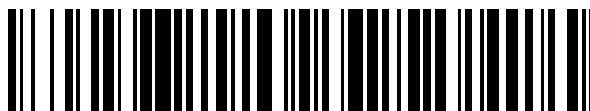


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 462 544**

51 Int. Cl.:

B32B 27/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.08.2011 E 11176472 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.04.2014 EP 2554375**

54 Título: **Película**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.05.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

NIEDERSUESS, PETER

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 462 544 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

5 La presente invención se refiere a películas multicapa de poliolefina sopladas que están diseñadas para no rizarse así como también a procesos para su fabricación y su uso en aplicaciones industriales tales como el envasado de alimentos. En particular, las películas de la invención comprenden capas separadas de polipropileno y polietileno para proporcionar sellado y resistencia mecánica, respectivamente.

10 Durante la fabricación de las películas sopladas, normalmente se calientan las masas fundidas de polímero y se someten a co-extrusión para formar las capas de película deseadas. A medida que se enfría la película, resulta inevitable que la masa fundida del polímero experimente ligera retracción. Si una capa de la película polimérica se retrae a una velocidad diferente que otra capa de esa película, se apreciará que la película se riza. El rizado es un problema para el fabricante de películas.

15 La mayoría de las películas poliméricas convencionales usadas actualmente son simétricas. Normalmente, las capas externas de las películas son idénticas y existe una capa de núcleo intercalada entre las mismas. Debido a que las capas externas son idénticas, dichas películas no exhiben rizado ya que la retracción de las capas externas durante el enfriamiento es idéntica. Ambas capas "tiran" de la capa de núcleo con la misma intensidad en direcciones opuestas, cancelándose de este modo una con la otra.

20 La presente invención se refiere a películas asimétricas. Las películas asimétricas son importantes ya que pueden estar dotadas de una capa sellante individual en un lado de la película. La otra capa externa puede ser una que proporcione resistencia mecánica a la película y posiblemente propiedades ópticas ventajosas a la misma y similares. Casi nunca resulta valioso disponer de dos capas sellantes externas como en la mayoría de los casos, solo se sella una capa. Por tanto, se apreciará que las películas descritas anteriormente deben ser asimétricas ya que las capas difieren.

25 A diferencia de las películas simétricas, por tanto, existe un serio problema que consiste en que la retracción de las capas externas de dicha película no es la misma. Si una capa experimenta retracción de manera más rápida que la otra durante el enfriamiento, resulta inevitable que las películas se rizen. El rizado puede resultar tan malo, que las películas se enrollen completamente sobre sí mismas para formar un cilindro. Dichas películas carecen de interés comercial.

30 El problema del rizado es particularmente acusado con películas que comprenden capas de polipropileno y polietileno, ya que tienen diferentes propiedades retráctiles debido a sus diferentes puntos de fusión. Las películas poliméricas asimétricas sometidas a co-extrusión con, por ejemplo, una capa externa de polipropileno y una capa sellante de polietileno, normalmente exhiben un elevado grado de rizado. Esto también se puede atribuir en parte a la diferencia de densidad entre las dos capas.

35 Con el fin de evitar el rizado, existen varias soluciones conocidas. Cuando se produce una película usando una tecnología de película colada, se puede solucionar este problema poniendo a prueba la capa de polietileno sobre el lado de rodillo frío. No obstante, la presente invención se refiere a una película soplada mucho más valiosa en la cual esta solución no se encuentra disponible.

40 En la película soplada, se puede reducir el rizado por medio de manipulación de la distribución de las capas, en particular, empleando una capa de polietileno muy fina pero esta solución significa que la capa sellante no es apta para dicha finalidad. Si la capa sellante (capa de polietileno) es demasiado fina, forma sellados débiles. Otra alternativa implica mezclar polietileno con polipropileno en una capa de la película para intentar armonizar las propiedades retráctiles, pero estos materiales, de manera inherente, son incompatibles, lo que conduce a diferentes propiedades de película, un comportamiento sellante pobre y elevada turbidez.

45 Por tanto, sigue siendo necesario proporcionar películas de polímero asimétricas que comprendan polietileno y polipropileno en capas separadas que resistan el rizado. Normalmente, estas películas sopladas asimétricas sometidas a co-extrusión se usan para envasar aplicaciones tales como películas para tapas, donde se requiere una elevada tenacidad y resistencia térmica del polipropileno por un lado de la película y un buen sellado de polietileno por el otro lado. Debido a que estas películas, de manera más frecuente, se fabrican usando tecnología de película soplada, con frecuencia muestran un rizado extremadamente elevado.

50 Los presentes inventores han descubierto que una combinación particular de capas de película permite la formación de películas multicapa, usando una tecnología de película soplada, que resiste el rizado.

Sumario de la Invención

Visto desde un aspecto, la invención proporciona una película multicapa soplada asimétrica que comprende al menos dos capas, una capa externa que contiene polipropileno y una capa sellante externa;

comprendiendo dicha capa externa de polipropileno al menos un copolímero aleatorio de polipropileno;

comprendiendo dicha capa sellante al menos un LLDPE que tiene un MFR₂ de al menos 2,0 g/10 min;

en la que al menos 18 % del espesor total de la película procede de la capa sellante.

Visto desde otro aspecto, la invención proporciona un proceso para la preparación de una película como se ha definido anteriormente, que comprende someter a co-extrusión y posteriormente soplar al menos un copolímero aleatorio de polipropileno para que forme una capa externa de polipropileno; y

al menos un LLDPE que tiene un MFR₂ de al menos 2 g/10 min. para que forme una capa externa sellante;

en el que al menos 18 % del espesor total de la película procede de la capa sellante.

Visto desde otro aspecto, la invención proporciona el uso de una película como se ha definido anteriormente para envasado, tal como para envasado de alimentos o productos médicos.

10 Definiciones

En el presente documento, se usa la expresión película asimétrica para establecer que las capas externas de la película son diferentes. Tanto la capa sellante como la capa de polipropileno deben ser capas externas en la invención, y estas capas no pueden ser las mismas.

15 En general, la invención define una película que resiste el rizado como una cuya anchura es de 75 % o más de la anchura proyectada de la película, basada en las condiciones de extrusión, preferentemente de 80 % o más, tal como de 85 % o más. Siempre se mide la anchura de una película de rizado hasta su punto más ancho. La figura 1 muestra las películas de rizado teóricas.

20 La Figura 1 muestra una vista lateral de una película de rizado. Se destaca el procedimiento de ensayo de rizado en la sección de ensayo siguiente y se mide mirando hacia abajo sobre la película, desde arriba y observando el rizado, por medio de determinación que tiene lugar en cuanto a la reducción de anchura.

Descripción Detallada de la Invención

Capa de Polipropileno

25 Las películas de la invención comprenden una capa externa de polipropileno que comprende al menos un copolímero aleatorio de polipropileno. Por tanto, se establece que esta capa debe ser una capa exterior en la invención. No puede ser una capa de núcleo que se encuentre intercalada entre la capa sellante y otra capa. Los polímeros de polipropileno de la invención contienen al menos 50 % en peso de propileno.

30 El comonomero del copolímero aleatorio de polipropileno puede ser etileno o una alfa olefina C4-10 tal como 1-buteno. Es posible que sea un comonomero o más de un comonomero tal como dos comonomeros (formando de este modo un terpolímero). Preferentemente, únicamente existe un comonomero presente. Más preferentemente, el comonomero es etileno. Especialmente se prefiere que etileno sea el único monómero presente en el copolímero aleatorio de polipropileno.

35 La distribución de comonomero dentro del polipropileno es aleatoria, es decir, no comprende bloques de unidades de repetición sino que el comonomero se encuentra dispuesto de forma aleatoria dentro de la cadena principal del polímero. No obstante, el polímero puede ser un polipropileno aleatorio unimodal o un copolímero de polipropileno aleatorio multimodal, tal como un copolímero aleatorio de polipropileno heterofásico.

Preferentemente, el contenido de comonomero en el copolímero aleatorio de polipropileno está dentro del intervalo de 1 a 15 % en peso, tal como de 2 a 12 % en peso, preferentemente de 3 a 10 % en peso, tal como de 3,5 a 9 % en peso.

40 Es preferible que el copolímero aleatorio de polipropileno sea esencialmente cristalino. Puede tener un punto de fusión de 125 a 160 °C, preferentemente de 130 a 150 °C.

El MFR₂ del copolímero aleatorio de polipropileno es preferentemente de 12,0 g/10 min o menos, tal como de 10,0 g/10min o menos, tal como de 8,0 g/10 min o menos, especialmente de 5 g/10 min o menos. Los valores mínimos podrían ser 0,01 g/10 min, tal como 0,1 g/10 min. Preferentemente, el polipropileno está clarificado.

45 Es preferible que el copolímero aleatorio de polipropileno tenga un peso molecular medio expresado en peso (Mw) tal como de al menos 75.000, preferentemente de al menos 100.000, tal como de al menos 150.000, más preferentemente de 200.000 o más. Algunos copolímeros aleatorios de polipropileno de interés pueden tener valores de Mw de al menos 250.000.

50 La distribución de peso molecular del copolímero aleatorio de polipropileno puede variar pero, como son preferentemente polímeros multimodales, los valores de Mw/Mn preferidos son 3 ó más, tal como 6 o más, incluso 10 o más. Se prevén intervalos de 3,5 a 30.

El copolímero aleatorio de polipropileno puede ser unimodal o multimodal, tal como bimodal. Es preferible que el copolímero aleatorio de polipropileno sea multimodal, especialmente bimodal. Un polímero unimodal posee un pico individual en la curva de GPC y se forma en una etapa individual. El término unimodal significa unimodal con respecto a la distribución de peso molecular.

- 5 Se produce un copolímero aleatorio multimodal de polipropileno de la invención en al menos dos etapas, idealmente solo dos etapas, y por tanto contiene al menos dos fracciones, preferentemente solo dos fracciones.

10 El término "multimodal" significa, en la presente memoria, a menos que se afirme lo contrario, multimodalidad con respecto a la distribución de peso molecular e incluye, por tanto, un polímero bimodal. Normalmente, una composición polimérica, que comprende al menos dos fracciones de poliolefina, que se han producido en diferentes condiciones de polimerización dando lugar a pesos moleculares diferentes (medio expresado en peso) y distribuciones diferentes de peso molecular para las fracciones, es denominada "multimodal". El prefijo "multi" se refiere al número de fracciones poliméricas diferentes presentes en el polímero. De este modo, por ejemplo, polímero multimodal incluye el denominado polímero "bimodal" que consiste en dos fracciones. La forma de la curva de distribución de peso molecular, es decir el aspecto de la gráfica de la fracción de peso de polímero como función de su peso molecular, de un polímero multimodal muestra dos o más máximos o normalmente se ensancha de manera distintiva, en comparación con las curvas de las fracciones individuales. Por ejemplo, si se produce un polímero en un proceso secuencial de multietapa, que utiliza reactores acoplados en serie y que usa diferentes condiciones en cada reactor, las fracciones poliméricas producidas en diferentes reactores tendrán cada una su propia distribución de peso molecular y peso molecular medio expresado en peso. Cuando se registra la curva de distribución de peso molecular de dicho polímero, las curvas individuales de estas fracciones forman normalmente juntas una curva de distribución de peso molecular ensanchada para el producto total polimérico resultante.

25 Es preferible que el copolímero aleatorio de polipropileno de la invención sea multimodal, especialmente bimodal. El copolímero aleatorio de polipropileno preferido que se puede usar en la presente invención comprende al menos un primer componente y un segundo componente. El primer componente se forma al comienzo de cualquier etapa de multietapa.

Los componentes que forman el polipropileno multimodal son copolímeros y es preferible que los componentes sean diferentes, por ejemplo, con respecto a sus contenidos de comonomero. Cuando están presentes multicomponentes en el copolímero aleatorio de propileno de la invención, resulta esencial que todos los componentes sean copolímeros aleatorios.

- 30 El copolímero aleatorio puede también ser un copolímero aleatorio heterofásico. En el copolímero aleatorio heterofásico, uno de sus componentes es normalmente un caucho que tiene un elevado contenido de comonomero y un segundo componente que tiene un contenido de comonomero más bajo.

Los polipropilenos apropiados se encuentran disponibles comercialmente a partir de suministradores tales como Borealis, Dow, Exxon y similares.

- 35 La capa externa de polipropileno puede consistir esencialmente en el copolímero aleatorio de polipropileno. Por consistir esencialmente en se entiende que el copolímero aleatorio de polipropileno forma la única poliolefina presente en la capa. Se aprecia que el copolímero aleatorio de polipropileno puede comprender aditivos de polímeros convencionales y agentes de clarificado como se comenta a continuación.

- 40 No obstante, también es posible que estén presentes otros componentes en la capa de polipropileno, no obstante no existe componente de polietileno presente en la capa de polipropileno. Por polietileno se entiende una poliolefina en la cual etileno forma al menos 50 % en peso de los monómeros presentes.

45 Por tanto, es preferible que, si existen, los otros componentes de la capa externa de polipropileno sean también polímeros de propileno (en los cuales el propileno forma al menos 50 % en peso de los monómeros presentes). El copolímero aleatorio de polipropileno usado en la invención no es un copolímero de bloques (es decir, no es un polipropileno heterofásico) sino que está dentro del alcance de la invención para que la capa de polipropileno contenga un componente de polímero adicional que puede ser un copolímero de propileno heterofásico. Dicho polímero contiene normalmente un componente cristalino formado a partir de un homopolímero de propileno y un componente de caucho amorfo normalmente formado a partir de un caucho de etileno y propileno. Los copolímeros de bloques tienen bloques de unidades de repetición idénticas en el componente amorfo.

- 50 Estos polímeros heterofásicos se conocen en la técnica y se puede adquirir desde el punto de vista comercial. Los copolímeros heterofásicos de interés pueden contener hasta 9 % en peso de comonomero, normalmente etileno. Los valores de MFR₂ de estos polímeros son los mismos que los del copolímero aleatorio de polipropileno descrito anteriormente.

- 55 Preferentemente, si dicho componente está presente forma no más que 30 % en peso de la capa de polipropileno, por ejemplo de 1 a 20 % en peso.

La capa de polipropileno también puede comprender una mezcla de copolímeros aleatorios de polipropileno o podría contener un componente de homopolímero de polipropileno.

5 Preferentemente, la capa de polipropileno comprende al menos 70 % en peso, preferentemente al menos 80 % en peso del copolímero aleatorio de polipropileno de la invención (bien uno de dichos polímeros o una mezclas de los mismos). En algunas realizaciones, existe más de 90 % en peso, tal como al menos 95 % en peso del copolímero aleatorio de polipropileno.

Se puede preparar el copolímero aleatorio de polipropileno usando un catalizador Ziegler Natta o un catalizador de metalloceno como se conoce en la técnica. Dichos catalizadores de sitio único se describen con detalle a continuación. El uso de los catalizadores Ziegler Natta resulta familiar en la técnica.

10 Se apreciará que la invención puede emplear una capa de polipropileno que resalta una o más de las características descritas anteriormente en combinación.

Capas Adicionales

15 Las películas de la invención deben poseer la capa de polipropileno definida anteriormente y la capa sellante definida a continuación como capas externas. Las películas pueden poseer una o más capas de núcleo además de esas capas, preferentemente una capa de núcleo.

20 Cuando está presente una capa de núcleo, es preferible que la capa comprenda una poliolefina, especialmente un polipropileno. Se prevé que la capa de núcleo puede proporcionar resistencia mecánica adicional a la película de polímero y, por tanto, resulta ventajoso que esa capa comprenda un polímero de propileno tal como un homopolímero de propileno, un copolímero aleatorio de propileno heterofásico, un copolímero de bloques heterofásico de propileno o un copolímero aleatorio de propileno.

Más preferentemente, cualquier capa de núcleo posee un copolímero aleatorio de polipropileno como se ha definido anteriormente para la capa de polipropileno. Especialmente se prefiere de hecho que cualquier capa de núcleo cumpla los requisitos de la capa de polipropileno.

25 Se encuentra dentro del alcance de la invención que la capa de núcleo esté libre de un LLDPE, especialmente un mLLDPE. En algunas realizaciones, esta capa se encuentra libre de cualquier polietileno.

Capa Sellante

30 La capa sellante tiene que ser la más externa de las películas de la invención. Por razones obvias, la capa sellante debe ser capaz de contactar la superficie en la cual se desea un sellado, por lo que la capa sellante no puede estar intercalada en el centro de una película. La capa sellante comprende al menos un LLDPE que tiene un MFR₂ de 2 g/10 min o más, tal como 2-20 g/10 min, preferentemente 2-15 g/10 min, especialmente 2-10 g/10 min, de la manera más especial de 2,5-6 g/10 min o de 3 a 6 g/10 min.

Sorprendentemente se ha descubierto que si MFR₂ de LLDPE empleado es menor que 2 g/10 min y la capa sellante cumple el requisito de espesor de la invención, entonces las películas formadas a partir de la misma se rizan.

35 El polietileno de la capa sellante es un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE). Puede tener una densidad dentro del intervalo de 905 a 935 kg/m³, preferentemente 910-930 kg/m³, preferentemente tal como de 912 a 925 kg/m³.

El peso molecular medio expresado en peso Mw del LLDPE es preferentemente no más de 100.000, preferentemente no más de 75000, tal como 50.000 o menos. Se piensa que por medio del uso de polietileno con un peso Mw bajo se reduce el efecto de rizado.

40 Preferentemente, el valor de Mw/Mn de LLDPE es relativamente bajo, por ejemplo, menor de 4. El intervalo puede ser de 2 a 4, tal como de 2 a 3,5 o de 2 a 3.

El LLDPE contiene al menos un, preferentemente únicamente uno, comonómero. Preferentemente, ese comonómero es un comonómero de alfa olefina C3-10. Por tanto, el uso de terpolímero es posible pero no favorable. Preferentemente, el comonómero es 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno. Es preferible que el comonómero empleado sea 1-octeno.

45 Las cantidades de comonómero presente en el LLDPE pueden variar de 0,5 a 10 % en peso, tal como de 0,5 a 5 % en peso, por ejemplo de 1 a 4 % en peso. El LLDPE de uso en la capa sellante puede ser unimodal o multimodal, preferentemente multimodal. Un LLDPE unimodal posee un pico individual en su espectro GPC ya que está formado por medio de un proceso de etapa individual. Estos términos se comentan con detalle anteriormente en conexión con la capa de polipropileno.

50 Es posible usar mezclas de LLDPE en la capa sellante de la invención. Se aprecia que al menos uno de los LLDPE debe poseer el requisito de MFR₂ de la invención. Preferentemente, cualquier LLDPE usado en la capa sellante tiene

un MFR₂ de 2,0 g/10 min o más.

Es preferible que LLDPE que tiene un MFR₂ de 2,0 g/10 min o más forme al menos 50 % en peso, preferentemente al menos 70 % en peso, tal como al menos 80 % en peso de la capa sellante. La capa sellante consiste esencialmente en LLDPE. Por consistir esencialmente en se entiende que LLDPE forma el único compuesto presente en la capa sellante, pero la capa puede por supuesto contener derivados de polímero estándar como se comenta a continuación.

También se encuentra dentro del alcance de la invención que la capa sellante comprenda otros componentes poliolefínicos. No obstante, preferentemente, la capa sellante debería estar libre de polímeros de polipropileno (es decir, polímeros en los cuales propileno forma al menos 50 % en peso de los monómeros presentes). Una mezcla particular de interés para la capa sellante es una mezcla de LLDPE de la invención con polietileno de baja densidad (LLDPE). En dicha mezcla, el polietileno de baja densidad LLDPE puede formar de 1 a 50 % en peso de la mezcla, tal como de 2 a 30 % en peso, preferentemente de 5 a 20 % en peso de la mezcla.

El LDPE puede tener una densidad de 905 a 935 kg/m³. Puede tener un valor de MFR₂ menos de 2 g/10 min.

El LLDPE de la invención se puede producir usando catalizadores de Ziegler Natta pero preferentemente se produce usando un catalizador de sitio único, por ejemplo, un catalizador que comprende un metal coordinado por uno o más ligandos de enlace- η . Dichos metales de enlace- η son normalmente Zr, Hf o Ti, especialmente Zr o Hf. Normalmente, el ligando de enlace- η es un ligando cíclico- η^5 , es decir, un grupo homo o heterocíclico de ciclopentadienilo opcionalmente con sustituyentes condensados o colgantes. Dichos procatalizadores de sitio único, preferentemente de metalloceno, se han descrito ampliamente en la bibliografía científica y de patentes durante aproximadamente veinte años.

El procatalizador de metalloceno puede tener una fórmula II:



en la que:

cada Cp de forma independiente es un ligando homo- o heterociclopentadienilo condensado y/o sustituido o no sustituido, por ejemplo ciclopentadienilo sustituido o no sustituido, indenilo sustituido o no sustituido o un ligando fluorenilo sustituido o no sustituido;

el(los) uno o más sustituyente(s) opcional(es) está(n) seleccionado(s) de forma independiente y preferida entre halógeno, hidrocarbilo (por ejemplo alquilo-C1-C20, alqueno-C2-C20, alquino C2-C20, cicloalquilo C3-C12, arilo C6-C20 o arilalquilo C7-C20), cicloalquilo C3-C12 que contiene 1, 2, 3 ó 4 heteroátomo(s) en el resto de anillo, heteroarilo C6-C20, haloalquilo C1-C20, -SiR³, -OSiR³, -SR¹, -PR² o -NR²,

cada Rⁿ es manera independiente un hidrógeno o hidrocarbilo, por ejemplo alquilo C1-C20, alqueno C2-C20, alquino C2-C20, cicloalquilo C3-C12 o arilo C6-C20; o por ejemplo en el caso de -NR², los dos sustituyentes Rⁿ pueden formar un anillo, por ejemplo un anillo de cinco o seis miembros, junto con el átomo de nitrógeno al cual están unidos;

R es un puente de 1-7 átomos, por ejemplo, un puente de 1-4 átomos de C y 0-4 heteroátomos, en el que el(los) heteroátomo(s) puede(n) ser por ejemplo átomo(s) de Si, Ge y/o O, en el que cada uno de los átomos de puente puede portar de forma independiente sustituyentes, tal como sustituyentes alquilo-C1-C20, tri(alquil-C1-C20)sililo, tri(alquil-C1-C20)siloxi o arilo-C6-C20); o un puente de 1-3, por ejemplo de uno o dos heteroátomos, tal como un átomo(s) de silicio, germanio y/o oxígeno, por ejemplo -SiR¹₂, en el que R¹ es de manera independiente un residuo de alquilo-C1-C20, arilo-C6-C20 o tri(alquil-C1-C20)sililo, tal como trimetilsililo;

M es un metal de transición del Grupo 3 a 10, preferentemente del Grupo 4 a 6, tal como el Grupo 4, por ejemplo Ti, Zr o Hg, especialmente Hf;

cada X es de forma independiente un ligando-sigma, tal como H, halógeno, alquilo-C1-C20, alcoxi-C1-C20, alqueno-C2-C20, cicloalquilo C3-C12, arilo-C6-C20, ariloxi-C6-C20, arilalquilo-C7-C20, arilalqueno-C7-C20, -SR¹, -PR², -SiR³, -OSiR³, -NR² o -CH₂-Y, en la que Y es alquilo-C6-C20, heteroarilo C6-C20, alcoxi C1-C20, ariloxi C6-C20, NR², -SR¹, -PR², -SiR³ o -OSiR³;

cada uno de los restos de anillo anteriormente mencionados, solos o como parte de otro resto como sustituyente para Cp, X, Rⁿ o R¹, puede estar además sustituidos por ejemplo con alquilo-C1-C20 que puede contener átomos de Si y/o O;

n es 0, 1 ó 2, por ejemplo 0 o 1,

m es 0, 1 ó 2, por ejemplo 1 ó 2,

q es 1, 2 ó 3, por ejemplo 2 ó 3,

en el que $m + q$ es igual a la valencia de M.

De manera apropiada, en cada X como $-CH_2Y$, cada Y está seleccionado de forma independiente entre arilo-C6-C20, NR''_2 , $-SiR''_3$ o $-OSiR''_3$. Del modo más preferido, X como $-CH_2Y$ es bencilo. Cada X diferente de $-CH_2Y$ es de forma independiente halógeno, alquilo-C1-C20, alcoxi-C1-C20, arilo-C6-C20, arilalqueno-C7-C20 o $-NR''_2$ como se ha definido anteriormente, por ejemplo $-(alquilo-C1-C20)_2$.

Preferentemente, q es 2, cada X es halógeno o $-CH_2Y$, y cada Y es de manera independiente como se ha definido anteriormente.

Preferentemente, Cp es ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo o fluorenilo, opcionalmente sustituido como se ha definido anteriormente.

En un subgrupo apropiado de los compuestos de fórmula II, cada Cp porta de forma independiente 1, 2, 3 ó 4 sustituyentes como se ha definido anteriormente, preferentemente 1, 2 ó 3, tal como 1 ó 2 sustituyentes, que preferentemente están seleccionados entre alquilo-C1-C20, arilo-C6-C20, arilalquilo-C7-C20 (en el que el anillo arilo solo o como parte de otro resto puede además estar sustituido como se ha indicado anteriormente), $-OSiR''_3$, en el que R'' es como se ha indicado anteriormente, preferentemente alquilo C1-C20.

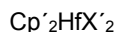
R, si está presente, es preferentemente un puente de metileno, etileno o sililo, en el que el sililo puede estar sustituido como se ha definido anteriormente, por ejemplo (dimetil)Si=, (metilfenil)Si= o (trimetilsililmetil)Si=; n es 0 ó 1; m es 2 y q es dos. Preferentemente, R'' es diferente de hidrógeno.

Un subgrupo específico incluye los metallocenos bien conocidos de Zr, Hf y Ti con dos ligandos- η^5 que pueden ser ligandos de ciclopentadienilo que forman puente o que no forman puente, opcionalmente sustituidos con por ejemplo siloxi, o alquilo (por ejemplo alquilo-C1-6) como se ha definido anteriormente, o con dos ligandos indenilo que forman puente o que no forman puente, opcionalmente sustituidos en cualquiera de los restos de anillo con por ejemplo siloxi o alquilo, como se ha definido anteriormente, por ejemplo en las posiciones 2-, 3-, 4- y/o 7-. Los puentes preferidos son etileno o $-SiMe_2$.

La preparación de metallocenos se puede llevar a cabo de acuerdo, o de forma análoga, con los métodos conocidos a partir de la bibliografía y se encuentra dentro de los conocimientos de una persona experta en el campo. De este modo, para la preparación, véase por ejemplo el documento EP-A-129 368, ejemplos de compuestos en los cuales el átomo metálico porta un ligando $-NR''_2$ véase en el documento WO-A-9856831 y en el documento WO-A-0034341. Para la preparación, véase también por ejemplo el documento EP-A260 130, documento WO-A-9728170, documento WO-A-9846616, documento WO-A-9849208, documento WO-A-9912981, documento WO-A-9919335, documento WO-A-9856831, documento WO-A-00/34341, documento EP-A-423 101 y documento EP-A-537 130.

Alternativamente, en otro subgrupo de los compuestos de metalloceno, el metal porta un grupo Cp como se ha definido anteriormente y de manera adicional un ligando η^1 o η^2 , en el que dichos ligandos pueden formar puente o no unos con otros. Dichos compuestos se describen en el documento WO-A-9613529, cuyos contenidos se incorporan por referencia en el presente documento.

Metallocenos preferidos adicionales incluyen los de fórmula (I)



en la que cada X' es halógeno, alquilo-C1-6, bencilo o hidrógeno;

Cp' es un grupo ciclopentadienilo o indenilo opcionalmente sustituido por un grupo o grupos hidrocarbilo C1-10 y que forma opcionalmente un puente, por ejemplo por medio de un enlace etileno o dimetilsililo. Se prefieren particularmente dicloruro de bis (n-butilciclopentadienil) hafnio y bis(n-butilciclopentadienil)hafnio dibencilo.

Generalmente, se usan procatalizadores de metalloceno como parte de un sistema de catalizador que también incluye un co-catalizador o un activador de catalizador, por ejemplo, un aluminóxano (por ejemplo, metilaluminóxano (MAO), hexaisobutilaluminóxano y tetraisobutilaluminóxano) o un compuesto de boro (por ejemplo, un compuesto de fluoroboro tal como trifenilpentafluoroboro o tetrafenilpentafluoroborato de trifenilcarbenio ($C_6H_5)_3B^+(C_6F_5)_4$). La preparación de dichos sistemas de catalizador se conoce bien en el campo.

Si se desea, se puede usar el procatalizador, la mezcla de procatalizador/cocatalizador o un producto de reacción de procatalizador/cocatalizador en forma no soportada o se puede precipitar y usarse como tal. Una forma viable de producir el sistema de catalizador está basada en la tecnología de emulsión, en la cual no se usa soporte externo, sino que se forma el catalizador sólido a partir de la solidificación de gotas de catalizador dispersadas en la fase continua. El método de solidificación y los metallocenos viables adicionales se describen por ejemplo en el documento WO03/051934 que se incorpora por referencia en el presente documento.

El activador es un compuesto que es capaz de activar el componente de metal de transición. Activadores útiles son, entre otros, alquilos de aluminio y compuestos de alcoxi aluminio. Activadores especialmente preferidos son alquilos de aluminio, en particular trialquilos de aluminio, tales como trimetil aluminio, trietil aluminio y tri-isobutil aluminio. Normalmente, el activador se usa en exceso con respecto al componente de metal de transición. Por ejemplo, cuando se usa alquilo de aluminio como activador, la proporción molar de aluminio en el activador con respecto al metal de transición en el componente de metal de transición es de 1 a 500 mol/mol, preferentemente de 2 a 100 mol/mol y en particular de 5 a 50 mol/mol.

También es posible usar en combinación con los componentes anteriormente mencionados diferentes co-activadores, modificadores y similares. De este modo, se pueden usar dos o más compuestos de alquil aluminio, o se pueden combinar los componentes de catalizador con diferentes tipos de éteres, ésteres, éteres de silicio y similares, para modificar la actividad y/o la selectividad del catalizador, como se sabe en la técnica.

Combinaciones apropiadas del componente de metal de transición y activador se describen entre otros en los ejemplos del documento WO 95/35323.

Si el LLDPE usado en la capa sellante se forma a partir de catálisis de sitio único, esto imparte propiedades importantes al polímero. Normalmente, los LLDPE de sitio único poseen, por ejemplo, buenas propiedades mecánicas y una distribución estrecha de peso molecular.

Se apreciará que la invención puede emplear una capa sellante que resalta una más de las características descritas anteriormente en combinación. Esta capa también se puede usar junto con cualquier capa de polipropileno como se ha descrito anteriormente.

Preparación de Polietileno/Polipropileno

Para la preparación de los polímeros de la presente invención, se pueden usar métodos de polimerización bien conocidos por los expertos. Se producen polímeros multimodales, por ejemplo bimodales, por medio de mezcla de cada uno de los componentes *in-situ* durante su proceso de polimerización (denominado proceso *in-situ*) de manera conocida en la técnica.

Preferentemente, los polímeros multimodales útiles en la presente invención se obtienen por medio de mezcla *in-situ* en un proceso de polimerización de multietapa, por ejemplo dos o más etapas, incluyendo un proceso en disolución, suspensión y en fase gas, en cualquier orden. Aunque es posible usar diferentes catalizadores de sitio único en cada etapa del proceso, es preferible que el catalizador empleado sea el mismo en ambas etapas.

Por tanto, de manera ideal, los polímeros multimodales de la invención se producen en al menos una polimerización de dos etapas que usa el mismo catalizador. De este modo, por ejemplo, se pueden emplear dos reactores de suspensión o dos reactores de fase gas, o cualesquiera de sus combinaciones, en cualquier orden. No obstante, preferentemente, se prepara el polietileno usando una polimerización en suspensión en un reactor de bucle seguido de una polimerización en fase gas en un reactor de fase gas.

Un sistema de reactor de bucle-reactor en fase gas se conoce bien como tecnología Borealis, es decir el sistema de reactor BORSTAR™. Dicho proceso de multietapa se describe por ejemplo en el documento EP517868.

Se conocen bien las condiciones usadas en dichos procesos. Para los reactores en suspensión, generalmente la temperatura de reacción está dentro del intervalo de 60 a 110 °C, por ejemplo 85-110 °C, la presión del reactor generalmente se encuentra dentro del intervalo de 5 a 80 bar, por ejemplo 50-65 bar, y el tiempo de residencia generalmente se encuentra dentro del intervalo de 0,3 a 5 horas, por ejemplo de 0,5 a 2 horas. Generalmente, el diluyente usado es un hidrocarburo alifático que tiene un punto de ebullición dentro del intervalo de -70 a + 100 °C, por ejemplo propano. En dichos reactores, si se desea, se puede llevar a cabo la polimerización en condiciones supercríticas. Dicha polimerización también se puede llevar a cabo en masa cuando se forma el medio de reacción a partir del monómero que está siendo polimerizado.

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

Se puede añadir un agente de transferencia de cadena, preferentemente hidrógeno, según se requiera a los reactores. Una etapa de prepolimerización puede preceder al actual proceso de polimerización.

Cuando se usa un polímero unimodal, este puede ser uno formado en una etapa del proceso descrito anteriormente, por ejemplo el polímero formado en el reactor de bucle.

Los polímeros de la invención no son nuevos por sí mismos y se conocen procesos para su fabricación. También se encuentran disponibles a nivel comercial.

5 Se apreciará que los componentes tanto de polipropileno como el polietileno de las películas de la invención pueden contener aditivos poliméricos. Normalmente, estos forman menos que 5 % en peso, tal como menos que 2 % en peso del material polimérico. También se pueden incluir aditivos, tales como antioxidantes, fosfitos, aditivos de adherencia, pigmentos, colorantes, sustancias de relleno, agentes anti-estáticos, coadyuvantes de procesado, clarificadores y similares, en los polímeros de la presente invención y además en las películas formadas a partir de los mismos. Las películas también pueden contener aditivos convencionales tales como agentes anti-formación de bloques, agentes de deslizamiento, agentes de liberación de molde y similares. Estos aditivos se conocen bien en la industria y su uso resulta familiar para el artesano.

10 Se miden las propiedades del polímero en ausencia de aditivos. Se miden las propiedades de la película sobre la película formada y esas, por tanto, son susceptibles de contener los aditivos de los polímeros.

Películas

Preferentemente, las películas de la invención tienen un espesor de 15 a 200 μm , más preferentemente de 20 a 150 μm . Resulta especialmente preferido que las películas tengan un espesor de 20 a 60 μm .

15 Preferentemente, las películas no se rizan tras el enfriamiento. En general, la invención define una película que resiste el rizado y una cuya anchura es de 75 % o más la anchura proyectada de la película, preferentemente 80 % o más, tal como 85 % o más de la anchura proyectada una vez que se ha enfriado la película formada hasta temperatura ambiente. En otras palabras, preferentemente las películas de la invención se rizan menos que 25 % de sus anchuras. El ensayo de rizado se describe con detalle a continuación. Se apreciará que las películas normalmente se rizan en la dirección transversal. Con frecuencia, se evita el rizado en la dirección de la máquina durante la producción, a medida que la película se encuentra bajo tensión en la dirección de la máquina.

20 La capa sellante tiende a retraerse más que la capa de polipropileno de manera que cualquier rizado normalmente se produce en la dirección de la capa sellante.

Sin pretender quedar limitado por teoría, se prevé que la similitud entre el comportamiento de retracción del copolímero aleatorio de polipropileno y la capa sellante da lugar a una película que no se riza.

25 Las películas de la invención puede poseer propiedades mecánicas valiosas tales como elevada resistencia frente a impactos, tenacidad, resistencia térmica y propiedades de tracción.

La película también posee bajas temperaturas de inicio del sellado. Las temperaturas de inicio del sellado pueden comenzar en 93 °C o más, tal como 94 °C o más, preferentemente 95 °C o más. Se puede lograr un sellado satisfactorio hasta temperaturas de 125 °C o más sin pérdida alguna de fuerza de sellado.

30 La fuerza máxima de sellado que se logra (medida en una capa sellante de 13 micrómetros) puede ser de 20 MPa o más, tal como 22 MPa o más, especialmente 24 MPa o más. Es una característica particular de la invención que la fuerza de sellado pueda permanecer por encima de 20 MPa durante un intervalo de temperaturas de sellado, por ejemplo, cuando la temperatura se encuentra dentro del intervalo de 95 a 125 °C.

35 De este modo, preferentemente las películas de la invención se pueden sellar en un intervalo de temperaturas de al menos 20 °C, tal como al menos 25 °C.

40 Preferentemente, las películas de la invención comprenden de 2 a 5 capas, tal como 2, 3 ó 5 capas, especialmente 2 ó 3 capas, tal como 3 capas. Se apreciará que estas películas se producen por medio de co-extrusión. Los co-extrusores disponibles comercialmente producen películas de 3 ó 5 capas. No obstante, si el material sometido a co-extrusión en dos capas adyacentes es idéntico, en la película formada, únicamente se detecta una capa. De este modo la coextrusión AAB, conduce de manera eficaz a una película de dos capas de manera que las dos capas A que abandonan el co-extrusor son indistinguibles en la película fría formada.

45 Es preferible que las películas de la invención sean películas de tipo ABC con capas A y B que comprenden una capa de polipropileno y una capa adicional como se ha definido anteriormente. La capa C es la capa sellante. En la circunstancia específica que las capas A y B sean la misma, tiene como resultado una estructura AAB, es decir, eficazmente una estructura AB.

Es un requisito de la invención que la capa sellante forme al menos 18 % del espesor total de la película, preferentemente al menos 20 %, especialmente al menos 25 % del espesor de la película.

50 Es preferible que la capa de polipropileno forme al menos 18 % del espesor total de la película, preferentemente al menos 20 %, especialmente al menos 25 % del espesor de la película. Como se observa en los ejemplos que siguen, si la capa sellante es demasiado fina, las propiedades sellantes de la película son pobres. Las películas en las cuales la capa sellante forma menos de 15 % del espesor de la forma, generalmente tienen propiedades sellantes débiles. Puede existir también problema de procesabilidad que forme una película que tenga una capa que sea particularmente fina. En general, los co-extrusores forman capas con igual espesor. Si se manipulan los espesores de película de forma tal que se usen películas muy finas, su co-extrusión se convierte en un problema.

Una opción preferida de la invención es para capas de película que se distribuyen de manera uniforme.

La capa adicional (o capas) pueden también formar al menos 18 % del espesor total de la película, preferentemente al menos 20 %, especialmente al menos 25 % del espesor de la película.

- 5 Preferentemente, las películas de la invención están libres de cualesquiera capas de adhesivo (capas de ligadura). Las capas de película se adhieren fuertemente unas a otras y las películas proporcionan dichos sellados fuertes en los cuales no es necesario adhesivo adicional. También es preferible que la capa sellante sea directamente adyacente a una capa que contiene polipropileno.

Fabricación de la Película

- 10 Las películas de la invención son películas sopladas y se fabrican por medio de co-extrusión y soplado. Por tanto, las películas de la invención no son películas coladas. Con el fin de fabricar las películas de la invención, se someten a extrusión de forma simultánea (es decir, se someten a co-extrusión) al menos dos corrientes fundidas poliméricas (especialmente la corriente fundida polimérica de la capa sellante y la corriente fundida polimérica de la capa de polipropileno) a través de una boquilla tubular, anular o circular de multi-canal para formar un tubo que se somete a soplado, se infla y/o enfría con aire (o una combinación de gases) para formar una película. La fabricación de la película soplada es un proceso bien conocido.

- 15 Normalmente, la película de la invención se produce por medio de extrusión a través de una boquilla anular, soplado para dar lugar a una película tubular por medio de formación de una burbuja que se colapsa entre rodillos de presión tras la solidificación. Esta película se puede posteriormente cortar en tiras, cortar o convertir según se desee (por ejemplo, se puede conferir forma de cartabón). Se pueden usar técnicas de producción convencionales en este sentido. Normalmente, se someten las capas a co-extrusión a una temperatura dentro del intervalo de 160 °C a 240 °C, y se enfría por medio de un gas de soplado (generalmente aire) a una temperatura de 10 a 50 °C para proporcionar una altura de línea de congelación de 2 a 8 veces el diámetro de la boquilla. Generalmente, la proporción de soplado debería estar dentro del intervalo de 2 a 5, preferentemente de 2,5 a 4. Los diámetros apropiados de boquilla están dentro del intervalo de 100 a 250 mm.

Aplicaciones

- 25 Se pueden emplear las películas de la invención en una amplia variedad de aplicaciones terminales, no obstante son de particular interés en la fabricación de envases para alimentos, bebidas y productos médicos. En particular, se puede utilizar las películas en las películas para tapas, especialmente junto con los recipientes termo-conformados formados a partir de una estructura de multicapa similar a la de la tapa. Preferentemente, la capa sellante se sella contra la capa de polietileno en la bandeja.

- 30 Las películas son de uso particular para el envasado de productos en los cuales la bandeja se forma por medio de termo-conformado y la película se aplica a través de la parte superior de esa bandeja. Dicho envase es común para carnes frías, pescados, fruta y similares. La película de la invención se puede usar por un lado para formar la bandeja termo-conformada y por otro, la película sellante.

- 35 También es posible laminar las películas de la invención sobre un sustrato. Las técnicas de laminado se conocen en la técnica y las opciones de sustrato incluyen papeles metalizados, otras poliolefinas, soportes poliméricos basados en películas de barrera tales como poliamidas y similares.

A continuación, se describe la invención con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes. La Figura 1 es un dibujo teórico de rizado de películas. La Figura 2 es un diagrama del protocolo de ensayo de sellado.

Ensayos Analíticos

Caudal en Masa Fundida

- 45 Se determina el caudal en masa fundida (MFR) de acuerdo con ISO 1133 y viene indicado en g/10 min. El MFR es un indicativo de la viscosidad en masa fundida del polímero. El MFR viene determinado a 190 °C para polietileno y 230 °C para polipropileno. Normalmente, la carga bajo la cual se determina el caudal en masa fundida viene indicada como un subíndice, por ejemplo MFR₂ se mide a 2,16 kg de carga (condición D), MFR₅ se mide bajo una carga de 5 kg (condición T) o MFR₂₁ se mide bajo una carga de 21,6 kg (condición G).

Densidad

La densidad del polímero se mide de acuerdo con ISO 1183/1872-2B.

Peso Molecular

- 50 M_w, M_n y MWD se miden por medio de Cromatografía de Permeabilidad de Gel (GPC) de acuerdo con el método siguiente:

5 Se mide el peso molecular M_w medio expresado en peso y la distribución de peso molecular ($MWD = M_w/M_n$ en la que M_n es el peso molecular medio expresado en número y M_w es el peso molecular medio expresado en peso) de acuerdo con ISO 16014-4:2003 y ASTM D 6474-99. Se usó un instrumento Waters GPCV2000, equipado con un detector de índice de refracción y un viscosímetro en continuo con columnas 2 x GMHXL-HT y 1x G7000HXL-HT TSK-gel de Tosoh Bioscience y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 250 mg/l de 2,6-di-terc-butil-4-metil-fenol) como disolvente a 140 °C y un caudal constante de 1 ml/min. Se inyectaron 209,5 µl de disolución de muestra por cada análisis. Se calibró el conjunto de columnas usando una calibración universal (de acuerdo con ISO 16014-2:2003) con al menos 15 patrones de poliestireno de MWD (PS) dentro del intervalo de 1 kg/mol a 12000 kg/mol. Se usaron constantes de Mark Houwink como se proporciona en ASTM D 6474-99. Se prepararon todas las muestras por medio de disolución de 0,5-4,0 mg de polímero en 4 ml (a 140 °C) de TCB estabilizado (mismo que la fase móvil) y se mantuvo durante como máximo 3 horas a una temperatura máxima de 160 °C con agitación moderada continua antes de la introducción de la muestra en el interior del instrumento de GPC.

10 Como se sabe en la técnica, se puede calcular el peso molecular medio expresado en peso si los pesos moleculares de sus componentes se conocen de acuerdo con:

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

15

en la que Mw_b es el peso molecular medio expresado en peso de la mezcla,

w_i es la fracción en peso del componente "i" de la mezcla y

Mw_i es el peso molecular medio expresado en peso del componente "i".

Se puede calcular el peso molecular expresado en número usando la regla de mezcla bien conocida:

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

20

en la que Mn_b es el peso molecular medio expresado en peso de la mezcla,

w_i es la fracción en peso del componente "i" de la mezcla y

Mn_i es el peso molecular medio expresado en peso del componente "i".

Método de Ensayo del Rizado

25 Se almacenan las películas multicapa enrolladas durante al menos 96 horas a 23 °C/50 % de humedad relativa. Posteriormente, se cortan láminas DIN A4 (20 *30 cm²) a partir de la película soplada multicapa. El lado de 30 cm corresponde a la dirección de la máquina y el lado de 20 cm corresponde a la dirección transversal. Se colocan las láminas cortadas sobre una superficie lisa y se determina la dimensión proyectada resultante (es decir, una vista de conjunto mirando hacia abajo desde arriba) del lado de 20 cm.

30 La superficie sobre la cual se colocan las muestras para la medición debería ser rugosa y no pulida para evitar del denominado "efecto de placa de vidrio" (adherencia de la película debida al vacío entre la película y la superficie).

La película se riza de manera que el lado de 20 cm de dimensión se reduce de forma significativa, es decir, rizos de más de 30 cm de lado. Por tanto, el rizado es significativamente más pronunciado en la dirección transversal. Por supuesto, debe apreciarse que durante la conversión posterior, por ejemplo laminado, se aplica una determinada tensión en la dirección de la máquina sobre la película. Generalmente, por tanto el rizado únicamente tiene lugar en la dirección transversal y la invención aborda exactamente ese problema.

35

Calorímetro de Barrido Diferencial (DSC)

40 Se midieron la temperatura de fusión (T_m) y la temperatura de cristalización (T_{cr}) con un calorímetro de barrido diferencial Mettler TA820 (DSC) sobre muestras de $3 \pm 0,5$ mg. Se obtuvieron las curvas tanto de cristalización como de fusión durante exploraciones de enfriamiento y calentamiento de 10 °C/min entre -10 - 200 °C. Se tomaron las temperaturas de fusión y cristalización como los picos de las endotermas y exotermas, respectivamente. Se calculó el grado de cristalinidad por medio de comparación con el calor de fusión de un polietileno perfectamente cristalino, es decir 290 J/g.

Contenido de Comonomero (RMN):

Se determinó el contenido de comonomero por medio del uso de RMN ¹³C. Se registraron los espectros de RMN ¹³C en un espectrómetro de Bruker de 400 MHz a 130 °C a partir de muestra disueltas en 1,2,4-triclorobenceno/benceno-d6 (90/10 peso/peso).

5 Se usan las siguientes resinas disponibles comercialmente en la invención:

Exceed 1018EB- LLDPE de metalloceno de MFR₂ 1,0 g/10 min y densidad de 0,918 g/m³.

FT5230 - LDPE de MFR₂ de 0,75 g/10 min y densidad de 0,923 g/m³.

BC918CF - Polipropileno heterofásico de MFR₂ = 3 g/10 min.

RB707CF - copolímero aleatorio de propileno/etileno de MFR₂ = 1,5 g/10 min.

10 **RB707MO** - copolímero aleatorio de propileno/etileno de MFR₂ = 2,9 g/10 min.

Surpass FPs317-C- LLDPE de metalloceno bimodal de MFR₂ de 3,0 g/10 min y densidad 0,918 g/m³.

Surpass FPs 117-C - LLDPE de metalloceno de MFR₂ de 1,0 g/10 min y densidad de 0,918 g/m³.

Ejemplo 1**Se prepararon las películas siguiendo los protocolos siguientes:**

15 Se produjeron películas sopladas multicapa sobre una línea de co-extrusión de tres capas con un diámetro de barril de 50 mm y una boquilla tubular de 200 mm de diámetro x 1,5 mm de espacio de la boquilla. La temperatura en masa fundida fue de 225 °C para el procesamiento de polipropileno y 205 °C para la línea de polietileno; se mantuvo el aire de enfriamiento externo en 18 °C, no se aplicó enfriamiento por burbujas internas.

20 Se ajustó un espesor de película de 40 μm a través de la proporción entre el rendimiento del extrusor (60 kg/h), la proporción de soplado (2,5:1) y la velocidad de despegue (20 m/min).

Película Comparativa 1: Película de 3 capas simétrica de 40 μm de espesor:

estructura A/B/A (20/60/20 %)

Capa A: 90 % Exceed 1018EB + 10 % de FT5230

Capa B: 80 % de BC918CF + 20 % de RB707CF

25 **Película de la Invención 1** - Película de 3 capas asimétrica de 40 μm de espesor:

Estructura A/B/A (33/34/33 %)

Capa A: 100 % de RB707CF

Capa B: 100 % de Surpass Fps317-C

30 Se midió el inicio de sellado y la fuerza de sellado de estas dos películas en base al siguiente protocolo. Se usaron películas de 40 μm de espesor, 25 mm de anchura, 300 mm de longitud. Se sellaron las películas por sí mismas usando una presión de sellado de 0,66 N/mm² que se ejerció durante 1 s con una temperatura de 92 a 140 °C. El tiempo de retardo fue de 30 s. Para someter a ensayo la resistencia al despegue, se empleó una velocidad de despegue de 42 mm/s. Se repitió cada ensayo tres veces y se tomó la media.

35 La Figura 2 es un diagrama del protocolo de ensayo de sellado. Como se puede ver, se dobla la película sobre sí misma y se sella 30 mm a partir del pliegue. Se lleva a cabo el ensayo de sellado comenzando el despegue 100 mm a partir del pliegue.

40 La Tabla 2 presenta los resultados. Se puede ver claramente que las películas de la invención se pueden sellar de forma satisfactoria a aproximadamente las mismas temperaturas de inicio del sellado que las películas simétricas, pero se puede mantener la fuerza de sellado a lo largo de un intervalo más amplio de temperaturas de sellado. Por tanto, las películas de la invención proporcionan un ventana de operación más amplia que las películas simétricas. La fuerza media de sellado es más elevada en las películas de la invención.

Ejemplo 2

Siguiendo el protocolo del ejemplo 1, se prepararon las siguientes películas adicionales. Se prepararon todas las películas para que tuvieran un espesor de 40 μm y una anchura de 20 cm.

Tabla 1

Película	A	B	C	Distrib. Capas	Anchura actual	Anchura total
2	RB707CF	RB707CF	FPs317-C	33/34/33 %	19,7	20,5
3	RC707MO	RB707CF	FPs317-C	33/34/33 %	16	20
C4	BC918CF	RB707CF	FPs317-C	33/34/33 %	1,5	20,5
C5	RB707CF	RB707CF	FPs117-C	33/34/33 %	3,5	20,5
C6	RB707CF	RB707CF	FPs117-C	15/70/15 %	20,1	20,5

5 La anchura total de cada película debería ser de aproximadamente 20,5 cm. Si una película se riza, la anchura medida se reduce dependiendo de la intensidad del rizado. Por tanto, es evidente que las películas comparativas 4 y 5 se rizan tanto que adoptan una forma cilíndrica. El diámetro de ese cilindro es de 1,5 ó 3,5 cm. La película 5 emplea LLDPE con MFR de menos que 2 g/10 min. Estos LLDPE no resisten el rizado y eso se ve reflejado en los resultados.

10 La película 4 tiene una capa A formada a partir del copolímero heterofásico al contrario que el copolímero aleatorio de propileno. Estas películas no resisten ningún rizado. Es un requisito de la invención que la capa externa comprenda el copolímero aleatorio de propileno.

La película 6 no se riza de forma significativa debido a que el espesor de la capa C representa únicamente 15 % del espesor total de la película. Estas películas tienen propiedades sellantes pobres como se ilustra a continuación.

Las películas 2 y 3 representan la invención y resisten el rizado, presentando una anchura actual dentro de 25 % del valor proyectado. De manera eficaz, la película 2 es una estructura AB.

15 La película 3 usa dos copolímeros diferentes de propileno y etileno en sus capas A y B.

Propiedades Sellantes

20 Se midieron las propiedades sellantes de los ejemplos CE5 y CE6 siguiendo los protocolos anteriores pero usando una presión de sellado de 0,4 N/mm². La Tabla 2 muestra las propiedades sellantes de los ejemplos 5 y 6. Para CE5, se logra una fuerza de despegue de 10 N a aproximadamente 95 °C. La ventana sellante opera hasta 130 °C. Por el contrario, para CE6, no se logra una fuerza de despegue de 10 N hasta 100 °C. Además, tras 110 °C, la ventana de sellado comienza a cerrarse y se reduce la resistencia de sellado.

Tabla 2 - Datos de Fuerza de Sellado

	Ej 1	CE1	CE5	CE6
Temperatura de sellado ° C	Fuerza de sellado (N)	Fuerza de sellado (N)	Fuerza de sellado (N)	Fuerza de sellado (N)
90				2,00
93			2,79	4,68
95	1,12		10,20	8,73
96	11,90	12,90		
97	15,10			
100	18,10	15,90	16,70	10,60

ES 2 462 544 T3

	Ej 1	CE1	CE5	CE6
Temperatura de sellado ° C	Fuerza de sellado (N)	Fuerza de sellado (N)	Fuerza de sellado (N)	Fuerza de sellado (N)
105	21,00	15,50	21,20	22,80
110	21,70	13,20	22,60	25,50
115	22,20	12,40	23,60	24,10
120	21,40	11,00	22,80	23,10
125	21,70	10,50	23,50	22,90
130	22,70	9,95	23,60	20,20

REIVINDICACIONES

- 1.- Una película multicapa soplada y asimétrica que comprende al menos dos capas, una capa que contiene polipropileno externo, al menos una capa de núcleo y una capa sellante externa;
- 5 en la que dicha capa de polipropileno externo se encuentra libre de polietileno y comprende al menos un copolímero aleatorio de polipropileno; y
 dicha capa sellante comprende al menos un LLDPE que tiene un MFR₂ de al menos 2 g/10 min (ISO1133);
 en la que al menos 18 % del espesor total de la película procede de la capa sellante.
- 10 2.- Una película asimétrica como la de cualquier reivindicación anterior en la que el copolímero aleatorio de polipropileno es multimodal.
- 3.- Una película asimétrica como la de cualquier reivindicación anterior en la que el copolímero aleatorio de polipropileno tiene un MFR₂ de 0,1 a 12 g/10 min.
- 15 4.- Una película asimétrica como de la cualquier reivindicación anterior en la que el comonomero de copolímero aleatorio de polipropileno es etileno.
- 20 5.- Una película asimétrica como la de cualquier reivindicación anterior en la que el copolímero aleatorio de polipropileno es un copolímero aleatorio heterofásico.
- 6.- Una película asimétrica como la de cualquier reivindicación anterior en la que LLDPE tiene un Mw menor que 100.000.
- 25 7.- Una película asimétrica como la de cualquier reivindicación anterior en la que LLDPE está formado por medio de catálisis de sitio único.
- 8.- Una película asimétrica como la de cualquier reivindicación anterior en la que LLDPE tiene una densidad menor que 920 kg/m³ (ISO1183).
- 30 9.- Una película asimétrica como la de cualquier reivindicación anterior en la que el comonomero de LLDPE es octeno.
- 10.- Una película asimétrica como la de cualquier reivindicación anterior en la que la capa de polipropileno externo se encuentra libre de polietileno y la capa sellante de polietileno está libre de polipropileno.
- 35 11.- Una película asimétrica como la de cualquier reivindicación anterior que tiene una capa adicional que comprende un copolímero aleatorio de polipropileno.
- 40 12.- Una película asimétrica como la de cualquier reivindicación anterior que tiene 2 ó 3 capas.
- 13.- Una película asimétrica como la de cualquier reivindicación anterior en la que cada capa forma al menos 20 % del espesor de la película, preferentemente al menos 25 %.
- 45 14.- Un proceso para la preparación de una película como la reivindicación 1 a 13 que comprende someter a co-extrusión y posteriormente soplar al menos un copolímero aleatorio de polipropileno para formar una capa de polipropileno externa que está libre de polietileno; y
- 50 al menos un LLDPE que tiene un MFR₂ de al menos 2 g/10 min para formar una capa sellante externa;
 en la que al menos 18 % del espesor total de la película procede de la capa sellante.

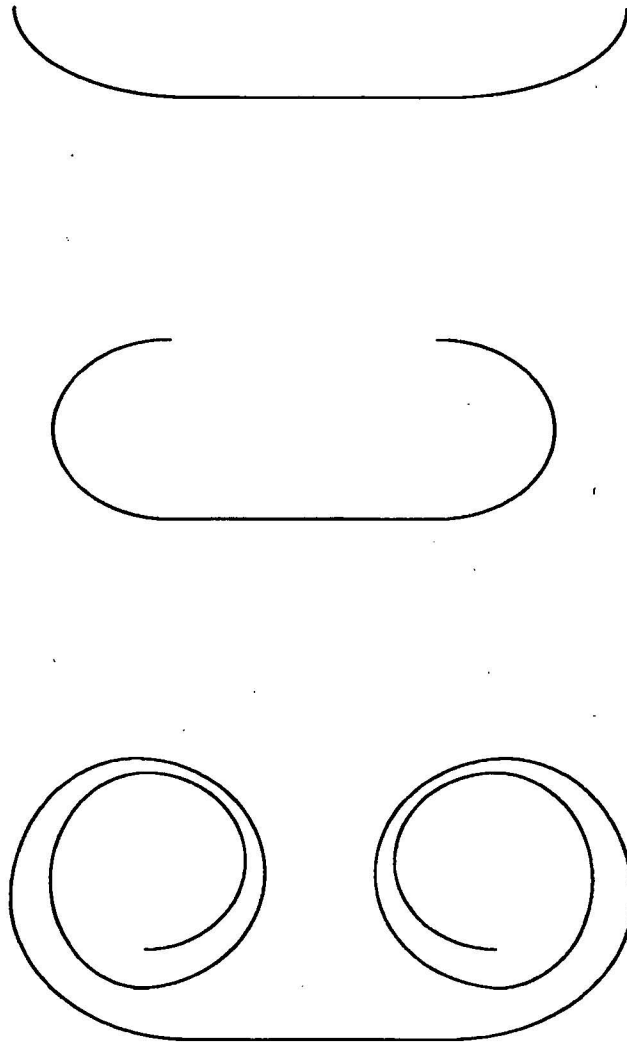


FIGURA 1

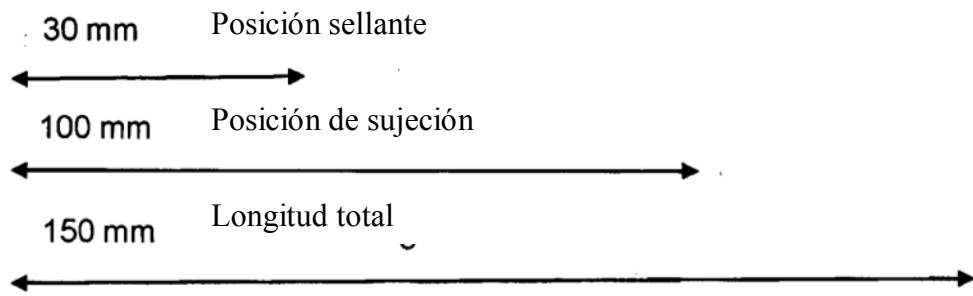


FIGURA 2