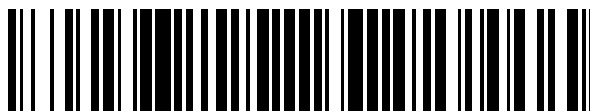


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 723 575**

51 Int. Cl.:

**B32B 27/32** (2006.01)

**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: **29.01.2016** **E 16382033 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2019** **EP 3199342**

54 Título: **Películas y composiciones relacionadas y métodos de producción**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**29.08.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**NIETO, JESÚS;**  
**LLOP, COSME y**  
**MANRIQUE, ANTONIO**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 723 575 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 y composiciones relacionadas y métodos de producción

### Campo

- 5 Las realizaciones de la presente descripción se relacionan con películas de embalaje estirables monocapa y multicapa que incluyen polietileno, y más en particular con películas de embalaje estirables monocapa y multicapa que incluyen polietileno que incluyen una cera de polietileno, no polar, y con composiciones relacionadas y métodos de producción.

### Antecedentes

- 10 Se pueden usar películas de embalaje estirables, tales como películas para envolver ensilado, para envolver ensilado con objeto de limitar la exposición del ensilado al aire, de tal modo que el ensilado puede sufrir fermentación anaerobia durante una cantidad deseable de tiempo. Como el ensilado puede ser un material rasposo de manipular, se puede almacenar el ensilado embalado en el exterior en una amplia variedad de condiciones atmosféricas y se puede manipular el ensilado embalado mediante un equipo pesado, puede ser deseable que el embalaje del ensilado tenga propiedades mecánicas altamente duraderas para soportar dichas condiciones, proporcionando al mismo tiempo propiedades deseables de barrera de oxígeno. Desafortunadamente, las propiedades de los materiales que pueden
- 15 aumentar las propiedades de barrera de oxígeno pueden degradar las propiedades mecánicas.

EP2216366 A1 describe composiciones de resina laminantes que permiten una mayor productividad en los procedimientos de laminación y que están libres de deterioro en las características ópticas.

EP2002963 A2 describe un procedimiento para producir una película mediante moldeo por estiramiento usando una materia prima que comprende un polietileno o un polipropileno.

- 20 Por consiguiente, son deseables películas de embalaje estirables alternativas que tengan mejores propiedades de barrera de oxígeno y que al mismo tiempo tengan propiedades mecánicas duraderas para contener ensilado en una amplia variedad de condiciones medioambientales.

### Compendio

- 25 Se describen en las realizaciones del presente documento películas monocapa o multicapa. Las películas incluyen al menos una capa como se define en la reivindicación 1.

También se describen en las realizaciones del presente documento composiciones como se define en la reivindicación 11.

También se describen en las realizaciones del presente documento métodos de producción de una película como se define en la reivindicación 13.

- 30 Los métodos incluyen además dar forma de película a la mezcla fundida por técnicas de película vaciada o técnicas de película soplada.

### Descripción detallada

- 35 Se hará ahora referencia con detalle a películas, composiciones y métodos de las mismas según la presente descripción. Se pueden usar las películas como embalaje de estiramiento en el embalaje de ensilado para permitir que se produzca una fermentación anaeróbica durante una cantidad de tiempo deseable. Se hace notar, sin embargo, que ésta es meramente una implementación ilustrativa de las realizaciones aquí descritas. Las realizaciones son aplicables a otras tecnologías que son susceptibles de problemas similares a los aquí discutidos. Por ejemplo, se pueden usar las películas aquí descritas en otras aplicaciones de envasado flexible, tales como sacos para transporte extrafuertes, revestimientos, sacos, bolsas autoportantes, bolsas de detergente, bolsitas, etc., todos los cuales están dentro del
- 40 alcance de las presentes realizaciones.

La estructura general de la película y la composición de la película pueden ser las de una película monocapa o una película multicapa.

A - Componente polimérico de polietileno

- 45 Se puede seleccionar el componente polimérico de polietileno para ayudar a obtener, p. ej., propiedades deseables en la película, de tal modo que se puede usar la película como un embalaje estirable, tal como un embalaje para ensilado (discutido en la sección "F" más adelante).

- 50 El componente polimérico de polietileno puede incluir uno o más polímeros de polietileno en una cantidad tal que la película incluye de más de un 50% en peso a un 95% en peso de uno o más polímeros de polietileno en base al peso total de la película. Se incluyen y describen aquí todos los valores y subintervalos individuales. Por ejemplo, en algunas realizaciones, una película puede tener de un 55% en peso a un 95% en peso de uno o más polímeros de polietileno

en base al peso total de la película, de un 60% en peso a un 95% en peso de uno o más polímeros de polietileno en base al peso total de la película, o de un 65% en peso a un 95% en peso de uno o más polímeros de polietileno en base al peso total de la película. En otras realizaciones, una película puede tener de un 55% en peso a un 90% en peso de uno o más polímeros de polietileno en base al peso total de la película, de un 60% en peso a un 85% en peso de uno o más polímeros de polietileno en base al peso total de la película, o de un 60% en peso a un 70% en peso de uno o más polímeros de polietileno en base al peso total de la película.

En algunas realizaciones, una película incluye sólo el componente polimérico de polietileno y el componente de cera de polietileno, no polar (que se discute más adelante), en donde el componente de polímero de polietileno está presente en una cantidad del 97% en peso o menos en base al peso total de la película y el componente de cera de polietileno, no polar, está presente en una cantidad del 3% en peso o más en base al peso total de la película.

#### A.1 - Polietileno lineal de baja densidad (LLDPE)

El componente polimérico de polietileno puede incluir al menos polietileno lineal de baja densidad. El polietileno lineal de baja densidad puede incluir, en forma polimerizada, un porcentaje en peso mayoritario de etileno en base al peso total del polietileno lineal de baja densidad. En una realización, el polietileno lineal de baja densidad es un interpolímero de etileno y al menos un comonómero etilénicamente insaturado. En una realización, el comonómero puede ser una  $\alpha$ -olefina  $C_3$ - $C_{20}$ . En otra realización, el comonómero es una  $\alpha$ -olefina  $C_3$ - $C_8$ . En otra realización, se puede seleccionar la  $\alpha$ -olefina  $C_3$ - $C_8$  entre propileno, 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno. En una realización, se puede seleccionar el polietileno lineal de baja densidad entre los siguientes copolímeros: copolímero de etileno/propileno, copolímero de etileno/buteno, copolímero de etileno/hexeno y copolímero de etileno/octeno. En otra realización, el polietileno lineal de baja densidad es un copolímero de etileno/octeno.

El polietileno lineal de baja densidad puede tener una densidad de 0,890 g/cc a 0,940 g/cc. Se incluyen y describen aquí todos los valores y subintervalos individuales. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el polietileno lineal de baja densidad puede tener una densidad de 0,890 g/cc a 0,935 g/cc, de 0,890 g/cc a 0,930 g/cc o de 0,900 g/cc a 0,930 g/cc. En otras realizaciones, el polietileno lineal de baja densidad puede tener una densidad de 0,905 g/cc a 0,940 g/cc, de 0,910 g/cc a 0,940 g/cc o de 0,915 g/cc a 0,940 g/cc.

El polietileno lineal de baja densidad puede tener un índice de fluidez, o  $I_2$ , de 0,1 g/10 min a 10 g/10 min. Se incluyen y describen aquí todos los valores y subintervalos individuales. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el polietileno lineal de baja densidad puede tener un índice de fluidez ( $I_2$ ) de 0,1 a 6 g/10 min, de 0,1 a 5 g/10 min, de 0,1 a 4 g/10 min, de 0,1 g/10 min a 3,5 g/10 min, de 0,1 g/10 min a 2 g/10 min o de 0,1 g/10 min a 1,5 g/10 min. En otras realizaciones, el polietileno lineal de baja densidad puede tener un índice de fluidez ( $I_2$ ) de 0,1 g/10 min a 1,1 g/10 min. En otras realizaciones, el polietileno lineal de baja densidad puede tener un índice de fluidez ( $I_2$ ) de 0,2-0,9 g/10 min.

Se puede hacer el polietileno lineal de baja densidad mediante una variedad de técnicas. Por ejemplo, se puede producir el polietileno lineal de baja densidad mediante una fase gaseosa o una fase de solución y usando técnicas de catalizadores de un solo sitio y/o técnicas de catalizadores de Ziegler-Natta. Se pueden encontrar métodos para producir polímeros de olefinas usando catalizadores de un solo sitio en la Patente Estadounidense N° 5.272.236 (Lai *et al.*), 5.324.800 (Welborn, Jr. *et al.*) y Patente Estadounidense N° 6.486.284 (Karande *et al.*), siendo aquí incorporada la totalidad de esas patentes como referencia. Los sistemas de catalizadores de un solo sitio pueden incluir catalizadores metalocenos y catalizadores posmetalocenos. Se describen catalizadores de Ziegler-Natta en los Números de Publicaciones Estadounidenses 2008/0038571 (Klitzmiller *et al.*) y 2008/0176981 (Biscoglio *et al.*), incorporándose aquí la totalidad de esos documentos de patente como referencia.

En una realización, el polietileno lineal de baja densidad puede ser un copolímero de etileno y octeno catalizado con Ziegler-Natta. El polietileno lineal de baja densidad puede tener una cristalinidad de aproximadamente el 40% a aproximadamente el 50%, o de aproximadamente el 47%.

En otra realización, el polietileno lineal de baja densidad puede ser un polietileno lineal de baja densidad catalizado en un solo sitio ("sLLDPE").

Tal como se usa aquí, "sLLDPE" es un LLDPE polimerizado usando un catalizador de un solo sitio, tal como un catalizador metaloceno o un catalizador de geometría restringida. Un "catalizador metaloceno" es una composición catalizadora que contiene uno o más restos de ciclopentadienilo substituidos o no substituidos en combinación con un metal de transición del Grupo 4, 5 ó 6. Un "catalizador de geometría restringida" comprende un complejo de coordinación de metal que comprende un metal de los grupos 3-10 o de la serie lantánida de la Tabla Periódica y un resto unido en pi deslocalizado substituido con un resto inductor de restricción, teniendo dicho complejo una geometría restringida alrededor del átomo de metal, de tal modo que el ángulo en el metal entre el centroide del resto unido en pi substituido deslocalizado y el centro de al menos un sustituyente restante es menor que dicho ángulo en un complejo similar que contiene un resto unido en pi similar que falta en dicho sustituyente inductor de restricción, y siempre que, además, para dichos complejos que comprenden más de un resto unido en pi substituido deslocalizado, sólo uno de los mismos por cada átomo de metal del complejo sea un resto unido en pi substituido deslocalizado cíclico. El catalizador de geometría restringida comprende además un cocatalizador activador. Se describen ejemplos no limitativos de catalizadores de geometría restringida adecuados en la Pat. Estadounidense N° 5.132.380 (Mullins *et*

*al.*), cuyo contenido es aquí incorporado en su totalidad a modo de referencia.

El sLLDPE puede ser unimodal o multimodal (es decir, bimodal). Un "sLLDPE unimodal" es un polímero de LLDPE preparado a partir de un catalizador de un solo sitio bajo un conjunto de condiciones de polimerización. Un "sLLDPE multimodal" es un polímero de LLDPE preparado a partir de dos o más catalizadores diferentes y/o bajo dos o más condiciones de polimerización diferentes. Un "sLLDPE multimodal" comprende al menos un componente de peso molecular inferior (PMI) y un componente de peso molecular superior (PMS). Se prepara cada componente con un catalizador diferente y/o bajo condiciones de polimerización diferentes. El prefijo "multi" se relaciona con el número de componentes poliméricos diferentes presentes en el polímero. Se muestra un ejemplo no limitativo de sLLDPE multimodal en la Patente Estadounidense N° 5.047.468 (Lee *et al.*), cuyo contenido es aquí incorporado en su totalidad a modo de referencia.

El LLDPE puede estar presente en una cantidad de más del 50% en peso al 95% en peso en base al peso total de la película. Se incluyen y describen aquí todos los valores y subintervalos individuales. Por ejemplo, en algunas realizaciones, una película puede tener de un 55% en peso a un 95% en peso de LLDPE en base al peso total de la película, de un 60% en peso a un 95% en peso de LLDPE en base al peso total de la película, o de un 65% en peso a un 95% en peso de LLDPE en base al peso total de la película. En otras realizaciones, una película puede tener de un 55% en peso a un 90% en peso de LLDPE en base al peso total de la película, de un 60% en peso a un 85% en peso de LLDPE en base al peso total de la película, o de un 60% en peso a un 65% en peso de LLDPE en base al peso total de la película.

Son ejemplos no limitativos de polietileno lineal de baja densidad adecuado y disponible comercialmente el LLDPE vendido bajo las marcas registradas DOWLEX™ 2045 S, DOWLEX™ SL2103G y ELITE™ AT 6301, de The Dow Chemical Company, Midland, Michigan.

En algunas realizaciones, el componente de polietileno incluye sólo LLDPE.

#### A.2 - Polímeros de polietileno opcionales

Opcionalmente, en algunas realizaciones, el componente de polietileno incluye una mezcla de LLDPE con uno o más polímeros de polietileno adicionales seleccionados del grupo de polietileno de peso molecular ultraalto (UHMWPE), polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de media densidad (MDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de muy baja densidad (VLDPE) y polietileno de ultrabaja densidad (ULDPE). En algunas realizaciones, el componente de polietileno incluye una mezcla de polietileno lineal de baja densidad y al menos un polímero de polietileno seleccionado entre polietileno de baja densidad, polietileno de media densidad y polietileno de alta densidad.

El uno o más polímeros de polietileno adicionales pueden estar presentes en una cantidad de más del 0,5% en peso al 50% en peso en base al peso total de la película. Se incluyen y describen aquí todos los valores y subintervalos individuales. Por ejemplo, en algunas realizaciones, una película puede tener de un 5% en peso a un 40% en peso de uno o más polímeros de polietileno adicionales en base al peso total de la película, o de un 10% en peso a un 20% en peso de uno o más polímeros de polietileno adicionales en base al peso total de la película. En otras realizaciones, una película puede tener de un 0,5% en peso a un 15% en peso de uno o más polímeros de polietileno adicionales en base al peso total de la película, o de un 0,5% en peso a un 10% en peso de uno o más polímeros de polietileno adicionales en base al peso total de la película.

Un ejemplo no limitativo de un ULDPE adecuado y disponible comercialmente es el ULDPE vendido bajo la marca registrada ATTANE™, de The Dow Chemical Company, Midland, Michigan.

#### B - Componente polimérico opcional

El componente polimérico de polietileno puede mezclarse opcionalmente con uno o más polímeros además de polímeros de polietileno. Como polímeros opcionales ejemplares, se incluyen polímeros basados en propileno, copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA), copolímeros de etileno y alcohol vinílico (EVOH) y otros polímeros útiles en la formación de barreras de oxígeno mecánicamente resistentes, tales como embalaje para ensilado.

El uno o más polímeros opcionales pueden estar presentes en una cantidad de más del 0,5% en peso al 50% en peso en base al peso total de la película. Se incluyen y describen aquí todos los valores y subintervalos individuales. Por ejemplo, en algunas realizaciones, una película puede tener de un 5% en peso a un 40% en peso de uno o más polímeros opcionales en base al peso total de la película, o de un 10% en peso a un 20% en peso de uno o más polímeros opcionales en base al peso total de la película.

#### C - Componente de cera

El componente de cera según la presente descripción puede incluir una o más ceras para ayudar a disminuir la velocidad de transmisión de oxígeno de la película sin tener al mismo tiempo un impacto negativo en las propiedades mecánicas de la película en un grado indebido (p. ej., de tal forma que se pueda usar la película para embalar ensilado sin desgarrar y similares en un grado indebido). Se ha descubierto que una película que incluye al menos una cera de

polietileno, no polar, que tiene una densidad de 0,955 gramos/cm<sup>3</sup> o superior, y en una cantidad de al menos el 3 por ciento en peso de la película, puede proporcionar inesperadamente una reducción significativa en la velocidad de transmisión de oxígeno en tensión (p. ej., VTO en tensión), proporcionando al mismo tiempo propiedades mecánicas de la película suficientes para usar la película como embalaje para ensilado. Este hallazgo es inesperado porque, sin inclinarse por la teoría, se cree que, al aumentar la cristalinidad de un polímero usado en una película, la velocidad de transmisión de oxígeno en tensión de la película tiende a disminuir, pero las propiedades mecánicas de la película tienden a degradarse hasta un grado indebido, especialmente en el contexto de un embalaje para ensilado.

Tal como se usa aquí, "no polar" se refiere a una cera de polietileno que tiene un índice de acidez de no más de 5 (mg KOH/g). En algunas realizaciones, la cera de polietileno, no polar, puede tener un índice de acidez de 0 a 5 (mg KOH/g). Se incluyen y describen aquí todos los valores y subintervalos individuales. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la cera de polietileno, no polar, puede tener un índice de acidez de 0 a 4, de 0 a 3, de 0 a 2 o de 0 a 1 (mg KOH/g). En algunas realizaciones, una cera de polietileno, no polar, no incluye ningún grupo funcional polar.

La cera de polietileno, no polar, puede tener un grado de saponificación de no más de 5 (mg KOH/g). En algunas realizaciones, la cera de polietileno, no polar, puede tener un grado de saponificación de 0 a 5 (mg KOH/g). Se incluyen y describen aquí todos los valores y subintervalos individuales. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la cera de polietileno, no polar, puede tener un grado de saponificación de 0 a 4, de 0 a 3, de 0 a 2 o de 0 a 1 (mg KOH/g).

Tal como se usa aquí, "cera de polietileno" se refiere tanto a homopolímeros de etileno como a copolímeros de etileno con  $\alpha$ -olefinas que tienen una longitud de cadena de C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>. Se pueden preparar ceras de polietileno no polares según la presente descripción polimerizando etileno para producir una cera de polietileno de relativamente alta densidad que tiene propiedades como se describe aquí más adelante. Se puede preparar cera de polietileno, no polar, por degradación térmica de polímeros de polietileno ramificados o no ramificados o por polimerización directa de etileno. Como ejemplos de procedimientos adecuados de polimerización, se incluyen procedimientos de radicales libres, en los que reacciona etileno bajo altas presiones y temperaturas para formar una cera con mayor o menor grado de ramificación, y también procedimientos en los que se polimerizan etileno y/o 1-olefinas superiores para formar ceras ramificadas o no ramificadas usando catalizadores organometálicos, tales como catalizadores de Ziegler-Natta o catalizadores metalloceno, por ejemplo. Se describen métodos correspondientes de preparación de ceras de homopolímeros y copolímeros de olefinas, por ejemplo, en la Patente Estadounidense N° 8.765.848 (Fell *et al.*), siendo aquí incorporada la totalidad de dicha patente como referencia.

La cera de polietileno, no polar, puede tener una densidad de 0,955 g/cc o superior, o incluso de 0,965 g/cc o superior. En algunas realizaciones, la cera de polietileno, no polar, puede tener una densidad de 0,955 g/cc a 0,995 g/cc. Se incluyen y describen aquí todos los valores y subintervalos individuales. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la cera de polietileno, no polar, puede tener una densidad de 0,955 g/cc a 0,990 g/cc, de 0,955 g/cc a 0,980 g/cc, o de 0,955 g/cc a 0,975 g/cc. En otras realizaciones, el polietileno lineal de baja densidad puede tener una densidad de 0,960 g/cc a 0,995 g/cc, de 0,965 g/cc a 0,990 g/cc, o de 0,970 g/cc a 0,985 g/cc.

La cera de polietileno, no polar, puede tener una viscosidad de 100 (mPa-s) a 30.000 (mPa-s). Se incluyen y describen aquí todos los valores y subintervalos individuales. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la cera de polietileno, no polar, puede tener una viscosidad de 100 (mPa-s) a 600 (mPa-s), de 100 (mPa-s) a 400 (mPa-s), o de 300 (mPa-s) a 400 (mPa-s). En otras realizaciones, la cera de polietileno, no polar, puede tener una viscosidad de 20.000 (mPa-s) a 30.000 (mPa-s), de 20.000 (mPa-s) a 28.000 (mPa-s), o de 22.000 (mPa-s) a 27.000 (mPa-s).

La cera de polietileno, no polar, puede tener un punto de goteo de 125°C a 145°C. Se incluyen y describen aquí todos los valores y subintervalos individuales. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la cera de polietileno, no polar, puede tener un punto de goteo de 125°C a 140°C, de 125°C a 135°C, o de 125°C a 130°C. En otras realizaciones, la cera de polietileno, no polar, puede tener un punto de goteo de 130°C a 145°C, de 135°C a 145°C, o de 140°C a 145°C.

La película tiene de un 10% en peso a un 30% en peso de cera de polietileno, no polar, en base al peso total de la película, o de un 15% en peso a un 30% en peso de cera de polietileno, no polar, en base al peso total de la película.

Son ejemplos no limitativos de ceras de polietileno no polares adecuadas y disponibles comercialmente la cera de polietileno, no polar, vendida bajo las marcas registradas LICOWAX® 130 o LICOWAX® 190 de Clariant International Ltd., Muttentz, Suiza.

#### D - Aditivos opcionales

Una o más capas de una película aquí descrita pueden incluir además uno o más aditivos. Los aditivos pueden estar individualmente presentes en una cantidad de hasta aproximadamente el 2% en base al peso total de la película basada en polietileno. Dichos aditivos incluyen, aunque sin limitación, agentes antiestáticos, potenciadores del color, tintes, lubricantes, cargas, pigmentos, antioxidantes primarios, antioxidantes secundarios, ayudas de procesado, estabilizadores UV, antibloqueantes, agentes deslizantes, adherentes, pirorretardantes, agentes antimicrobianos, agentes reductores del olor, agentes antifúngicos y sus combinaciones. Por ejemplo, una o más capas de una película aquí descrita pueden incluir aditivos que faciliten la formación de una envoltura estirable, tal como embalaje para ensilado. Como ejemplos de aditivos para embalaje de ensilado, se incluye poliisobutileno (PIB). Una o más capas de una película aquí descrita pueden incluir de aproximadamente un 0,01 a aproximadamente un 10 por ciento del peso

combinado de dichos aditivos, en base al peso total de la película basada en polietileno.

#### E - Películas

Una película según la presente descripción es una película monocapa o multicapa como se define en la reivindicación 1.

- 5 Una película multicapa puede incluir dos más o más capas. Por ejemplo, tres capas, cuatro capas, cinco capas, seis capas, siete capas, etc. En algunas realizaciones, una película multicapa puede incluir al menos una primera capa, una segunda capa y una tercera capa. La segunda capa está entre la primera capa y la tercera capa. La segunda capa puede incluir un componente polimérico de polietileno que comprende polietileno lineal de baja densidad, y un componente de cera que comprende cera de polietileno, no polar, en donde la cera de polietileno, no polar, tiene una densidad de 0,955 gramos/cm<sup>3</sup> o superior, y en donde la cera de polietileno, no polar, está presente en una cantidad de al menos el 3 por ciento en peso de la película. En algunas realizaciones, se puede hacer referencia a la primera capa como la primera capa externa, se puede hacer referencia a la segunda capa como la capa núcleo y se puede hacer referencia a la tercera capa como la segunda capa externa. En realizaciones del presente documento, las películas multicapa pueden incluir además una o más capas intermedias situadas entre la capa núcleo y al menos una capa externa. En algunas realizaciones, las películas multicapa pueden incluir una o más capas intermedias situadas entre la capa núcleo y la primera capa externa. En otras realizaciones, las películas multicapa pueden incluir una o más capas intermedias situadas entre la capa núcleo y la segunda capa externa. En otras realizaciones, las películas multicapa pueden incluir una o más capas intermedias situadas entre la capa núcleo y la primera capa externa, y entre la capa núcleo y la segunda capa externa. Cualquier capa de una película multicapa puede ser la misma o diferente en cuanto a composición que la segunda capa (o capa núcleo). La una o más capas intermedias pueden incluir polímeros basados en etileno, tales como LDPE, LLDPE, MDPE, HDPE o sus mezclas.

- Para películas multicapa que tienen primera y segunda capas externas, la primera y segunda capas externas pueden ser iguales o diferentes en composición y/o grosor. Por ejemplo, una película de tres capas puede tener una estructura de película ABA, en donde las capas de la piel A pueden ser iguales o diferentes en grosor, pero son simétricas en la composición, o una estructura de película ABC, en donde la A y la C pueden ser iguales o diferentes en grosor, pero las capas de la piel son asimétricas en composición. Se puede aplicar este tipo de caracterización de forma similar a películas multicapa que tienen más de tres capas (p. ej., 5, 7 o más capas).

- La razón de grosor de la al menos una capa externa con respecto a la capa núcleo puede ser cualquier razón deseable. En algunas realizaciones, la razón de grosor de la al menos una capa externa con respecto a la capa núcleo puede ser cualquier razón adecuada para mantener la barrera de oxígeno y las propiedades mecánicas de una película para embalaje de ensilado. En algunas realizaciones, la razón de grosor de la al menos una capa externa con respecto a la capa núcleo puede ser de 1:5 a 1:1, de 1:4 a 1:1, de 1:3 a 1:1, de 1:2 a 1:1 o de 1:1,5 a 1:1. También se puede tomar la razón de grosor de la al menos una capa externa con respecto a la capa núcleo en porcentajes. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la capa núcleo comprende de aproximadamente un 50% en peso a aproximadamente un 95% en peso del grosor total de la película. En otras realizaciones, la capa núcleo comprende de aproximadamente un 60% en peso a aproximadamente un 90% en peso del grosor total de la película. En otras realizaciones, la capa núcleo comprende de aproximadamente un 65% en peso a aproximadamente un 85% en peso del grosor total de la película.

- En otras realizaciones, en donde la película multicapa incluye una capa núcleo situada entre la primera y segunda capas externas, la razón de grosor de la primera y segunda capas externas con respecto a la capa núcleo puede ser cualquier razón adecuada para mantener la barrera de oxígeno y las propiedades mecánicas de la película. En algunas realizaciones, la razón de grosor de la primera y segunda capas externas con respecto a la capa núcleo puede ser de 1:10 a 1:1, de 1:5 a 1:1, de 1:4 a 1:1, de 1:2 a 1:1 o de 1:1,5 a 1:1. También se puede tomar la razón de grosor de la primera y segunda capas externas con respecto a la capa núcleo en porcentajes. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la capa núcleo representa de aproximadamente un 50% en peso a aproximadamente un 95% en peso del grosor total de la película. En otras realizaciones, la capa núcleo representa de aproximadamente un 60% en peso a aproximadamente un 90% en peso del grosor total de la película. En otras realizaciones, la capa núcleo representa de aproximadamente un 65% en peso a aproximadamente un 85% en peso del grosor total de la película. Se pueden aplicar estos porcentajes de forma similar a películas multicapa que tienen más de tres capas (p. ej., 5, 7 o más capas). La primera y segunda capas externas pueden tener igual grosor, o, de manera alternativa, pueden tener un grosor desigual. Las películas monocapa o multicapa aquí descritas pueden tener un grosor total de película de 100 micras o menos. Se incluyen y describen aquí todos los valores y subintervalos individuales. Por ejemplo, en algunas realizaciones, las películas monocapa o multicapa aquí descritas pueden tener un grosor total de película de 10 a 75 micras, de 10 a 50 micras o de 10 a 30 micras. Aunque no se contempla un grosor mínimo para las películas monocapa o multicapa de la presente descripción, consideraciones prácticas del equipo de fabricación actual sugieren que el grosor mínimo será de al menos 10 micras.

- En algunas realizaciones, las películas monocapa o multicapa aquí descritas que incluyen una cera de polietileno, no polar, pueden tener una velocidad de transmisión de oxígeno (VTO) en tensión del 100% de al menos un 10 por ciento menor que la velocidad de transmisión de oxígeno en tensión del 100% de la misma película sin la cera de polietileno, no polar.

En algunas realizaciones, las películas monocapa o multicapa aquí descritas pueden tener una resistencia a la punción del ensilado de 45 (J/cm<sup>3</sup>) a 200 (J/cm<sup>3</sup>). Se incluyen y describen aquí todos los valores y subintervalos individuales. Por ejemplo, en algunas realizaciones, las películas monocapa o multicapa aquí descritas pueden tener una resistencia a la punción del ensilado de 45 (J/cm<sup>3</sup>) a 150 (J/cm<sup>3</sup>), o de 50 (J/cm<sup>3</sup>) a 100 (J/cm<sup>3</sup>).

- 5 En algunas realizaciones, las películas monocapa o multicapa aquí descritas pueden tener una Resistencia al Desgarro Elmendorf CD mayor que 500 gramos. En algunas realizaciones, las películas monocapa o multicapa aquí descritas pueden tener una Resistencia al Desgarro Elmendorf CD de más de 500 gramos a 2.000 gramos. Se incluyen y describen aquí todos los valores y subintervalos individuales. Por ejemplo, en algunas realizaciones, las películas monocapa o multicapa aquí descritas pueden tener una Resistencia al Desgarro Elmendorf CD de más de 500 gramos a 1.500 gramos o de más de 500 gramos a 1.000 gramos.

#### F - Cómo preparar películas

- Se pueden preparar las películas aquí descritas usando una variedad de técnicas, incluyendo técnicas de película vaciada y/o técnicas de película soplada. Se describe un método de preparación de películas sopladas en la Patente Estadounidense N° 6.521.338 (Maka), siendo aquí incorporada la totalidad de dicha patente como referencia. Se describe un método de preparación de una película vaciada en la Patente Estadounidense N° 7.847.029 (Butler *et al.*), siendo aquí incorporada la totalidad de dicha patente como referencia. En algunas realizaciones, la película monocapa y/o la película multicapa son una película soplada. Tal como se usa aquí, una "película soplada" es una película producida extruyendo (o coextruyendo) una fusión(es) polimérica(s) de una boquilla anular en un tubo, que se extrae simultáneamente de la boquilla, y sobre una burbuja de aire atrapada entre la boquilla y un dispositivo colapsante, tal como uno o más rodillos de presión, mientras que se insufla el aire alrededor de la superficie del tubo de la película externa para estabilizar y apagar el tubo. En un procedimiento de película soplada, el contacto de la superficie del tubo de la película externa y opcionalmente también la superficie del tubo de la película interna con aire a temperatura ambiente o más frío puede enfriar la fusión polimérica tubular en expansión radial a medida que ésta abandona la boquilla y viaja sobre la burbuja atrapada, haciendo así que se solidifique. Se puede hacer referencia al punto de transición de fusión polimérica a sólido como la línea de congelación. Por encima de la línea de congelación, se colapsa el tubo soplado o inflado y se alimenta a través de rodillos de presión, que pueden atrapar aire en el interior del tubo para mantener una burbuja de fluido expandida (típicamente aire). Opcionalmente, se puede usar esta burbuja de aire para enfriar internamente el tubo de película expandido suministrando continuamente aire frío (p. ej., a aproximadamente 45-55°F (7-13°C)) mientras se elimina simultáneamente el aire templado del interior de la burbuja mediante la boquilla. Se puede realizar este intercambio de aire a una velocidad constante para producir una película soplada final de tamaño uniforme. La refrigeración interna de la burbuja puede ayudar a apagar la película y puede también producir una película con mejores propiedades ópticas (es decir, menor turbidez y mayor brillo). El índice de inflamamiento es la razón entre la circunferencia de la película tras la expansión radial y el enfriamiento y la circunferencia de la abertura de la boquilla, y se puede determinar a partir de las dimensiones conocidas de la abertura de la boquilla anular y midiendo la anchura transversal de la película tubular aplanada, expandida y enfriada. Los índices de inflamamiento pueden variar de 2:1 a 5:1. Se pueden ajustar las dimensiones y las propiedades de la película soplada alterando el índice de inflamamiento y/o la velocidad de extracción (o retirada) de la película según se extrae de la boquilla en la dirección de la máquina, por ejemplo, mediante rodillos de presión impulsados.

- Una o más capas de una película según la presente descripción pueden ser una mezcla en fusión. Tal como se usa aquí, una "mezcla en fusión" (que incluye una "mezcla fundida") significa dos o más componentes de capas (p. ej., polietileno lineal de baja densidad, una cera de polietileno, no polar) que se funden y mezclan entre sí mediante un aparato, tal como un aparato de mezcla. Se puede extruir o enfriar directamente la mezcla en fusión para formar una composición sólida (p. ej., pellas) para posterior uso.

- En algunas realizaciones, un método de preparación de una película incluye proporcionar una mezcla fundida, extruir la mezcla fundida en un extrusor para formar un tubo y enfriar el tubo para formar una película de estiramiento soplada. La mezcla fundida puede incluir un componente de cera que incluya una cera de polietileno, no polar, fundida como se ha descrito anteriormente y un primer componente polimérico de polietileno que incluya un polietileno lineal de baja densidad fundido como también se ha descrito anteriormente.

- Se puede presentar una mezcla fundida como se describe aquí en una variedad de formas. Por ejemplo, se puede fundir y mezclar una composición que incluya una mezcla seca de una primera y segunda pluralidad de partículas para formar una mezcla fundida, seguido de extrusión directamente de la mezcla fundida. La primera pluralidad de partículas puede incluir un componente polimérico de polietileno que incluya polietileno lineal de baja densidad, y la segunda pluralidad de partículas puede incluir un componente de cera que incluya cera de polietileno, no polar, en donde la cera de polietileno, no polar, tiene una densidad de 0,955 gramos/cm<sup>3</sup> o superior y está presente en una cantidad de al menos el 3 por ciento en peso de la mezcla fundida.

- De manera alternativa, se puede fundir y mezclar la primera y segunda pluralidad de partículas una mezcla seca de una primera y segunda pluralidad de partículas para formar una mezcla fundida, seguido de formación de la mezcla fundida en una composición que incluye una tercera pluralidad de partículas. La tercera pluralidad de partículas es una mezcla en fusión de la primera y segunda pluralidad de partículas y se puede almacenar, transportar, vender y similares para posterior extrusión. Tal como se usa aquí, "partículas" se refiere a cualquier tipo de pluralidad de

unidades discretas que son sólidas a 25°C, tales como pellas, polvo y similares. En algunas realizaciones, una mezcla en fusión de la primera y segunda pluralidad de partículas puede formar una segunda capa (p. ej., una capa "núcleo" como se ha descrito anteriormente) en una película multicapa, donde la extrusión de la mezcla fundida en un extrusor para formar un tubo incluye la coextrusión de la mezcla fundida con un segundo componente polimérico de polietileno para formar un tubo que incluye una primera capa, una tercera capa y la segunda capa entre la primera capa y la tercera capa. La primera y tercera capas incluyen el segundo componente polimérico de polietileno, que incluye polietileno lineal de baja densidad. Después de extruir, se puede enfriar el tubo para formar una, película de embalaje estirable soplada multicapa.

Se pueden someter una película monocapa y/o la película multicapa a una o más técnicas de posprocesado. Como ejemplos no limitantes de técnicas de posprocesado, se incluyen el tratamiento de radiación y/o el tratamiento de corona. Como técnicas de sellado a las que se puede exponer la película mono-/multicapa, se incluyen el sellado con calor, el sellado adhesivo, el sellado con barra de calor, el calentamiento de impulsos, la soldadura lateral y/o la soldadura ultrasónica.

Realizaciones de la presente descripción incluyen películas monocapa y/o multicapa que no han sufrido ningún proceso de orientación (extracción o estiramiento) y, por lo tanto, no son películas orientadas (no son películas monoaxial o biaxialmente orientadas).

#### G - Cómo usar películas

Se pueden usar las películas monocapa y multicapa según la presente descripción como películas estirables, especialmente para contener artículos con objeto de limitar o prevenir su exposición al aire (p. ej., embalaje para ensilado o "embalaje de pacas de ensilado"). Una película como se describe aquí puede ser también útil en bolsas de silos y barreras de depósitos subterráneos de silos.

Se puede describir el embalaje de pacas de ensilado como una película diseñada para envolver ensilado con objeto de mejorar el valor nutricional del ensilado (p. ej., hierba y otros alimentos vegetales) para ganado. El embalaje para ensilado ayuda al ensilado empacado a sufrir una fermentación anaeróbica del material orgánico vegetal del interior de la paca. El proceso de fermentación puede aumentar la cantidad de proteína y hacer que el ensilado se pueda digerir más fácilmente. El embalaje para ensilado puede facilitar la fermentación anaeróbica manteniendo el contenido de oxígeno dentro de la paca lo más bajo posible. Por ejemplo, según se está envolviendo el forraje con embalaje para ensilado, el embalaje para ensilado puede facilitar el presionar el aire fuera del forraje. Además, las propiedades de barrera de oxígeno del embalaje para ensilado pueden facilitar el mantener el aire fuera del ensilado embalado. Para ayudar a facilitar esto, el embalaje para ensilado puede tener buenas propiedades mecánicas, propiedades de adhesión y propiedades de barrera de oxígeno. Las propiedades mecánicas del embalaje para ensilado son deseablemente lo suficientemente buenas como para prevenir daños a la película por punción, estiramiento, desgarro u otro abuso mecánico que pudiera romper potencialmente la película y permitir el paso de aire a su interior. Las propiedades de adhesión entre capas sucesivas de película en una paca son deseablemente lo suficientemente buenas como para proporcionar un cierre estanco y hermético de una paca. Las propiedades de barrera de oxígeno de la película (especialmente al estirar la película para envolver ensilado) son deseablemente lo suficientemente buenas como para evitar que el oxígeno del aire pase a través de las capas de película hacia el interior de la paca.

Se describe aquí a continuación un ejemplo de embalado de ensilado. Se puede embalar ensilado envolviendo y estirando una película de embalaje para ensilado alrededor de una paca de un cultivo de forraje y formando una barrera alrededor de la paca. Se hace notar que una película de embalaje para ensilado puede estirarse hasta en un 80-100% cuando se está enrollando apretadamente alrededor del ensilado mediante una máquina de embalaje de pacas de ensilado. Tal como se usa aquí, una "película de embalaje de ensilado" es una película monocapa o cualquier película multicapa aquí descrita. Se puede enrollar y estirar la película de embalaje para ensilado alrededor de la paca para producir una barrera que está compuesta por una, dos, tres, cuatro o más capas de la película de embalaje de ensilado. Por lo tanto, la barrera puede ser una única capa de la película de embalaje para ensilado o múltiples capas de la película de embalaje para ensilado. Tal como se usa aquí, una "barrera" es un recubrimiento estanco al aire o una envoltura estanca al aire que puede reducir la permeación del oxígeno del aire, de tal manera que la VTO es como se describe aquí.

Tal como se usa aquí, "ensilado en pacas" es uno o más cultivos de forraje a los que se da forma de paca y se cubre con una película de embalaje para ensilado para ayudar a excluir el oxígeno. Un "cultivo de forraje" es cualquier planta que se cultiva y da como alimento al ganado. Como ejemplos no limitantes de cultivos de forraje adecuados para ensilado en pacas, se incluyen judías, trébol, maíces, tallo de maíz, hierbas, cereales (cebada, avena, arroz, trigo, centeno, mijo), heno, legumbres (alfalfa, trébol rojo, trébol blanco, trébol Alsike, loto corniculado, vezas, meliloto amarillo), sorgos, sojas, hortalizas y cualquier combinación de los anteriores.

Se puede embalar una paca de ensilado usando, p. ej., un dispositivo de embalado de pacas que envuelve y estira la película de embalaje para ensilado alrededor de la paca para formar la barrera. Un dispositivo de embalado de pacas puede incluir un brazo de carga que levanta la paca y la pone sobre una mesa de embalaje. La mesa de embalaje puede incluir rodillos y cintas que giran la paca mientras que la propia mesa gira. Un dispositivo de dispensación puede proporcionar uno o más rollos de la película de embalaje para ensilado. Según gira la paca, la película de embalaje



para ensilado puede estirarse a medida que se extrae a través del dispositivo dispensador y se enrolla apretadamente alrededor de la paca para ayudar a eliminar el oxígeno de la paca. Cuando la mesa ha girado un número predeterminado de veces, un dispositivo de levantamiento puede bascular la mesa de embalaje para volcar la paca embalada de la mesa de embalaje. El dispositivo dispensador puede cortar la película de embalaje para ensilado antes de que la paca embalada caiga de la mesa de embalaje. Se puede controlar la operación del dispositivo de embalaje de pacas automática (por medio de un ordenador o sistema lógico similar) o manualmente. En algunas realizaciones, los procedimientos de embalaje de pacas pueden incluir el embalaje de una paca con aproximadamente cuatro a aproximadamente seis capas de la película de embalaje para ensilado para producir ensilado en pacas.

Una vez embalado, el cultivo de forraje puede sufrir un proceso de ensilado, mediante el cual los microorganismos anaerobios fermentan los carbohidratos presentes en el cultivo de forraje a ácido láctico, para formar ensilado.

También se describe un ejemplo de embalaje para ensilado en US 2011/0185683 (Domenech *et al.*).

#### Métodos de ensayo

##### Densidad

Se mide la densidad de los polímeros en el componente polimérico de polietileno según ASTM D792, Método B.

Se mide la densidad de la cera de polietileno, no polar, en el componente de cera según ISO 1183 a 23°C.

##### Índice de fluidez (I<sub>2</sub>)

Se mide el Índice de fluidez (I<sub>2</sub>) según ASTM D-1238 (condición 190°C/2, 16 kg).

##### Porcentaje de cristalinidad

Se determina el porcentaje de cristalinidad para polímeros basados en etileno (p. ej., LLDPE) por calorimetría de barrido diferencial (DSC), usando un Calorímetro de Barrido Diferencial de TA Instruments Modelo Q1000. Se corta una muestra de aproximadamente 5-8 mg de tamaño del material que se ha de ensayar, y se pone directamente en la bandeja de DSC para su análisis. Para materiales de mayor peso molecular, se prensa normalmente una película fina de la muestra, pero, para algunas muestras de menor peso molecular, pueden ser demasiado pegajosas o fluir demasiado fácilmente durante el prensado. Se pueden cortar muestras para ensayo, sin embargo, de placas que se preparan, y usan, para las pruebas de densidad. Se calienta primeramente la muestra a un ritmo de aproximadamente 10°C/min hasta 180°C para polímeros basados en etileno, y se mantiene isotérmicamente durante tres minutos a esa temperatura para asegurar la fusión completa (el primer calor). Se enfría luego la muestra a un ritmo de 10°C por minuto hasta -60°C para polímeros basados en etileno, y se mantiene allí isotérmicamente durante tres minutos, después de lo cual, se calienta de nuevo (el segundo calor) a un ritmo de 10°C por minuto hasta la fusión completa. Se hace referencia al termograma de este segundo calor como la "segunda curva de calor". Se representan los termogramas como vatios/gramo frente a la temperatura. Se puede calcular el porcentaje de cristalinidad en los polímeros basados en etileno usando los datos del calor de fusión, generados en la segunda curva de calor (el calor de fusión se computa normalmente de manera automática mediante un equipo DSC comercial típico, por integración del área relevante bajo la curva de calor). La ecuación para polímeros basados en etileno es porcentaje de Crist. =  $(H_f \div 292 \text{ J/g}) \times 100$ , y la ecuación para polímeros basados en propileno es:

porcentaje de Crist. =  $(H_f \div 165 \text{ J/g}) \times 100$ . El "porcentaje de Crist." representa el porcentaje de cristalinidad y "H<sub>f</sub>" representa el calor de fusión del polímero en julios por gramo (J/g).

##### Índice de acidez

Se mide el índice de acidez (mg KOH/g) de la cera de polietileno, no polar, en el componente de cera según ISO 2114.

##### Grado de saponificación

Se mide el grado de saponificación (mg KOH/g) de la cera de polietileno, no polar, en el componente de cera según ISO 3681.

##### Viscosidad

Se mide la viscosidad (mPa-s) de la cera de polietileno, no polar, en el componente de cera según DIN53019 a 140°C.

##### Punto de goteo

Se mide el punto de goteo (°C) de la cera de polietileno, no polar, en el componente de cera según ASTM D 3954.

##### Velocidad de transmisión de oxígeno (VTO)

Se da la velocidad de transmisión de oxígeno como (centímetros cúbicos (cc) de oxígeno / (m<sup>2</sup>\*día)) y se mide a 23°C, 75% de humedad relativa, 1 atm, usando un analizador MOCON Ox-Tran Modelo 2/21 según ASTM D 3985-05. Se

- 5 mantiene el espécimen de ensayo de tal forma que separa dos lados de una cámara de ensayo. Se expone un lado a una atmósfera de nitrógeno, mientras que se expone el otro lado a una atmósfera de oxígeno. Un sensor colorimétrico que monitoriza el puerto de salida del lado del nitrógeno mide la cantidad de oxígeno presente. Se completa el ensayo cuando la concentración de oxígeno en la atmósfera del lado del nitrógeno es constante. Para una muestra estirada al 100%, se estira primeramente la película usando una máquina de tracción Instron estirando la película a razón de 2 pulgadas/minuto hasta que la longitud de la película es dos veces su longitud original. Se mantiene entonces la película estirada sobre un marco metálico para evitar la relajación de la película, y se pone a continuación la película sobre marco en la cámara para medir la transmisión de oxígeno.

Resistencia a la punción

- 10 Se mide la resistencia a la punción según ASTM D5748-95 usando una máquina de ensayo Instron®.

Resistencia a la punción del ensilado

Resistencia a la punción del ensilado medida según UNE-EN 14932 usando una máquina de ensayo Instron® modificada según UNE-EN 14932.

Resistencia al desgarro Elmendorf, dirección cruzada (CD)

- 15 Se mide la resistencia al desgarro Elmendorf, CD, según ASTM D 1922-09 usando un medidor Elmendorf FX3750 de TEXTTEST Instruments. La resistencia al desgarro Elmendorf, CD, mide la resistencia al desgarro de una película de plástico en la dirección cruzada (o transversal). Se puede dar la resistencia al desgarro Elmendorf, CD, en gramos (g).

Resistencia al desgarro Elmendorf, MD

- 20 La resistencia al desgarro Elmendorf, MD, mide la resistencia al desgarro de una película de plástico en la dirección de la máquina. Se puede dar la resistencia al desgarro Elmendorf, MD, en gramos (g) y se puede medir según ASTM D1922.

## Ejemplos

### Ejemplo 1

- 25 Se prepararon tanto películas monocapa como películas de tres capas en el Ejemplo 1 usando líneas de películas sopladas a pequeña escala.

Tabla 1: Condiciones del procedimiento:

|                            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
|----------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Preformación de compuestos | Se realizó la mezcla en fusión de polietileno y cera usando un mezclador amasador BUSS (MDK/E46).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| Películas monocapa         | Se produjeron películas de 25 µm de espesor usando la línea de películas sopladas de laboratorio monocapa COLLIN. Éste es un extrusor de 30 mm de diámetro con un tornillo 25 L/D, y el hueco de la boquilla usado fue de 1,2 mm. El rendimiento fue de 5 kg/h con una velocidad de tornillo de 50 rpm. BUR=2,5. La temperatura de fusión era de 239-240°C en todos los casos.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| Películas de tres capas    | Se han preparado las películas de tres capas usando la línea de películas sopladas de coextrusión COLLIN. Esta línea permite una configuración diferente de capas cuando trabaja con formulaciones de tres capas (es decir, 25%/50%/25% o 45%/10%/45% o 20%/60%/20%). Los extrusores usados eran 1, 2 y 3. El tornillo 1 tiene 25 mm de diámetro con una longitud de 25 LxD; los tornillos 2 y 3 son tornillos de 30 mm de diámetro con una longitud de 25 LxD. En todos los casos, el BUR era de 2,5, el hueco de la boquilla era de 1,8 mm y el rendimiento de la línea era de 8 kg/h. Todas las películas tienen un grosor de 25 µm. La temperatura de fusión variaba de 214 a 228°C. El tornillo 1 corresponde a una primera capa externa, el tornillo 2 corresponde a la capa núcleo y el tornillo 3 corresponde a la segunda capa externa. |

Tabla 2: composiciones de las películas:

| Número de muestra | Estructura | Razón de capas | Composición de las capas                                                                                                |
|-------------------|------------|----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1CE1              | Monocapa   | 100            | 100% DOWLEX 2045S                                                                                                       |
| 1CE2              | Monocapa   | 100            | 99% DOWLEX 2045S + 1% Licowax 130                                                                                       |
| 1CE3              | Monocapa   | 100            | 90% DOWLEX 2045S + 10% Licowax 520                                                                                      |
| 1CE4              | Monocapa   | 100            | 90% DOWLEX 2045S + 10% Licowax 521                                                                                      |
| 1CE5              | Tres capas | 20/60/20       | Las tres capas eran todas ellas 100% DOWLEX 2045S                                                                       |
| 1CE6              | Tres capas | 20/60/20       | (ABA) La primera y la segunda capas externas eran DOWLEX 2045S y la capa núcleo era 90% DOWLEX 2045S +10% SASOLWAX HI   |
| 1CE7              | Tres capas | 20/60/20       | (ABA) La primera y la segunda capas externas eran DOWLEX 2045S y la capa núcleo era 90% DOWLEX 2045S +10% SASOLWAX 4608 |
| 1Ex1              | Monocapa   | 100            | 90% DOWLEX 2045S + 10% Licowax 130                                                                                      |
| 1Ex2              | Monocapa   | 100            | 95% DOWLEX 2045S + 5% Licowax 130                                                                                       |
| 1Ex3              | Tres capas | 20/60/20       | (ABA) La primera y la segunda capas externas eran DOWLEX 2045S y la capa núcleo era 90% DOWLEX 2045S +10% Licowax 130   |

Tabla 3: propiedades relevantes y variaciones con respecto a la película de referencia; todas películas monocapa

| Películas monocapa | VTO                      | VTO (estirada al 100%)   | % $\Delta$ VTO (sin estirar) | % $\Delta$ VTO (estirada al 100%) | Resistencia a la punción del ensilado | Resistencia a la punción | Resistencia al desgarro Elmendorf CD | % de cera total |
|--------------------|--------------------------|--------------------------|------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|--------------------------|--------------------------------------|-----------------|
| Unidad             | cc/(m <sup>2</sup> .día) | cc/(m <sup>2</sup> .día) |                              |                                   | J/cm <sup>3</sup>                     | J/cm <sup>3</sup>        | g                                    | %               |
| 1CE1               | 8988                     | 7872                     | 0                            | 0                                 | 51,7                                  | 12,6                     | 530                                  | 0               |
| 1CE2               | 8789                     | 7818                     | -2                           | -1                                | 51,5                                  | 11,8                     | 551                                  | 1               |
| 1CE3               | 9285                     | 8058                     | 3                            | 2                                 | 46,7                                  | 7,5                      | 551                                  | 10              |
| 1CE4               | 10402                    | No medida                | 16                           | NM                                | 55,3                                  | 10,7                     | 588                                  | 10              |
| 1Ex1               | 6148                     | 5935                     | -32                          | -25                               | 46,1                                  | 7,7                      | 580                                  | 10              |
| 1Ex2               | 7418                     | 6956                     | -17                          | -12                               | 46,4                                  | 9,2                      | 534                                  | 5               |

En las películas de tres capas (tabla 4), vemos que la película con un 10% de Licowax 130 en la capa núcleo, lo que significa un 6% de cera en la estructura total, también cumple con la disminución de la VTO y se mantienen o mejoran las propiedades mecánicas. En los ejemplos comparativos, se incluyen otras ceras de PE y ceras de parafina, pero no muestran el equilibrio deseado de propiedades.

5

Tabla 4: películas de tres capas con estructura 20/60/20

| Películas de tres capas 20/60/20 | VTO                      | VTO (estirada al 100%)   | % VTO (sin estirar) | % VTO (estirada al 100%) | Resistencia a la punción del ensilado | Resistencia a la punción | Resistencia al desgarro Elmendorf CD | % de grosor de capa con cera | % de cera total | % de cera en la capa que contiene cera |
|----------------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------|--------------------------|---------------------------------------|--------------------------|--------------------------------------|------------------------------|-----------------|----------------------------------------|
| Unidad                           | cc/(m <sup>2</sup> .día) | cc/(m <sup>2</sup> .día) |                     |                          | J/cm <sup>3</sup>                     | J/cm <sup>3</sup>        | g                                    | %                            | %               | %                                      |
| 1CE5                             | 9733                     | 7896                     | 0                   | 0                        | 49,1                                  | 15,7                     | 538                                  | 0                            | 0               | 0                                      |
| 1CE6                             | 8306                     | 8632                     | -15                 | 9                        | 60,7                                  | 12,1                     | 623                                  | 60                           | 6               | 10                                     |
| 1CE7                             | 8805                     | 8663                     | -10                 | 10                       | 60,1                                  | 10,9                     | 713                                  | 60                           | 6               | 10                                     |
| 1Ex3                             | 8081                     | 7053                     | -17                 | -11                      | 57,6                                  | 13,1                     | 593                                  | 60                           | 6               | 10                                     |

#### Ejemplo 2

5 Se llevó a cabo el Ejemplo 2 usando una línea de tres capas de extrusión soplada a escala semiindustrial. En este experimento, hemos usado Resina XZ, que es una mezcla de un 90% de ELITE AT 6301 y un 10% de LICOWAX 130. Se ha formado en fusión un compuesto con esta mezcla (total de 2.000 kg).

Las películas son de tres capas con estructura A/B/C, grosor relativo de cada capa 15%/70%/15% y grosor total de 23 micras. Se fabricaron con una línea de películas sopladas ALPINE, con las siguientes características de la Tabla 5:

Tabla 5:

|                                           |                                                                                                                                                                                                                    |
|-------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Componentes principales                   | ALPINE control de burbujas internas<br>MACRO anillo refrigerante de doble labio<br>DOTEKO Profix control del perfil de grosor<br>KUNDIG sensor de grosor capacitivo<br>Devanadora doble (modo contacto/superficie) |
| Diámetro de tornillo de película monocapa | 65 mm                                                                                                                                                                                                              |
| Longitud de tornillo monocapa             | 30 x D                                                                                                                                                                                                             |
| Rendimiento máximo (monocapa)             | 80 kg/h                                                                                                                                                                                                            |
| Diámetro de tornillo coex (A y C)         | 50 mm                                                                                                                                                                                                              |
| Longitud tornillo coex (A y C)            | 30 x D                                                                                                                                                                                                             |
| Diámetro de tornillo coex (B)             | 65 mm                                                                                                                                                                                                              |
| Diámetro de tornillo coex (B)             | 30 x D                                                                                                                                                                                                             |
| Rendimiento máximo (coex)                 | 220 kg/h (capas de piel delgada preferiblemente alrededor del 10-25%)                                                                                                                                              |
| Tamaño de la boquilla                     | 200 mm                                                                                                                                                                                                             |

10

Se dan detalles específicos de las condiciones de procesado en la Tabla 6:

Tabla 6. Condiciones de procesado de películas de tres capas preparadas en la línea de películas sopladas ALPINE

|                                     | 2CE1                                                                                                      | 2Ex1                                                                                          |
|-------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                     | A: ELITE AT 6301 + 15% ATTANE 4100 + 9% PIB / B: ELITE AT 6301 + 9% PIB / C: ELITE AT 6301 + 10% LDPE 150 | A: Resina XZ + 15% ATTANE 4100 + 9% PIB / B: Resina XZ + 9% PIB / C: Resina XZ + 10% LDPE 150 |
| B.U.R.                              | 2,8:1                                                                                                     | 2,8:1                                                                                         |
| Hueco de boquilla (mm)              | 2,5                                                                                                       | 2,5                                                                                           |
| Porcentaje de capa Extr. A (%)      | 15                                                                                                        | 15                                                                                            |
| Porcentaje de capa Extr. B (%)      | 70                                                                                                        | 70                                                                                            |
| Porcentaje de capa Extr. C (%)      | 15                                                                                                        | 15                                                                                            |
| Presión de fusión Extr. A (bar)     | 121                                                                                                       | 145                                                                                           |
| Presión de fusión Extr. B (bar)     | 191                                                                                                       | 245                                                                                           |
| Presión de fusión Extr. C (bar)     | 124                                                                                                       | 160                                                                                           |
| Temperatura de fusión Extr. A (°C)  | 219                                                                                                       | 218                                                                                           |
| Temperatura de fusión Extr. B (°C)  | 219                                                                                                       | 212                                                                                           |
| Temperatura de fusión Extr. C (°C)  | 210                                                                                                       | 210                                                                                           |
| Corriente del motor Extr. A (A)     | 19                                                                                                        | 24                                                                                            |
| Corriente del motor Extr. B (A)     | 49                                                                                                        | 52                                                                                            |
| Corriente del motor Extr. C (A)     | 31                                                                                                        | 33                                                                                            |
| Índice de rendimiento (kg/h)        | 80                                                                                                        | 80                                                                                            |
| Velocidad de tornillo Extr. A (rpm) | 23,1                                                                                                      | 23,1                                                                                          |
| Velocidad de tornillo Extr. B (rpm) | 31,9                                                                                                      | 36,7                                                                                          |
| Velocidad de tornillo Extr. C (rpm) | 18,0                                                                                                      | 22,0                                                                                          |
| Velocidad de despegue (m/min)       | 32,8                                                                                                      | 33,7                                                                                          |

Se muestran la composición de cada capa ABC y las propiedades de la película en la Tabla 7 siguiente.

Tabla 7. Composición de las capas y propiedades de las películas producidas en la línea de películas sopladas ALPINE.

Tabla 7

|                                      |                                      | 2CE1                                                                                                      | 2Ex1                                                                                          |
|--------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                      |                                      | A: ELITE AT 6301 + 15% ATTANE 4100 + 9% PIB / B: ELITE AT 6301 + 9% PIB / C: ELITE AT 6301 + 10% LDPE 150 | A: Resina XZ + 15% ATTANE 4100 + 9% PIB / B: Resina XZ + 9% PIB / C: Resina XZ + 10% LDPE 150 |
| Resistencia al desgarro Elmendorf CD | g                                    | 480                                                                                                       | 684                                                                                           |
| Resistencia al desgarro Elmendorf MD | g                                    | 227                                                                                                       | 302                                                                                           |
| Fuerza de punción del ensilado       | N                                    | 4,0                                                                                                       | 4,2                                                                                           |
| VTO sin estirar                      | cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .día | 11119                                                                                                     | 8329                                                                                          |
| VTO con estiramiento al 100%         | cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .día | 9101                                                                                                      | 5562                                                                                          |

- 5 Estas estructuras reflejan las realmente usadas en la industria, incluyendo un aditivo adherente (poliisobutileno, PIB), una capa de adhesión que incluye polietileno de ultrabaja densidad ATTANE® SL4100G, copolímero de etileno/1-octeno, preparado en el proceso de solución con catalizador Ziegler-Natta, con I<sub>2</sub>=1,0 dg/min, densidad=0,912. Se prepara LDPE 150 con el proceso de alta presión en un reactor tubular y tiene I<sub>2</sub>=0,25 dg/min y densidad=0,9210 g/cm<sup>3</sup>.
- 10 El ejemplo E1 muestra una menor velocidad de transmisión de oxígeno, tanto para la película no estirada como para la estirada, mientras que las propiedades mecánicas se mantienen a buenos niveles.

## REIVINDICACIONES

1. Una película que comprende al menos una capa, en donde la al menos una capa comprende:
  - a) un componente polimérico de polietileno que comprende polietileno lineal de baja densidad, y
  - b) un componente de cera que comprende cera de polietileno, no polar, en donde la cera de polietileno, no polar, tiene una densidad de 0,955 gramos/cm<sup>3</sup> o superior, y en donde la cera de polietileno, no polar, está presente en una cantidad del 10 al 30 por ciento en peso de la película.
2. La película de la reivindicación 1, en donde el componente polimérico comprende una mezcla de polietileno lineal de baja densidad y al menos un polímero de polietileno seleccionado entre polietileno de baja densidad, polietileno de densidad media y polietileno de alta densidad.
3. La película de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la cera de polietileno, no polar, tiene un índice de acidez de 5 (mg KOH/g) o menos medido según ISO 2114, y/o en donde la cera de polietileno, no polar, tiene un grado de saponificación de 5 (mg KOH/g) o menos medido según ISO 3681.
4. La película de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la cera de polietileno, no polar, tiene una viscosidad en el intervalo de 100 a 30.000 (mPa-s) medida según DIN53019 at 140°C.
5. La película de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la cera de polietileno, no polar, tiene un punto de goteo en el intervalo de 125°C a 145°C medido según ASTM D 3954.
6. La película de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la película, una vez estirada al 100%, tiene una velocidad de transmisión de oxígeno al menos un 10 por ciento menor que la velocidad de transmisión de oxígeno de la misma película sin la cera de polietileno, no polar, estirada al 100%, medida según ASTM D 3985-05.
7. La película de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la película tiene una resistencia a la punción del ensilado de 45 (J/cm<sup>3</sup>) o superior medida según UNE-EN 14932.
8. La película de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la película tiene una resistencia al desgarro Elmendorf en Dirección Cruzada mayor que 500 gramos medida según ASTM D 1922-09.
9. La película de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la película es una película monocapa.
10. La película de la reivindicación 1, en donde la película es una película multicapa que comprende:
  - a) una primera capa;
  - b) una segunda capa, en donde la segunda capa comprende el componente polimérico de polietileno y el componente de cera, y
  - c) una tercera capa, en donde la segunda capa está entre la primera capa y la tercera capa.
11. Una composición que comprende:
  - a) un componente polimérico de polietileno que comprende polietileno lineal de baja densidad, y
  - b) un componente de cera que comprende cera de polietileno, no polar, en donde la cera de polietileno, no polar, tiene una densidad de 0,955 gramos/cm<sup>3</sup> o superior, y en donde la cera de polietileno, no polar, está presente en una cantidad del 10 al 30 por ciento en peso de la composición.
12. La composición de la reivindicación 11, en donde la composición es una pluralidad de partículas.
13. Un método de preparación de una película, en donde el método comprende:
  - a) proporcionar una mezcla fundida, en donde la mezcla fundida comprende un componente de cera que comprende cera de polietileno, no polar, fundida y un primer componente polimérico de polietileno que comprende polietileno lineal de baja densidad fundido, en donde la cera de polietileno, no polar, tiene una densidad de 0,955 gramos/cm<sup>3</sup> o superior, y en donde la cera de polietileno, no polar, está presente en una cantidad del 10 al 30 por ciento en peso de la película; y
  - b) dar a la mezcla fundida la forma de una película.
14. El método de la reivindicación 13, en donde dar a la mezcla fundida forma de una película comprende:
  - a) extruir la mezcla fundida en un extrusor para formar un tubo, y
  - b) enfriar el tubo para formar una película estirada soplada, en donde, opcionalmente, la mezcla fundida forma una

5 segunda capa en una película multicapa, y en donde extruir la mezcla fundida en un extrusor para formar un tubo comprende coextruir la mezcla fundida con un segundo componente polimérico de polietileno para formar un tubo que comprende una primera capa, una segunda capa y una tercera capa, en donde la segunda capa está entre la primera capa y la tercera capa, y en donde el segundo componente polimérico de polietileno comprende polietileno lineal de baja densidad.