferentemente a partir de dos películas de tipo ABC idénticas y puede argumentarse que las capas C centrales se fusionan para convertirse en una (y por lo tanto una construcción de 5 capas), esta es una llamada estructura de película bloqueada. Para una estructura de película ABCCBA el espesor de las capas puede ajustarse a 7,5 a 27,5 %/15-35 %/5-25 %/15- 35 %/7,5 a 27,5 %, en el que el espesor total de la película es un 100 % y la cantidad de capa de núcleo es la suma de dos capas (C).

10

En una estructura ABCCBA, se prefiere que las capas (C) no sean las mismas que las capas (A). En particular, las capas (C) pueden comprender un polietileno de muy baja densidad como se ha definido anteriormente y/u otros polímeros adecuados como se ha descrito anteriormente, tal como EVA.

15

Cada capa A, B o C puede tener independiente una composición tal como se han definido anteriormente en el presente documento. Idealmente, la película ABCCBA se forma a partir de dos películas ABC idénticas laminadas juntas a través de sus capas (C).

20

Preparación de la película

Los componentes de polímero diferentes en cualquiera de las capas de la película, como el LLDPE multimodal y el LDPE tubular o en autoclave para la capa (A), normalmente se mezclan íntimamente antes de la formación de la capa, por ejemplo, usando un extrusor de doble tornillo, preferentemente un contra extrusor.

25

A continuación, la mezcla del LLDPE multimodal y del LDPE tubular o en autoclave se convierte en una película monocapa. Preferentemente, la mezcla se convierte en una película monocapa sobre una línea de película soplada.

30

Con el fin de fabricar películas multicapa de acuerdo con la invención, normalmente al menos dos corrientes de fusión de polímero se extruyen simultáneamente (es decir, coextruidas) a través de un molde multicanal tubular, anular o circular para formar un tubo que se sopla, se infla y/o se enfría con aire (o una combinación de gases) para formar una película. La fabricación de una película soplada es un proceso bien conocido.

35

La (co)extrusión por soplado puede efectuarse a una temperatura en el intervalo de 160 °C a 240 °C, y enfriarse soplando un gas (en general, aire) a una temperatura de 10 a 50 °C para proporcionar una altura de línea de escarcha de 1 a 8 veces el diámetro del molde.

40

La relación de soplado debería estar, en general, en el intervalo de 1,2 a 6, preferentemente de 1,5 a 4.

Preferentemente, para estructuras de película tipo ABCCBA, dicha película puede prepararse ventajosamente primero por coextrusión de las composiciones que forman las capas (B), (C) y (A) a través de un molde anular, soplando por extrusión soplada en una película tubular para formar una burbuja. La burbuja formada se pliega a continuación, por ejemplo, en unos rodillos de presión para formar dicha película donde se ponen en contacto las capas (C) interior/interior, es decir, ABC/CBA. Como alternativa, la burbuja coextruida puede plegarse y dividirse en dos películas.

45

La película monocapa o multicapa obtenida se somete a una etapa de estiramiento posterior, en la que la película se estira en la dirección de la máquina (MDO). El estiramiento puede realizarse mediante cualquier técnica convencional usando cualquier dispositivo de estiramiento convencional bien conocido para los expertos en la materia. El proceso MDO puede hacerse en línea, en el que la unidad MDO está directamente enlazada a la unidad de película soplada, es decir, la película que sale de la línea de película soplada se transfiere directamente a la unidad MDO.

50

El proceso MDO también puede hacerse fuera de línea, en el que la unidad MDO es una unidad autónoma. En este caso la película que sale de la línea de película soplada primero se enrolla en una bobinadora y se suministra a continuación a la unidad MDO fuera de línea, donde la película tiene que desenrollarse en una unidad desbobinadora antes de que pueda estirarse.

55

Durante el MDO, la película obtenida a partir de la línea de película soplada se calienta a una temperatura de orientación. Preferentemente, el intervalo de temperatura para la orientación puede ser 25 K por debajo de la VICAT nivel A del material de la capa de película (exterior) hasta la temperatura de fusión del material de capa de película (exterior). El calentamiento se realiza preferentemente usando múltiples rodillos de calentamiento. A continuación, la película calentada se introduce en un rodillo de trefilado lento con un rodillo de presión, que tiene la misma velocidad de laminación que los rodillos de calentamiento. La película entra a continuación en un cilindro de trefilado rápido. El

60

65

cilindro de trefilado rápido tiene una velocidad que es de 2 a 10 veces más rápida que el rodillo de trefilado lento, que orienta de manera efectiva la película sobre una base continua.

5 La película orientada entra a continuación en unos rodillos térmicos de recocido, que permiten la relajación de tensiones manteniendo la película a una temperatura elevada durante un período de tiempo.

10 La temperatura de recocido está preferentemente dentro del mismo intervalo de temperatura que el usado para el estiramiento o ligeramente por debajo (por ejemplo, de 10 a 20 K por debajo), siendo el límite menor la temperatura ambiente. Por último, la película se enfría a través de unos rodillos de enfriamiento a la temperatura ambiente.

15 La relación del espesor de la película antes y después de la orientación se llama "relación de reducción" o relación de estiramiento.

La relación de estiramiento varía en función de muchos factores, incluyendo el espesor deseado de la película, las propiedades de la película, y las estructuras de película multicapa.

20 El proceso de preparación de la película monocapa o multicapa orientada uniaxialmente en la MD de la invención comprende al menos las etapas de formar la película monocapa o multicapa y estirar la película monocapa o multicapa en la dirección de la máquina en una relación de trefilado por debajo de 1:4, preferentemente en el intervalo de 1:3,0 a 1:3,8.

25 La película se estira menos que 4 veces hasta su longitud original en la dirección de la máquina. Esto se declara en el presente documento como una relación de estiramiento menor a 1:4, es decir, "1" representa la longitud original de la película y "4" indica que se ha estirado 4 veces la longitud original.

Un efecto de estirar (o trefilar) es que el espesor de la película se reduce de manera similar. De este modo, una relación de estiramiento de menos de 1:4, también significa preferentemente que el espesor de la película es menor que cuatro veces el espesor original.

30 De este modo, la presente invención también se relaciona con un proceso para la preparación de una película como se define anteriormente, que comprende las etapas de

- 35 (i) mezclar un polietileno de baja densidad lineal multimodal a) y un polietileno de baja densidad tubular o en autoclave b) en las cantidades de % en peso deseadas para obtener una mezcla
- (ii) convertir la mezcla en una película soplada en una línea de película soplada y
- (iii) estirar posteriormente la película soplada con una relación de estiramiento por debajo de 1:4 o bien en línea o fuera de línea.

40 Después de la orientación, la película de la invención es normalmente de 20 a 150 μm , más preferentemente de 25 a 120 μm de espesor. Esto se prefiere especialmente si las películas son de 30 a 100 μm de espesor después de la orientación, tal como de 35 a 50 micrómetros.

45 Esto significa que para producir, por ejemplo, una película de 40 μm el espesor de la película antes de la orientación tiene que ser solo de menos de 160 μm .

Por ejemplo, usando una relación de estiramiento de 1:3,5 para producir una película de 40 μm se necesita una película primaria de 140 μm , mientras que usando relaciones de estiramiento convencionales de 1:6 tiene que usarse una película primaria de 240 μm .

50 Las películas orientadas en la dirección de la máquina de acuerdo con la invención muestran propiedades muy ventajosas y sorprendentes.

55 Como se muestra en la parte experimental, las películas MDO tienen una alta rigidez y una resistencia al desgarro relativa bien equilibrada en la dirección de la máquina y transversal en comparación con las películas que se componen solamente de un LLDPE multimodal que se estira con relaciones de estiramiento convencionales de 1:6.

60 Por lo tanto, las películas orientadas en la dirección de la máquina de acuerdo con la invención tienen un módulo de tracción en la dirección de la máquina medido de acuerdo con la ISO 527-3 en películas con un espesor de 40 μm de al menos 400 MPa y una diferencia de la resistencia al desgarro relativa en la dirección de la máquina y en la dirección transversal de no más de 180 N/mm.

65 Preferentemente, las películas orientadas en la dirección de la máquina de acuerdo con la invención tienen un módulo de tracción en dirección de la máquina medido de acuerdo con la ISO 527-3 en películas con un espesor de 40 μm de al menos 420 MPa y más preferentemente de al menos 450 MPa.

ES 2 656 309 T3

La diferencia de la resistencia al desgarro relativa en la dirección de la máquina y en dirección transversal de tales películas es preferentemente de no más de 160 N/mm y más preferentemente de no más de 140 N/mm.

5 Adicionalmente, las películas orientadas en la dirección de la máquina de acuerdo con la invención tienen una turbidez de acuerdo con la ASTM D1003 para un espesor de película de 40 μm por debajo del 20,0 %, preferentemente por debajo del 17,0 % y más preferentemente por debajo del 15,0 % y un brillo (20°) de acuerdo con la ASTM D2457 (ISO 2813) para un espesor de película de 40 μm de al menos un 20,0 %, preferentemente de al menos un 30 % y más preferentemente de al menos un 40 %.

10 Debido a estas propiedades ventajosas, las películas de acuerdo con la invención son muy adecuadas para usarse en la zona de envasado.

La película es especialmente adecuada para su uso en sacos de comestibles, revestimientos de latas institucionales y de consumidor, bolsas de mercancías, sacos de transporte, películas de envasado de alimentos, revestimientos de bolsas multipared, bolsas de producción, películas retráctiles, películas de etiquetas, envolturas de delicatessen, envoltura de pañuelos de papel y envolturas retráctiles.

Parte experimental

Métodos:

20

Módulo de tracción

Película TD (dirección transversal) y MD (dirección de la máquina)

25 Los módulos de tracción en la dirección de la máquina y transversal se determinaron de acuerdo con la ISO 527-3 en películas con un espesor de 40 μm a una velocidad de cruce de 1 mm/min para la película de soplado MDO del ejemplo de la invención (el espesor de las películas de los ejemplos comparativos tiene 25 μm /40 μm /60 μm).

Resistencia al desgarro Elmendorf

30

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

35

El brillo y la turbidez como medidas para la apariencia óptica de las películas se determinaron de acuerdo con la ASTM D2457 (el brillo) y la ASTM D1003 (la turbidez) en muestras de película orientadas en la dirección de la máquina con un espesor de 40 μm para IE1 y de 25 μm a 60 μm para CE1 a CE3.

40

El brillo se determinó de acuerdo con la ISO 2813 (ASTM D2457) en un ángulo de 20°.

45 Materiales usados:

FX1001: Grade BorShape™, terpolímero (C2/C4/C6) bimodal producido con Natta Ziegler (proporcionado por Borealis AG). El FX1001 tiene una MFR₅ de 0,85 g/10 min, densidad de 931 kg/m³.

50 FT5230: polietileno de baja densidad producido por Tubular Technology (proporcionado por Borealis AG). El FT5230 tiene una MFR₂ de 0,75 g/10 min, densidad de 923 kg/m³.

FT3200: polietileno de baja densidad producido por Tubular Technology (proporcionado por Borealis AG). El FT5230 tiene una MFR₂ de 0,25 g/10 min, densidad de 920 kg/m³.

55

FB2310: polietileno de baja densidad lineal de alto peso molecular Borstar® FB2310 (proporcionado por Borealis AG). Una MFR₂ de 0,20 g/10 min, densidad de 931 kg/m³.

Preparación de muestra de película

60

Ejemplo comparativo 1

Las muestras de película se produjeron por extrusión en línea de película soplada por extrusión monocapa a escala comercial con diámetro de molde de 200 mm, altura de línea de escarcha 3DD, a una relación de soplado (BUR) de

1:3 y un hueco de molde de 1,2 mm, con enfriamiento de burbuja interno. La configuración de temperatura de extrusora: 200 - 215 °C para formar películas monocapa de 40 µm. Se produjeron tres películas monocapa:

- Película 1: 100 % en peso de FX1001
- Película 2: 80 % en peso de FX1001 + 20 % en peso de FT5230
- Película 3: 20 % en peso de FX1001 + 80 % en peso de FT5230

La Tabla 1 y la figura 1 muestran el módulo de tracción en la dirección de la máquina (MD) y en la dirección transversal (TD) de las películas sopladas monocapa de 40 µm

Tabla 1

Propiedad	Unidad	Película 1	Película 2	Película 3
Módulo de tracción de MD	[MPa]	350	233	225
Módulo de tracción de TD	[MPa]	450	370	228

Como puede verse fácilmente a partir de la Tabla 1 y de la figura 1, la adición de un LDPE al FX1001 reduce la rigidez de las películas sopladas monocapa de 40 µm.

Ejemplo de la invención 1 (IE1) y ejemplos comparativos 2 a 4 (CE2 - CE4)

Se produjeron 5 películas monocapa:

- IE1: 30 % en peso de FX1001 + 70 % en peso de FT3200
- CE2: 100 % en peso de FX1001
- CE4 + CE5: 100 % en peso de FB2310

La película para IE1 que tiene un espesor de película primaria de 140 µm se produjo en la misma línea que las películas para CE1, véase más arriba.

Las películas para CE2 y CE4 se produjeron por extrusión en una línea de película de soplado por extrusión de capa 7 a escala comercial con un diámetro de molde de 300 mm, altura de línea de escarcha 3DD, a una relación de soplado (BUR) de 1:2,7 y un hueco de molde de 1,5 mm, con enfriamiento de burbuja interno. La extrusora comprende siete extrusores con 50 mm de diámetro y L/D 30.

La configuración de temperatura de extrusora: 200 - 215 °C para formar 150 resp., a usarse siete extrusoras de películas monocapa de 360 µm AAAAAAA para formar la estructura monocapa.

La película para CE3 se produjo en una línea de película soplada por extrusión de 3 capas a escala comercial con un diámetro de molde de 300 mm, altura de línea de escarcha 3DD, a una relación de soplado (BUR) de 1:2,7 y un hueco de molde de 1,5 mm, con enfriamiento de burbuja interno.

La extrusora comprende 3 extrusoras con 50 mm de diámetro y L/D 30.

La configuración de temperatura de extrusora: 200 - 215 °C para formar una película monocapa de 160 µm.

Las películas monocapa sopladas así producidas, fueron transferidas a continuación a una unidad MDO fuera de línea fabricada por Hosokawa Alpine AG en Augsburg/Alemania. La unidad consiste en unas secciones de precalentamiento, trefilado, recocido, y enfriamiento, con cada conjunto a temperaturas específicas para optimizar el rendimiento de la unidad y producir películas con las propiedades deseadas. El calentamiento se produjo entre 105 °C a 110 °C, el estiramiento se realizó entre 105 a 110 °C, el recocido y el enfriamiento se realizaron a 100° hasta 30 °C.

La película obtenida a partir de la extrusión de película soplada se puso en la máquina de orientación y a continuación se estiró entre dos conjuntos de rodillos de presión donde el segundo par funcionaba a una velocidad más alta que el primer par dando lugar a la relación de estiramiento deseada. El estiramiento se realizó con las relaciones de estiramiento respectivas para alcanzar el espesor deseado, (las relaciones de trefilado y el espesor final así como el de partida de las películas de MDO se proporcionan en la Tabla 2). Después de salir de la máquina de estiramiento, la película se alimenta en una bobinadora de películas convencional donde la película se corta a su anchura deseada y se enrolla para formar carretes.

ES 2 656 309 T3

Las propiedades de las películas de MDO también se proporcionan en la Tabla 2:

Tabla 2

Ejemplos			IE1	CE2	CE3	CE4
Espesor de película primario [mm]			140	360	160	150
Cociente de trefilado			1:3,5	1:6	1:4	1:6
Espesor de película final [mm]			40	60	40	25
	Parámetro	unidad				
Prueba de tracción de MD	Módulo de tracción	[MPa]	455	947	150	806
Prueba de tracción de TD	Módulo de tracción	[MPa]	757	1124	600	978
MD de Elmendorf	RESISTENCIA AL DESGARRO RELATIVA	[N/mm]	57,3	95,7	52,5	130,1
TD de Elmendorf	RESISTENCIA AL DESGARRO RELATIVA	[N/mm]	184	306,5	700,0	345,7
Óptica	Turbidez	[%]	11,4	25,0	21,0	20,0
Óptica	Brillo (20°)	[%]	43,3	15,2	17,3	18,6

5

Como puede verse en la Tabla 2, la película de acuerdo con la invención, que comprende la combinación del terpolímero LLDPE bimodal y el LDPE tubular, muestra ya una relación de estiramiento de 1:3,5, unas propiedades de resistencia al desgarro equilibradas en la dirección de la máquina y transversal, manteniendo un alto nivel de rigidez, especialmente en comparación con CE3 (relación de estiramiento 1:4). Esto es sorprendente, especialmente en vista del Ejemplo comparativo 1.

10

Las películas comparativas no tienen este equilibrio en las propiedades de resistencia al desgarro en la dirección de la máquina y transversal o tienen que estirarse con una relación de estiramiento claramente más elevada de 1:6 para conseguir un equilibrio similar.

15

Además, todas las películas de los Ejemplos comparativos tienen que empezar a partir de una película primaria de espesor superior.

20

Además, la película de acuerdo con la invención, que comprende la combinación del terpolímero LLDPE bimodal y el LDPE tubular muestra excelentes propiedades ópticas en comparación con CE1 a CE3.

REIVINDICACIONES

1. Película que comprende una mezcla de
 - 5 a) un 5 a 60 % en peso de un polietileno de baja densidad lineal multimodal que comprende etileno y al menos un comonomero de olefina alfa C4-20 y que tiene una densidad de 900 a 950 kg/m³ y
 - b) un 40 a 95 % en peso de un polietileno de baja densidad tubular o en autoclave que tiene una densidad de 905 a 940 kg/m³,
- 10 estando la película estirada uniaxialmente en la dirección de la máquina con una relación de estiramiento por debajo de 1:4.
2. Película de acuerdo con la reivindicación 1, teniendo la película un módulo de tracción en la dirección de la máquina medido de acuerdo con la ISO 527-3 en películas con un espesor de 40 µm de al menos 400 MPa y una diferencia de la resistencia al desgarro relativa en la dirección de la máquina y en la dirección transversal de no más de 180 N/mm.
3. Película de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, teniendo la película una turbidez de acuerdo con la ASTM D1003 para un espesor de película de 40 µm por debajo del 20,0 % y un brillo (20°) de acuerdo con la ASTM D2457 (ISO 2813) para un espesor de película de 40 µm de al menos un 20,0 %.
4. Película de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polietileno de baja densidad lineal multimodal es un terpolímero de polietileno de baja densidad lineal multimodal que comprende etileno y al menos dos comonomeros de olefina alfa C4-20.
5. Película de acuerdo con la reivindicación 4, en la que el polietileno de baja densidad lineal multimodal es un terpolímero olefina-alfa-C6-C12/1-buteno/etileno bimodal con una densidad de 915 a 945 kg/m³.
6. Película de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polietileno de baja densidad es un polietileno de baja densidad tubular o en autoclave con una densidad de 910 a 935 kg/m³.
7. Película de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la mezcla comprende un 10 a 50 % en peso del polietileno de baja densidad lineal multimodal a) y un 50 a 90 % en peso del polietileno de baja densidad tubular o en autoclave b).
8. Película de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, teniendo la película un espesor de 20 a 150 µm después del estiramiento.
9. Proceso para preparar una película de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende las etapas de
 - (i) mezclar un polietileno de baja densidad lineal multimodal a) y un polietileno de baja densidad tubular o en autoclave b) en las cantidades de % en peso deseadas para obtener una mezcla
 - (ii) convertir la mezcla en una película soplada en una línea de película soplada y
 - (iii) estirar posteriormente la película soplada con una relación de estiramiento por debajo de 1:4 o bien en línea o fuera de línea.
10. Uso de una película de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 8 en la zona de envasado.
11. Uso de acuerdo con la reivindicación 10 para sacos de comestibles, revestimientos de latas institucionales y de consumidor, bolsas de mercancías, sacos de transporte, películas de envasado de alimentos, revestimientos de bolsas multipared, bolsas de producción, películas retráctiles, películas de etiquetas, envolturas de delicatessen, envoltura de pañuelos de papel y envolturas retráctiles.

Figuras:

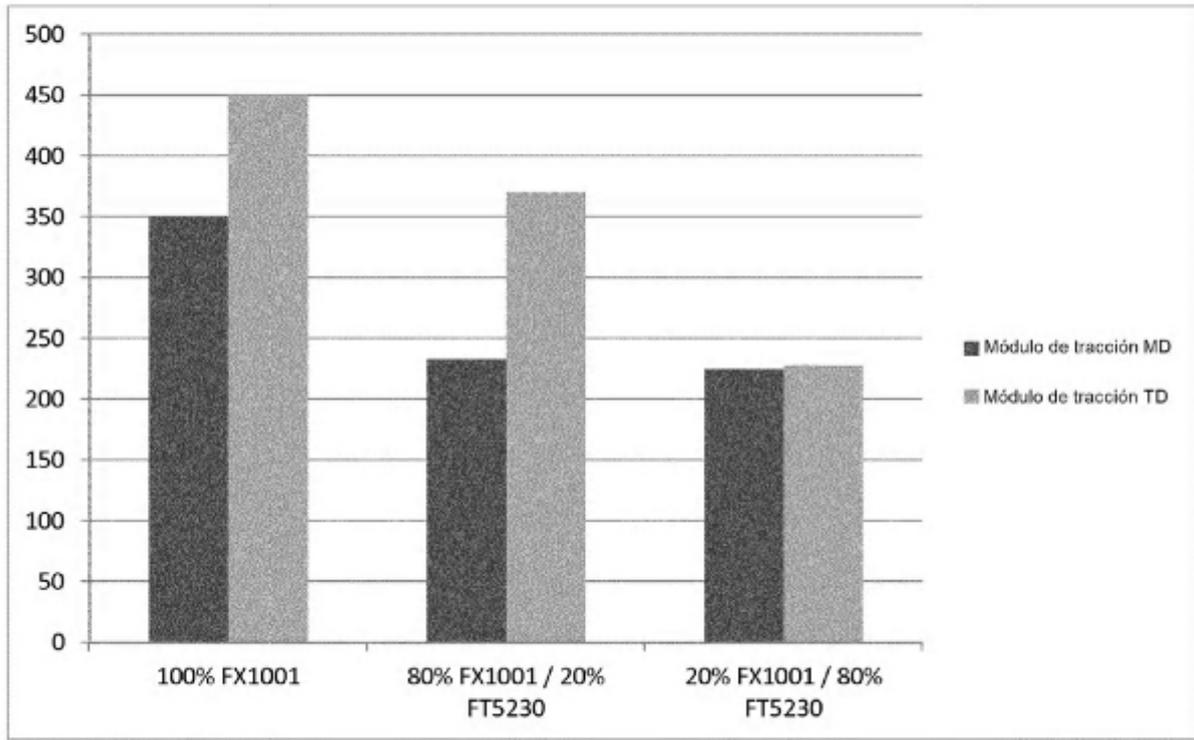


Figura 1: Módulo de tracción de películas sopladas de 40 μ m