

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 986 773**

51 Int. Cl.:

B32B 7/02 (2009.01)
B32B 27/32 (2006.01)
B32B 27/18 (2006.01)
B32B 27/08 (2006.01)
B29C 48/00 (2009.01)
B29C 48/08 (2009.01)
B29C 48/21 (2009.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.12.2015 PCT/IB2015/059527**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **23.06.2016 WO16097951**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.12.2015 E 15821168 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.07.2024 EP 3233473**

54 Título: **Película multicapa MDO**

30 Prioridad:

16.12.2014 US 201462092551 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.11.2024

73 Titular/es:

NOVA CHEMICALS (INTERNATIONAL) S.A.
(100.0%)
Avenue de la Gare 14
1700 Fribourg, CH

72 Inventor/es:

BORSE, NITIN y
AUBEE, NORMAN

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 986 773 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 multicapa MDO

5 **Campo técnico**

Esta divulgación se refiere a películas orientadas en la dirección de la máquina (MDO) preparadas a partir de una película precursora multicapa de polietileno coextruida que incluye una capa hecha de una composición de polietileno de alta densidad ("HDPE").

10

Antecedentes de la técnica

La película de polietileno se utiliza en una amplia variedad de aplicaciones tales, como la preparación de envases para alimentos, sacos de alta resistencia, envases retráctiles de refrigerios y bolsas para cubos de basura. El polietileno se describe comúnmente en términos del índice de fluidez (que proporciona una indicación del peso molecular del polietileno) y la densidad.

15

Las películas MDO descritas en esta divulgación se preparan con una película precursora (es decir, una película no estirada) que contiene al menos una capa de HDPE y al menos una capa que está hecha de un polietileno que tiene una densidad menor.

20

El HDPE en la actualidad se utiliza comúnmente en la preparación de "películas de barrera" que son resistentes a la transmisión de agua. La película de barrera es especialmente adecuada para envasar alimentos secos tales como cereales para el desayuno y galletas saladas. La película de barrera monocapa de HDPE tiene un uso limitado debido a que varias de las propiedades de dicha película, incluida la resistencia al impacto, la resistencia al desgarro y la temperatura de sellado son inferiores a las del polietileno de menor densidad. El uso de una película multicapa que contiene una capa de HDPE y una capa de resina de menor densidad puede mitigar algunos de estos problemas, aunque generalmente esto se efectúa a costa de reducir las propiedades de barrera de la película multicapa en comparación con una película monocapa de HDPE.

25

Esta divulgación proporciona una película multicapa que se somete a una orientación en la dirección de la máquina (MDO) en un proceso mediante el cual la película se estira después de haber formado la película inicialmente en un proceso de extrusión convencional. Una capa de la película está hecha de una composición de polietileno de alta densidad que, en una realización, contiene un agente de nucleación. Las películas multicapa MDO de esta divulgación exhiben un equilibrio de propiedades físicas y de barrera que las hace adecuadas para muchas aplicaciones de envasado.

30

El documento US 2011/143155 A1 divulga una película de barrera multicapa que comprende una capa central hecha de una mezcla de dos resinas de HDPE y un agente de nucleación de barrera, entre las capas superficiales, que puede estar orientadas en MD y/o TD.

40

Divulgación de la invención

La presente divulgación proporciona un método para producir una película multicapa orientada que comprende:

45

coextruir una película multicapa que comprende una primera capa preparada a partir de una composición de polietileno de alta densidad que tiene un índice de fluidez, I_2 , de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 10 gramos por 10 minutos, una densidad de aproximadamente 0,95 a aproximadamente 0,97 g/cm³ y de aproximadamente 100 a aproximadamente 9000 partes por millón de un agente de nucleación; y

50

una segunda capa preparada a partir de una segunda composición de polietileno que tiene un índice de fluidez, I_2 , de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 10 gramos por 10 minutos y una densidad que es menor que la densidad de dicha primera composición de polietileno en una cantidad de aproximadamente 0,010 a aproximadamente 0,060 g/cm³; y

55

estirar dicha película multicapa en la dirección de la máquina con una relación de estiramiento de aproximadamente 1:6 a aproximadamente 1:12.

En algunas realizaciones, dicha película multicapa tiene un espesor de aproximadamente 0,0127 mm (aproximadamente 0,5 milésimas de pulgada) a aproximadamente 0,0762 mm (aproximadamente 3 milésimas de pulgada) después de dicho estiramiento. 2. En algunas realizaciones, dicho estiramiento se efectúa a una temperatura inferior a 120 °C. En algunas realizaciones, dicha película multicapa comprende al menos cinco capas y tiene dos capas superficiales preparadas a partir de dicha segunda composición de polietileno y al menos una capa central preparada a partir de dicha primera composición de polietileno de alta densidad.

60

Tal como se ha indicado anteriormente, el polietileno de alta densidad proporciona propiedades de barrera excelentes pero propiedades de resistencia y desgarro inferiores en comparación con los polietilenos de menor densidad. Una

65

película multicapa que contiene una capa de HDPE y una capa de polietileno de menor densidad puede proporcionar una película con mejores propiedades físicas (aunque a expensas de propiedades de barrera más bajas para un espesor de película determinado). La presente divulgación permite la fabricación de una película multicapa que incluye una capa de HDPE y una capa de polietileno de menor densidad pero que aún así proporciona un excelente rendimiento de barrera.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

Polietileno

Las películas MDO de esta divulgación se preparan a partir de una película multicapa en la que al menos una de las capas se prepara a partir de una composición de HDPE (descrita en la Parte A.1, a continuación) y al menos una de las capas se prepara a partir de una composición de polietileno que tiene una densidad menor que la composición de HDPE (descrita en la Parte A.2, a continuación).

A.1 Composición de HDPE

El HDPE es un artículo común en el mercado. La mayor parte del HDPE disponible en el mercado se prepara a partir de un catalizador que contiene al menos un metal; ejemplos no limitantes incluyen cromo, titanio, zirconio y hafnio. El HDPE que se fabrica a partir de un catalizador de Cr generalmente contiene alguna ramificación de cadena larga (LCB).

El HDPE fabricado a partir de un metal del grupo IV (titanio, zirconio y hafnio) generalmente contiene menos LCB que el HDPE fabricado a partir de un catalizador de Cr. Sin pretender quedar ligados a teoría alguna, se ha postulado que la presencia de LCB puede reducir la eficacia de un agente de nucleación. En general, se prefiere el uso de HDPE preparado con un metal del grupo IV (especialmente Ti o Zr) para su uso en esta divulgación.

Tal como se usa en el presente documento, el término "HDPE" se refiere a un polietileno (o composición de mezcla de polietileno, según lo requiera el contexto) que tiene una densidad de aproximadamente 0,95 a aproximadamente 0,97 gramos por centímetro cúbico (g/cm^3). En una realización, el índice de fluidez (" I_2 ") del HDPE es de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 10 gramos por 10 minutos.

En una realización, el HDPE se proporciona como una mezcla de dos HDPE que tienen índices de fluidez con una diferencia de al menos diez veces. A continuación se ofrecen más detalles de esta composición de mezcla de HDPE.

Composición de mezcla de HDPE

Componentes de la mezcla

Componente de mezcla a)

El componente de mezcla a) de la composición de polietileno utilizada en esta realización comprende un HDPE con un índice de fluidez comparativamente alto. Tal como se usa en el presente documento, la expresión "índice de fluidez" se refiere al valor obtenido mediante la norma ASTM D 1238 (cuando se efectúa a 190 °C, usando un peso de 2,16 kg). Esta expresión también se menciona en el presente documento como " I_2 " (expresado en gramos de polietileno que fluyen durante el período de ensayo de 10 minutos, o "gramos/10 minutos"). Como reconocerán los expertos en la materia, el índice de fluidez, I_2 , es inversamente proporcional al peso molecular. En una realización, el componente de mezcla a) tiene un índice de fluidez comparativamente alto (o, dicho de forma alternativa, un peso molecular comparativamente bajo) en comparación con el componente de mezcla b).

El valor absoluto de I_2 para el componente de mezcla a) en estas mezclas es generalmente superior a 5 gramos/10 minutos. Sin embargo, el "valor relativo" de I_2 para el componente de mezcla a) es más importante y, por lo general, debe ser al menos 10 veces mayor que el valor de I_2 para el componente de mezcla b) [el valor de I_2 del componente de mezcla b) se denomina en el presente documento I_2']. Por lo tanto, con fines ilustrativos: si el valor de I_2' del componente de mezcla b) es 1 gramo/10 minutos, entonces el valor de I_2 del componente de mezcla a) es preferentemente de al menos 10 gramos/10 minutos.

En una realización, el componente de mezcla a) puede caracterizarse además por:

tener una densidad de aproximadamente 0,95 a aproximadamente 0,97 g/cm^3 ; y estar presente en una cantidad de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 60 % en peso de la composición de mezcla de HDPE total (con el componente de mezcla b) formando el resto de la composición total) con cantidades de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 40 % en peso, especialmente de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 40 % en peso, siendo generalmente preferente. Se permite utilizar más de un polietileno de alta densidad para formar el componente de mezcla a).

La distribución del peso molecular [que se determina dividiendo el peso molecular promedio en peso (M_w) por el peso molecular promedio en número (M_n), donde M_w y M_n se determinan mediante cromatografía de permeación en gel, de acuerdo con la norma ASTM D 6474-99] del componente a) es preferentemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 20, especialmente de aproximadamente 2 a 4 aproximadamente. Sin pretender quedar ligados a teoría alguna, se cree que un valor M_w/M_n bajo (de 2 a 4) para el componente a) puede mejorar la velocidad de cristalización y el rendimiento de barrera global de películas sopladas preparadas de acuerdo con el proceso divulgado.

Componente de mezcla b)

El componente de mezcla b) es también un polietileno de alta densidad que tiene una densidad de aproximadamente 0,95 a aproximadamente 0,97 g/cm³ (preferentemente de aproximadamente 0,955 a aproximadamente 0,968 g/cm³).

El índice de fluidez del componente de mezcla b) también se determina mediante la norma ASTM D 1238 a 190 °C utilizando una carga de 2,16 kg. El valor del índice de fluidez para el componente de mezcla b) (denominado en el presente documento I_2') es menor que el del componente de mezcla a), lo que indica que el componente de mezcla b) tiene un peso molecular comparativamente más alto. El valor absoluto de I_2' es preferentemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 2 gramos/10 minutos.

La distribución del peso molecular (M_w/M_n) del componente b) no es crítica para el éxito de las realizaciones descritas en esta divulgación, aunque se prefiere un M_w/M_n de aproximadamente 2 a aproximadamente 4 para el componente b).

Por último, la relación del índice de fluidez del componente b) dividido por el índice de fluidez del componente a) es preferentemente mayor que 10/1.

El componente de mezcla b) también puede contener más de una resina de HDPE.

Composición de mezcla de HDPE global

La composición de mezcla de alta densidad global se forma mezclando el componente de mezcla a) con el componente de mezcla b). En una realización, esta composición de HDPE global tiene un índice de fluidez (ASTM D 1238, medido a 190 °C con una carga de 2,16 kg) de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 gramos/10 minutos (preferentemente de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 8 gramos/10 minutos).

Las mezclas se pueden preparar mediante cualquier proceso de mezcla, tales como: 1) mezcla física de resinas en partículas; 2) coalimentación de diferentes resinas de HDPE a una extrusora común; 3) mezcla en estado fundido (en cualquier aparato mezclador de polímeros convencional); 4) combinación de soluciones; o 5) un proceso de polimerización que emplea 2 o más reactores.

Se puede preparar una composición de mezcla de HDPE adecuada mediante combinación en estado fundido de los dos componentes de mezcla siguientes en una extrusora:

de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 30 % en peso del componente a): donde el componente a) es una resina de HDPE que tiene un índice de fluidez, I_2 , de aproximadamente 15 a aproximadamente 30 gramos/10 minutos y una densidad de aproximadamente 0,95 a aproximadamente 0,97 g/cm³, con de aproximadamente el 90 a aproximadamente el 70 % en peso del componente b): donde el componente b) es una resina de HDPE que tiene un índice de fluidez, I_2 , de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 2 gramos/10 minutos y una densidad de 0,95 a 0,97 g/cm³.

Un ejemplo de una resina de HDPE disponible en el mercado que es adecuada para el componente a) se comercializa con la marca registrada SCLAIR® 79F, que es una resina de HDPE que se prepara mediante la homopolimerización de etileno con un catalizador de Ziegler-Natta convencional. Tiene un índice de fluidez típico de 18 gramos/10 minutos y una densidad típica de 0,963 g/cm³ y una distribución de peso molecular típica de aproximadamente 2,7.

Ejemplos de resinas de HDPE disponibles en el mercado que son adecuadas para su uso como componente de mezcla b) incluyen (con los valores típicos de índice de fluidez y densidad mostrados entre paréntesis):

SCLAIR 19G (índice de fluidez = 1,2 gramos/10 minutos, densidad = 0,962 g/cm³);
 MARFLEX® 9659 (comercializada por Chevron Phillips, índice de fluidez = 1 gramo/10 minutos, densidad = 0,962 g/cm³); y
 ALATHON® L 5885 (comercializada por Equistar, índice de fluidez = 0,9 gramos/10 minutos, densidad = 0,958 g/cm³).

Una composición de mezcla de HDPE se prepara mediante un proceso de polimerización en solución usando dos reactores que operan en diferentes condiciones de polimerización. Esto proporciona una mezcla *in situ* uniforme de los componentes de la mezcla de HDPE. Un ejemplo de este proceso se describe en la patente de Estados Unidos

n.º 7.737.220 (Swabey *et al.*). Como se muestra en los ejemplos, esta composición de HDPE proporciona un buen rendimiento de barrera.

A.2 Polietileno de baja densidad

5 La película precursora multicapa utilizada en esta divulgación contiene al menos una capa que se prepara a partir de una composición de polietileno que tiene una densidad menor que la composición de HDPE descrita anteriormente.

10 En una realización, esta composición de menor densidad es una composición de polietileno de densidad media que tiene una densidad de aproximadamente 0,925 a aproximadamente 0,945 g/cm³.

En otra realización, esta composición de menor densidad es una composición de polietileno lineal de baja densidad que tiene una densidad de aproximadamente 0,900 a aproximadamente 0,925 g/cm³.

15 En otra realización, el índice de fluidez, I₂, de la composición de menor densidad es de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 10 g/10 minutos, especialmente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5 g/10 minutos.

20 En otra realización, la composición de menor densidad se prepara con un catalizador de sitio único (como se muestra en los ejemplos).

25 Los expertos en la materia reconocerán que el polietileno de menor densidad generalmente tiene mejores propiedades de resistencia (es decir, mejor resistencia al impacto, resistencia a la perforación y al desgarro) que el polietileno de mayor densidad. Por el contrario, el polietileno de mayor densidad generalmente produce películas que tienen mejores propiedades de barrera que las películas preparadas a partir de polietileno de menor densidad, por ejemplo, LLDPE. La WVTR (tasa de transmisión de vapor de agua) superior de las películas monocapa de HDPE (en comparación con las películas de LLDPE) se muestra en los ejemplos.

30 Los ejemplos también ilustran que las películas multicapa tienen una MVTR (tasa de transmisión de vapor de humedad) que es proporcional a la MVTR de las capas individuales (en el estado no estirado). Sin embargo, los ejemplos también muestran que la presente divulgación permite la fabricación de una película multicapa MDO que tiene una MVTR superior a una película de HDPE sin estirar del mismo espesor.

B. Agentes de nucleación

35 La expresión "agente de nucleación", tal como se usa en el presente documento, pretende transmitir su significado convencional a aquellos expertos en la materia de preparar composiciones de poliolefinas nucleadas, es decir, un aditivo que cambia el comportamiento de cristalización de un polímero a medida que se enfría la masa fundida del polímero. En una realización, los agentes de nucleación son "orgánicos" (es decir, componentes que contienen átomos de carbono e hidrógeno) a diferencia de los agentes de nucleación inorgánicos tales como el talco o el óxido de zinc (que, en general, son agentes de nucleación mucho menos eficaces que los agentes de nucleación "orgánicos" descritos anteriormente).

45 Se proporciona una revisión de los agentes de nucleación en las patentes de Estados Unidos con números 5.981.636, 6.465.551 y 6.599.971.

Ejemplos de agentes de nucleación convencionales que están disponibles en el mercado y se usan ampliamente como aditivos de polipropileno son los ésteres de dibencilideno sorbitol (tales como los productos comercializados con la marca registrada MILLAD® 3988 de Milliken Chemical e IRGACLEAR® de Ciba Specialty Chemicals).

50 Los agentes de nucleación deben estar bien dispersados en el HDPE. La cantidad de agente de nucleación utilizada es comparativamente pequeña, por ejemplo, de 100 a 9000 partes por millón por peso (basado en el peso de la composición de HDPE), por lo que los expertos en la materia, apreciarán que se deben tomar precauciones para garantizar que el agente de nucleación esté bien dispersado. Es preferente añadir el agente de nucleación en forma finamente dividida (es decir, con un tamaño de partícula promedio de menos de 50 micrómetros, especialmente menos de 10 micrómetros) al polietileno para facilitar la mezcla. El uso de una "mezcla madre" del nucleador (donde el término "mezcla madre" se refiere a la práctica de primero mezclar en estado fundido el agente de nucleación con una pequeña cantidad de polietileno y después mezclar en estado fundido la "mezcla madre" con el resto de la resina de HDPE) también puede ayudar a dispersar el agente de nucleación.

60 Ejemplos de agentes de nucleación que pueden ser adecuados para su uso en la presente divulgación incluyen las estructuras orgánicas cíclicas divulgadas en la patente de Estados Unidos n.º 5.981.636 (y sales de las mismas, tales como biciclo[2.2.1]hepteno dicarboxilato de disodio); las versiones saturadas de las estructuras divulgadas en la patente de Estados Unidos n.º 5.981.636 (como se divulga en la patente de Estados Unidos n.º 6.465.551; Zhao *et al.*, de Milliken); las sales de ciertos ácidos dicarboxílicos cíclicos que tienen una estructura de ácido hexahidrotálico (o estructura de "HHPA") como se divulga en la patente de Estados Unidos n.º 6.559.971 (Dotson *et al.*, de Milliken); ésteres de fosfato, como los divulgados en la patente de Estados Unidos n.º 5.342.868 y los comercializados con los

nombres comerciales NA-11 y NA-21 por Asahi Denka Kogyo y sales metálicas de glicerol (especialmente glicerolato de zinc). Los ejemplos adjuntos ilustran que la sal de calcio del ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, la sal de calcio (número de registro CAS 491589-22-1) proporciona resultados excepcionalmente buenos. También puede ser adecuado el uso de más de un agente de nucleación. Por ejemplo, el talco y el óxido de zinc se utilizan comúnmente como aditivos en la resina de polietileno (porque proporcionan un rendimiento "antibloqueo" y de "eliminación de ácido", respectivamente), pero también se sabe que proporcionan cierto rendimiento de nucleación. Una composición que contiene al menos uno de los agentes de nucleación orgánicos descritos anteriormente más talco (y/u óxido de zinc) es adecuada para su uso en esta divulgación.

10 C. Descripción de la MDO

La orientación en la dirección de la máquina (MDO) es bien conocida por los expertos en la materia y el proceso está ampliamente descrito en la bibliografía. La MDO tiene lugar después de que se haya formado una película. La película "precursora" (es decir, la película tal como existe antes del proceso de MDO) se puede formar en cualquier proceso de moldeo de película convencional. Dos procesos de formación de películas que se utilizan ampliamente en el ámbito comercial (y que son adecuados para preparar la película precursora) son el proceso de película soplada y el proceso de película fundida.

La película precursora se estira (o, o dicho de forma alternativa, se tensa) en el proceso de MDO. El estiramiento es predominantemente en una dirección, que es la "dirección de la máquina" del proceso de moldeo de película inicial (es decir, en oposición a la dirección transversal). El espesor de la película disminuye con el estiramiento. Una película precursora que tiene un espesor inicial de 0,254 mm (10 milésimas de pulgada) y un espesor final después del estiramiento de 0,0254 mm (1 milésima de pulgada) se describe como que tiene una "relación de estiramiento" o "relación de estirado" de 1:10.

En general, la película precursora puede calentarse durante el proceso de MDO. La temperatura suele ser más alta que la temperatura de transición vítrea del polietileno y más baja que la temperatura de fusión y, más específicamente, la temperatura es normalmente de aproximadamente 70 a aproximadamente 120 °C para una película de polietileno. Para proporcionar este calor se utilizan generalmente rodillos calefactores.

Un proceso de MDO típico utiliza una serie de rodillos que funcionan a diferentes velocidades para aplicar una fuerza de estiramiento a una película. Adicionalmente, dos o más rodillos pueden cooperar juntos para aplicar una fuerza de comparación (o "presión") a la película.

La película estirada generalmente se sobrecalienta (es decir, se mantiene a una temperatura elevada, normalmente de aproximadamente 90 a aproximadamente 125 °C) para permitir la relajación de la película estirada.

La divulgación se ilustra con mayor detalle mediante el siguiente ejemplo no limitante.

40 **Ejemplo**

Se utilizaron los siguientes métodos de ensayo.

Índice de fluidez: "I₂", se determinó de acuerdo con la norma ASTM D1238. [Nota: Las mediciones de I₂ se realizan con un peso de 2,16 kg a 190 °C.] Los resultados de ensayo se dan en unidades de gramos/10 minutos.

El peso molecular promedio en número (Mn), el peso molecular promedio en peso (Mw) y la polidispersidad (calculada como Mw/Mn) se determinaron mediante cromatografía de permeación en gel "GPC" a alta temperatura con detección del índice de refracción diferencial "DRI" utilizando una calibración universal.

El módulo secante (MD/TD) se determinó de acuerdo con la norma ASTM D882.

La densidad se determinó usando el método de desplazamiento de acuerdo con la norma ASTM D792.

El brillo se determinó de acuerdo con la norma ASTM D2457.

La turbidez se determinó según la norma ASTM D1003.

La tasa de transmisión de vapor de agua ("WVTR", expresada como los gramos de vapor de agua transmitidos por 100 pulgadas cuadradas de película al día a un espesor de película especificado (milésimas de pulgada), o g/100 pulgadas²/día) se midió de acuerdo con la norma ASTM F1249-90 con un permatrón MOCON desarrollado por Modern Controls Inc. en condiciones de 37,8 °C (100 °F) y 100 % de humedad relativa.

En este ejemplo se utilizaron las siguientes composiciones de polietileno.

El sHDPE-1 es una composición de homopolímero de etileno que se prepara en un proceso de polimerización en

solución de reactor doble utilizando un catalizador de sitio único, utilizando procedimientos sustancialmente de acuerdo con los descritos en la patente de Estados Unidos n.º 7.737.220. Se prepara un homopolímero de alto peso molecular (que tiene una relación Mw/Mn de aproximadamente 2) en el primer reactor y se prepara un homopolímero de bajo peso molecular en el segundo reactor. El valor de I_2 del homopolímero de bajo peso molecular del reactor 2 es más de diez veces mayor que el I_2 del homopolímero de alto peso molecular del reactor 1. La densidad de la composición de mezcla global es de aproximadamente 0,967 g/cm³, el índice de fluidez (I_2) es de aproximadamente 1,2 g/10 minutos y el Mw/Mn es de aproximadamente 8.

El sHDPE-1 también contiene aproximadamente 1200 ppm de un agente de nucleación (comercializado con el nombre comercial HYPERFORM® HPN20E de Milliken Chemicals).

El HDPE-2 es un homopolímero de etileno preparado con un catalizador de Ziegler Natta (que contiene Ti). Tiene una densidad de aproximadamente 0,96 g/cm³ y un índice de fluidez de aproximadamente 1,2 [19G].

El HDPE-3 es un homopolímero de etileno preparado con un catalizador de Ziegler Natta (que contiene Ti). Tiene una densidad de aproximadamente 0,96 g/cm³ y un índice de fluidez de aproximadamente 1 (19C).

El sLLDPE-1 es un copolímero de etileno-octeno preparado con un catalizador de sitio único (que contiene Ti). Tiene una densidad de aproximadamente 0,916 g/cm³, un índice de fluidez de aproximadamente 0,7 g/cm³, un CDBI superior al 70 %, un Mw/Mn de aproximadamente 2,8 y se preparó en un proceso de polimerización en solución de reactor doble.

Por comodidad, algunas de las propiedades descritas anteriormente se proporcionan en la tabla 1.

TABLA 1

Composición de polietileno		
Tipo	Índice de fluidez, dg/min	Densidad, g/cm ³
sHDPE-1	1,2	0,967
HDPE-2	1,2	0,96
HDPE-3	1	0,96
sLLDPE	0,7	0,916

A continuación se prepararon películas de tres capas en una línea de película soplada. Por comodidad, las tres capas pueden denominarse A/B/C, siendo las capas A y C las capas externas (a menudo denominadas capas "superficiales") y la capa B la capa central. En la tabla 2 se muestra la composición y el espesor de las películas.

Estas películas gruesas se sometieron después a un proceso de orientación en la dirección de la máquina (MDO). La MDO se realizó a temperaturas de entre aproximadamente 98 y aproximadamente 121 °C en las relaciones de estiramiento que se muestran en la tabla 3. A modo de ejemplo, (y para mayor claridad), la película precursora 1 de la tabla 2 se utilizó para preparar 3 películas MDO (relaciones de estiramiento 1:6; 1:8; y 1:9) tal como se muestra en la tabla 3.

La tabla 3 muestra que se prepararon varias películas más finas estirando la película gruesa en cantidades cada vez mayores.

El espesor y la tasa de transmisión de vapor de agua de estas películas se dan en la tabla 3. Tal como se muestra en la tabla 3, las películas monocapa comparativas preparadas únicamente a partir de la composición de HDPE nucleado (sHDPE-1) tienen excelentes propiedades de barrera (como lo indican los bajos valores de WVTR) y las películas comparativas preparadas únicamente a partir de la composición de sLLDPE tienen propiedades de barrera comparativamente deficientes.

Las películas precursoras que comprenden dos capas superficiales de sLLDPE y una capa central de sHDPE tenían propiedades de barrera intermedias. Sin embargo, cuando estas películas precursoras se sometieron al proceso de MDO en relaciones de estiramiento de al menos 1:6, se hizo una observación muy sorprendente e inesperada: los valores de WVTR absolutos de estas películas son mejores que el valor de WVTR de la película preparada solo con HDPE.

TABLA 2

Película	Capa A (% en peso)	Capa B (% en peso)	Capa C (% en peso)
1	sHDPE-1 (25)	sHDPE-1 (50)	sHDPE-1 (25)
2	HDPE-2 (25)	HDPE-2 (50)	HDPE-2 (25)
3	sLLDPE-1 (25)	sHDPE-1 (50)	sLLDPE-1 (25)
4	sLLDPE-1 (15)	sHDPE-1 (70)	sLLDPE-1 (15)
5	sLLDPE-1 (25)	HDPE-3 (50)	sLLDPE-1 (25)

TABLA 3

Película	Relación de estiramiento	Grosor de la película	WVTR	% de cambio con respecto a la película sin MDO (1:1)
		milésimas de pulgada	g/100 pulgadas ² .milésima de pulgada/día	
1	Relación de estiramiento 1:1	7,2	0,1728	0,0
1.6	Relación de estiramiento 1:6	1,7	0,2329	34,8
1.8	Relación de estiramiento 1:8	1,1	0,20493	18,6
1.9	Relación de estiramiento 1:9	0,9	0,15822	-8,4
2	Relación de estiramiento 1:1	6,7	0,37989	0,0
2.6	Relación de estiramiento 1:6	1,4	0,36274	-4,5
2.8	Relación de estiramiento 1:8	0,9	0,25929	-31,7
3	Relación de estiramiento 1:1	6,3	0,28287	0,0
3.4	Relación de estiramiento 1:4	1,8	0,30618	8,2
3.6	Relación de estiramiento 1:6	1,4	0,2559	-9,5
3.7	Relación de estiramiento 1:7	1,1	0,1804	-36,2
3.8	Relación de estiramiento 1:8	0,8	0,12136	-57,1
4	Relación de estiramiento 1:1	7	0,2184	0,0
4.4	Relación de estiramiento 1:4	1,7	0,19261	-11,8
4.6	Relación de estiramiento 1:6	1,4	0,20104	-7,9
4.7	Relación de estiramiento 1:7	1,1	0,1298	-40,6
4.8	Relación de estiramiento 1:8	1	0,1231	-43,6
5	Relación de estiramiento 1:1	7,3	0,53874	0,0
5.5	Relación de estiramiento 1:5	1,6	0,29392	-45,4

Nota: Los números de las relaciones de estiramiento reflejan un punto objetivo; los valores de espesor de la película se midieron.

5 Aplicabilidad industrial

Las películas de esta invención son adecuadas para su uso en una amplia variedad de aplicaciones de envasado.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir una película multicapa orientada que comprende
- 5 A) coextruir una película multicapa que comprende
- 10 1) una primera capa preparada a partir de una primera composición de polietileno de alta densidad que tiene un índice de fluidez, I_2 , de 0,2 a 10 gramos por 10 minutos, una densidad de 0,95 a 0,97 g/cm³ y de 100 a 9000 partes por millón de un agente de nucleación; y
- 10 2) una segunda capa preparada a partir de una segunda composición de polietileno que tiene un índice de fluidez, I_2 , de 0,2 a 10 gramos por 10 minutos y una densidad que es inferior a la densidad de dicha primera composición de polietileno de alta densidad en una cantidad de 0,010 a 0,060 g/cm³; y
- 15 B) estirar dicha película multicapa en la dirección de la máquina con una relación de estiramiento de al menos 1:6 a 1:12;
- en donde el índice de fluidez se mide de acuerdo con la norma ASTM D1238 a 190 °C utilizando un peso de 2,16 kg y la densidad se mide de acuerdo con la norma ASTM D792.
- 20 2. El método de la reivindicación 1 en donde dicho estiramiento se efectúa a una temperatura inferior a 120 °C.
3. El método de la reivindicación 1, en donde dicha película multicapa es una película de tres capas que tiene al menos una capa superficial preparada a partir de dicha segunda composición de polietileno y una capa central preparada a partir de dicha primera composición de polietileno de alta densidad.
- 25 4. El método de la reivindicación 1, en donde dicha película multicapa comprende al menos cinco capas y en donde dicha película multicapa tiene dos capas superficiales preparadas a partir de dicha segunda composición de polietileno y al menos una capa central preparada a partir de dicha primera composición de polietileno de alta densidad.
- 30 5. El método de la reivindicación 1 en donde dicha película multicapa tiene un espesor de 0,0127 mm (0,5 milésimas de pulgada) a 0,0762 mm (3 milésimas de pulgada) después de dicho estiramiento.
6. Una película fabricada mediante el método de la reivindicación 1.
- 35 7. Un envase preparado a partir de una película según la reivindicación 6.