



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 346 930**

51 Int. Cl.:
B32B 27/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07856918 .3**

96 Fecha de presentación : **19.12.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2121318**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.11.2009**

54 Título: **Película.**

30 Prioridad: **21.12.2006 EP 06256528**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
21.10.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
21.10.2010

73 Titular/es: **Borealis Technology Oy**
P.O. Box 330
06101 Porvoo, FI

72 Inventor/es: **Daviknes, Hans Georg y**
Myhre, Ole Jan

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 346 930 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 Esta invención se refiere a una película delgada con excelentes propiedades mecánicas que puede conformarse en bolsas o sacos para empaquetado. En particular, la invención concierne a una película multicapa que está orientada uniaxialmente en la dirección de mela máquina (MD) y que comprende una cierta combinación de polímeros de polietileno lineal de baja densidad. La invención también se refiere al procedimiento de preparación de dicha película y al uso de dicha película en envases, por ejemplo, para producir sacos y bolsas.

10 **Antecedentes de la técnica**

Los polímeros se usan ampliamente en la fabricación de envases para una gran variedad de materiales. Un área de aplicación típica es la de las bolsas y sacos para el empaquetado de materiales relativamente ligeros (por ejemplo, de hasta 5 kg de carga por bolsa).

Los polímeros también se usan en la fabricación de envases para cargas de materiales más elevadas, por ejemplo bolsas y sacos para pesos de materiales de hasta 25 kg o incluso 50 kg. Tales aplicaciones para grandes pesos exigen altas demandas a los envases utilizables para las mismas, en particular se requieren buenas propiedades mecánicas. Ejemplos de aplicaciones para grandes pesos incluyen sacos resistentes, por ejemplo sacos de transporte resistentes (HDSS) y bolsas resistentes para el empaquetado de materiales tales como polvos (por ejemplo, mezcla de cemento), perlas de polímeros, materiales naturales (por ejemplo, compost, piedras y arena) y materiales de desecho.

Por lo tanto, los sacos y las bolsas para usar en empaquetado, transporte y almacenamiento necesitan buenas propiedades mecánicas, tales como la resistencia a la perforación y ciertas propiedades de resistencia al desgarro, dependiendo la demanda exacta del área final de aplicación. No obstante, se ha tendido a que las bolsas y los sacos, especialmente los sacos resistentes para el transporte, estén hechos de películas gruesas para proporcionar buenas propiedades mecánicas.

30 El polietileno de baja densidad (LDPE), el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), o sus mezclas se usan con frecuencia en artículos de empaquetado.

También se sabe que para fabricar películas de polietileno que tengan una aceptable resistencia a la tracción para usar en envases, se puede estirar la película uniaxialmente. Sin embargo, al mismo tiempo se comprometen otras propiedades mecánicas, tales como la resistencia al desgarro en la MD.

La reducción del espesor de las películas en aplicaciones de empaquetado es muy deseable debido a los ahorros de materiales y por tanto de costes.

40 Por lo tanto, hay una continua necesidad de películas alternativas de polímeros adecuadas para fabricar bolsas y sacos con un equilibrio apropiado de propiedades mecánicas que depende del área de la aplicación final deseada. Particularmente, existe una necesidad de otros materiales para películas con una excelente resistencia al impacto a menores espesores de película.

45 **Descripción de la invención**

Tal como se usan en la presente memoria, los términos composición LLDPE, composición znLLDPE, composición mLLDPE, composición LDPE y composición de polímero se refieren al polímero LLDPE, polímero znLLDPE, polímero mLLDPE, polímero LDPE y polímero respectivamente. En una composición LLDPE, composición znLLDPE, composición mLLDPE, composición LDPE y una composición, el polímero de referencia puede estar presente como un único polímero (es decir, como un solo polímero) o puede estar presente en una mezcla, por ejemplo en una mezcla de polímeros. Las composiciones LLDPE preferidas, composiciones znLLDPE, composiciones mLLDPE, composiciones LDPE y composiciones de polímero consisten en polímero LLDPE, polímero znLLDPE, polímero mLLDPE, polímero LDPE y polímero, respectivamente.

55 Tal como se usan en la presente memoria, los términos LLDPE, znLLDPE, mLLDPE, MDPE, HDPE y LDPE se refieren a polímero LLDPE, polímero znLLDPE, polímero mLLDPE, polímero MDPE, polímero HDPE y polímero LDPE, respectivamente.

60 *Película multicapa de la invención*

Los presentes inventores han encontrado ahora que una película orientada uniaxialmente que comprenda una cierta combinación de polietilenos lineales de baja densidad (LLDPEs) proporciona propiedades mecánicas ventajosas, es decir al menos una excelente resistencia al impacto a espesores de película considerablemente menores que los espesores de película usados en la técnica anterior para tales aplicaciones. Por otra parte, estas propiedades mecánicas son similares o incluso están mejoradas comparadas con las de las películas más gruesas de la técnica anterior actualmente usadas en el campo del empaquetado.

Además, la película de la invención tiene preferiblemente un equilibrio deseable entre dicha resistencia al impacto y otras propiedades mecánicas, particularmente la resistencia al desgarro (determinada en la dirección de la máquina, MD). El equilibrio de propiedades entre la resistencia al impacto y la resistencia al desgarro puede optimizarse y adaptarse dentro del concepto de la invención dependiendo de las necesidades de la aplicación final deseada.

Así, la presente invención proporciona un material en forma de película más quelgada con propiedades mecánicas similares o incluso mejoradas comparadas con las películas actualmente disponibles para una amplia variedad de aplicaciones de empaquetado.

Así, la invención se dirige a una película multicapa orientada uniaxialmente que comprende al menos: (i) una capa (A) y (ii) una capa (B), en la que dicha capa (A) comprende un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) que comprende (por ejemplo, se selecciona de):

- un LLDPE multimodal producido usando un catalizador de Ziegler Natta (znLLDPE), o
- un LLDPE producido usando un catalizador de sitio único (mLLDPE), o
- una mezcla de un mLLDPE y un znLLDPE multimodal,

dicha capa (B) comprende un LLDPE multimodal, y

dicha película multicapa está en la forma de película estirada que está orientada uniaxialmente en la dirección de la máquina (MD) con una relación de estirado de al menos 1:3.

La expresión “película multicapa” se usa en la presente memoria para indicar una película que comprende al menos dos capas, por ejemplo las capas (A) y (B) son preferiblemente diferentes.

Las películas preferidas de la invención comprenden además (iii) una capa (C). La capa (C) (iii) comprende preferiblemente un LLDPE. Preferiblemente, la capa (C) es diferente de la capa (B).

La invención también proporciona un procedimiento para la preparación de una película multicapa como se define de aquí en adelante en la presente memoria, que comprende formar una película extruyendo, preferiblemente coextruyendo,

una composición (a) que comprende un znLLDPE multimodal, un mLLDPE o una mezcla de znLLDPE y mLLDPE como capa (A);

una composición (b) que comprende un LLDPE multimodal como capa (B); y,

opcionalmente, una composición (c) que comprende un LLDPE como capa (C);

y estirar dicha película en la dirección de la máquina con una relación de estirado de al menos 1:3, preferiblemente con una relación de estirado de 1:3 a 1:10. Una película obtenible mediante el procedimiento anteriormente descrito en la presente memoria forma otro aspecto de la invención.

Además, la invención proporciona el uso en empaquetado de una película como la anteriormente descrita en la presente memoria.

Desde otro aspecto adicional, la invención proporciona un artículo, preferiblemente un artículo de empaquetado, tal como un saco o una bolsa, que comprende una película como la anteriormente descrita en la presente memoria.

En una realización preferible de la invención, la película multicapa orientada uniaxialmente en la MD tiene un equilibrio de propiedades ventajoso entre la resistencia al impacto y la resistencia al desgarro (en la MD) a espesores de película disminuidos. La película de esta realización es muy adecuada como material para envases para aplicaciones de empaquetado resistentes tanto a los materiales ligeros como a los pesados. El espesor de la película, incluyendo el espesor inicial antes de estirar, y la relación de estirado pueden seleccionarse para proporcionar la película final orientada (estirada) con un espesor final adecuado para la aplicación final deseada. La película de la invención es muy adecuada para, por ejemplo, aplicaciones de empaquetado de materiales ligeros de hasta 5 kg, por ejemplo 2-5 kg.

La expresión “la película multicapa está en forma de una película estirada que está orientada uniaxialmente en la dirección de la máquina (MD)” quiere decir que durante su fabricación la película se orienta, es decir estira, uniaxialmente hasta al menos 3 veces su longitud original en la dirección de la máquina, antes del uso de la misma en la aplicación final deseada, preferiblemente como un material de empaquetado (por ejemplo, antes de la preparación del artículo de empaquetado, tal como una bolsa o un saco). También preferiblemente, la película se orienta sólo uniaxialmente en la MD. Por tanto, la película de la invención no está preferiblemente orientada biaxialmente en la MD y en la TD, es decir en la dirección transversal.

ES 2 346 930 T3

Los términos “extruida”, o respectivamente, “coextruida” y “coextruido”, cuando se usan en la presente memoria quieren decir (co)extrusión de películas bien definidas, preferiblemente (co)extrusión de películas por soplado, sus procedimientos y productos.

5 La película multicapa de la invención tiene al menos dos capas, por ejemplo 2, 3, 4 ó 6 capas. Preferiblemente, la película multicapa tiene dos o tres capas, especialmente tres capas.

Una película multicapa particularmente preferida comprende al menos tres capas (por ejemplo 3 capas) en el siguiente orden:

10

(i) capa (A),

15

(ii) capa (B), y

(iii) capa (C).

20

La composición de polímero de la capa (A) y la composición de polímero de la capa (C) puede ser la misma o diferente. Preferiblemente, las capas (A) y (C) comprenden la misma composición de polímero, más preferiblemente las capas (A) y (C) son idénticas. Así, otra película multicapa preferida comprende al menos tres capas (por ejemplo, tres capas) en el siguiente orden:

25

(i) capa (A),

(ii) capa (B), y

30

(iii) capa (A).

35

Capas de la película

La expresión “que consiste en” usado más adelante con relación a los materiales de las capas de la película significa que excluye sólo la presencia de otros componentes poliolefínicos, preferiblemente otros polímeros. Así, dicha expresión incluye la presencia de aditivos, por ejemplo aditivos convencionales de películas, es decir cada capa puede contener independientemente aditivos convencionales de película tales como antioxidantes, agentes estabilizantes UV, agentes para eliminar ácidos, agentes nucleantes, agentes antideslizantes, agentes deslizantes, etc., así como agentes para el procesamiento de polímeros (PPA).

45

Capa (A)

Dicha capa (A) comprende un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) que se selecciona preferiblemente de

50

- un mLLDPE, o

- un znLLDPE que es multimodal con respecto a la distribución de pesos moleculares que se define después, o

- una mezcla de un mLLDPE y un znLLDPE multimodal.

55

Por consiguiente, en una primera realización (i) preferida de la invención, dicha capa (A) comprende una mezcla de un znLLDPE multimodal y un mLLDPE. El mLLDPE puede ser unimodal o multimodal con respecto a la distribución de pesos moleculares que se define más adelante. Preferiblemente, el mLLDPE consiste en un mLLDPE unimodal o en un mLLDPE multimodal. En esta realización (i) una capa (A) comprende preferiblemente 50-90% en peso de znLLDPE, más preferiblemente 70-85% en peso de znLLDPE. La capa (A) de la realización (i) comprende preferiblemente 10-50% en peso de mLLDPE, más preferiblemente 15-30% en peso de mLLDPE. La capa (A) está preferiblemente exenta de otro LLDPE.

60

La capa (A) de la realización (i) puede comprender opcionalmente uno o más componentes polímero adicionales diferentes del LLDPE, tales como un polietileno de media densidad (MDPE), un polietileno de alta densidad (HDPE), ambos producidos por polimerización a baja presión, o un polietileno de baja densidad (LDPE) producido por polimerización a alta presión, tal como un homopolímero o copolímero de LDPE, tal como un copolímero de acrilato de etileno. Dichos polímeros adicionales son bien conocidos. Si están presentes, tales polímeros adicionales están prefe-

riblemente en una cantidad de 50% en peso o menos, preferiblemente 5-50% en peso, más preferiblemente 10-30% en peso, de la capa (A). Preferiblemente, en la realización (i) la capa (A) consiste en una composición de znLLDPE multimodal y en una composición de mLLDPE.

- 5 En una segunda realización (ii) preferible de la invención, dicha capa (A) comprende una composición de mLLDPE que puede ser unimodal o multimodal con respecto a la distribución de peso moleculares que se define más adelante.

En dicha realización (ii), una capa (A) comprende preferiblemente al menos 50% en peso, más preferiblemente al menos 70% en peso de polímero mLLDPE. La capa (A) está preferiblemente exenta de otro LLDPE.

10

La capa (A) de la realización (ii) puede opcionalmente comprender uno o más componentes polímero adicionales diferentes del LLDPE, tales como un polietileno de media densidad (MDPE), un polietileno de alta densidad (HDPE), ambos producidos por polimerización a baja presión, o un polietileno de baja densidad (LDPE) producido por polimerización a alta presión, tal como un homopolímero o copolímero de LDPE, tal como un copolímero de acrilato de etileno. Dichos polímeros adicionales son bien conocidos. Si están presentes, tales polímeros adicionales están preferiblemente presentes en una cantidad de 50% en peso o menos, preferiblemente 5-50% en peso, más preferiblemente 10-30% en peso. El polímero adicional es preferiblemente un homopolímero de LDPE, abreviado en la presente memoria como LDPE.

15

20

En una realización (ii) de la invención particularmente preferida, una capa (A) comprende, más preferiblemente consiste en, mLLDPE y LDPE. En este caso, la capa (A) comprende preferiblemente 50-95% en peso de mLLDPE, más preferiblemente 70-90% en peso de mLLDPE. Correspondientemente, la capa (A) comprende preferiblemente 5-50% en peso de LDPE, más preferiblemente 10-30% en peso de LDPE.

25

En una tercera realización (iii) preferida de la invención, dicha capa (A) comprende un znLLDPE multimodal. En la realización (iii), una capa (A) comprende preferiblemente al menos 50% en peso, preferiblemente al menos 80% en peso, más preferiblemente al menos 90% en peso y en algunas realizaciones incluso 95% en peso de znLLDPE multimodal. En esta realización, la capa (A) está preferiblemente exenta de otros LLDPE. La capa (A) de la realización (iii) puede comprender uno o más componentes polímeros adicionales diferentes de LLDPE, tales como un polietileno de media densidad (MDPE), un polietileno de alta densidad (HDPE), ambos producidos por polimerización a baja presión, o un polietileno de baja densidad (LDPE) producido por polimerización a alta presión, tal como un homopolímero o copolímero de LDPE, tal como un copolímero de acrilato de etileno. Dichos polímeros adicionales son bien conocidos. Si están presentes, tales polímeros adicionales preferiblemente no contribuyen más que el 50% en peso de la capa (A), preferiblemente 20% en peso o menos, más preferiblemente 5-10% en peso.

30

35

En una realización preferida (iii), dicha capa consiste en znLLDPE multimodal.

Capa (B)

40

La capa (B) comprende preferiblemente al menos 50% en peso, preferiblemente al menos 60% en peso, más preferiblemente al menos 70% en peso de un LLDPE multimodal. En algunas realizaciones incluso se prefiere aproximadamente 80% en peso o más que un LLDPE multimodal. El LLDPE multimodal es preferiblemente una composición de znLLDPE multimodal.

45

En una realización (iv) preferible de la invención, dicha capa (B) comprende otros componentes polímero, tales como otro LLDPE que tiene la densidad de 940 kg/m³ o menos, un MDPE, HDPE o LDPE incluyendo un homopolímero de LDPE y un copolímero de LDPE, tal como un copolímero de acrilato de etileno. Dichos polímeros adicionales son bien conocidos. Si están presentes, tales polímeros adicionales están preferiblemente en una cantidad de 50% en peso o menos, preferiblemente 40% en peso, más preferiblemente tal como 10-30% en peso. En una realización (iv) preferida de la película de la invención, la capa (B) comprende una mezcla de dos o más LLDPE, preferiblemente un znLLDPE multimodal y un mLLDPE que puede ser un mLLDPE unimodal o multimodal. Tal capa (B) comprende, preferiblemente consiste en, una mezcla de al menos 50% en peso, preferiblemente 60-95% en peso, más preferiblemente 70-90% en peso de un znLLDPE multimodal y 50% en peso o menos, preferiblemente 5-40% en peso, más preferiblemente 10-30% en peso de un mLLDPE unimodal o multimodal.

50

55

En una realización (v) más preferida de la invención dicha capa (B) consiste en un polímero multimodal znLLDPE y un polímero multimodal znMDPE.

60

Capa (C)

Cuando está presente, dicha capa (C) tiene preferiblemente una composición de polímeros como se describe en relación con la capa (A) anterior. Como se mencionó antes, la composición de polímeros presente en la capa (A) y la composición de polímeros presente en la capa (C) pueden ser las mismas o diferentes en una película ABC de la invención. Preferiblemente, las capas (A) y (C) tienen la misma composición de polímeros.

65

Propiedades de los polímeros

Las composiciones de polímeros, por ejemplo para LLDPE, znLLDPE, mLLDPE, LDPE, etc., que son adecuadas para las capas (A), (B) y (C) que se definieron anteriormente se describen en general en la presente memoria y son así aplicables a cada capa de la invención.

El término “multimodal” usado para cualquier composición de polímeros de la invención, por ejemplo, para una composición de polietileno lineal de baja densidad, denominado más adelante LLDPE, quiere decir, si no se especifica otra cosa, multimodalidad con respecto a la distribución de pesos moleculares e incluye también polímeros bimodales.

Usualmente, se denomina “multimodal” a un polietileno, por ejemplo una composición de LLDPE, que comprende al menos dos fracciones de polietileno, las cuales han sido producidas en diferentes condiciones de polimerización que dan lugar a diferentes pesos moleculares (promedio en peso) y distribuciones de pesos moleculares de las fracciones. El prefijo “multi” se refiere al número de fracciones de polímero diferentes presentes en el polímero. Así, por ejemplo, un polímero multimodal incluye el denominado polímero “bimodal” que consiste en dos fracciones. La forma de la curva de distribución de pesos moleculares, es decir el aspecto de la gráfica de la fracción en peso de polímero en función de su peso molecular, de un polímero multimodal, por ejemplo LLDPE, mostrará dos o más máximos o al menos tendrá una anchura diferente en comparación con las curvas de las fracciones individuales. Por ejemplo, si se produce un polímero en un procedimiento de múltiples etapas secuenciales, que utiliza reactores acoplados en serie y que usa diferentes condiciones en cada reactor, las fracciones de polímero producidas en los diferentes reactores tendrán cada una su propia distribución de pesos moleculares y pesos moleculares promedio. Cuando se registra la curva de distribución de pesos moleculares de tal polímero, las curvas individuales de estas fracciones se superponen en la curva de distribución de pesos moleculares del producto polímero total resultante, dando usualmente una curva con dos o más máximos distintos.

En cualquier polímero multimodal, por ejemplo LLDPE, hay por definición un componente de menor peso molecular (LMW) y un componente de mayor peso molecular (HMW). El componente de LMW tiene un menor peso molecular que el componente de mayor peso molecular. Preferiblemente, en un polímero multimodal, por ejemplo LLDPE, de uso en esta invención al menos uno de los componentes de LMW y de HMW es un copolímero de etileno. Más preferiblemente, al menos el componente de HMW es un copolímero de etileno. Más preferiblemente, también el componente de menor peso molecular (LMW) puede ser un copolímero de etileno. Alternativamente, si uno de los componentes es un homopolímero, entonces el componente de LMW es preferiblemente el homopolímero.

Alternativamente, el LLDPE multimodal puede comprender otros componentes polímero, por ejemplo hasta 10% en peso de un prepolímero de polietileno bien conocido (obtenible en una etapa de prepolimerización como es bien conocido en la técnica). En el caso de tal prepolímero, el componente prepolímero está compuesto por uno de los componentes de LMW y HMW, preferiblemente el componente de LMW, como se definió anteriormente.

La expresión “copolímero de etileno” se usa de nuevo en este contexto para abarcar polímeros que comprenden unidades repetidas que se derivan de etileno y al menos otro monómero tipo alfa olefina de C_{3-12} . Los copolímeros preferidos son binarios y comprenden un único comonómero o son terpolímeros y comprenden dos o tres comonómeros. En cualquier componente copolímero de HMW, al menos 0,25% en moles, preferiblemente al menos 0,5% en moles, por ejemplo al menos 1% en moles, tal como hasta 10% en moles, de unidades repetidas se derivan del comonómero. Preferiblemente, el etileno forma la mayoría del componente de HMW.

La composición preferida de LLDPE se define además más adelante. Los intervalos dados preferibles de propiedades son aplicables a composiciones de LLDPE en general, y en la presente memoria se aplican particularmente a un LLDPE multimodal y unimodal, particularmente a un znLLDPE multimodal y a un mLLDPE uni o multimodal, a menor que más adelante se especifique lo contrario.

Por consiguiente, la composición de LLDPE puede tener una densidad de no más que 940 kg/m^3 , por ejemplo $905\text{-}940 \text{ kg/m}^3$. Para un znLLDPE en particular, la densidad es preferiblemente mayor que 915 kg/m^3 . En algunas aplicaciones finales, el znLLDPE multimodal tiene preferiblemente una densidad de $915 \text{ a } 935 \text{ kg/m}^3$.

El índice de fluidez de la masa fundida, MFR_2 del LLDPE está preferiblemente en el intervalo de 0,01 a 20 g/10 min, por ejemplo 0,05 a 10 g/10 min, preferiblemente 0,1 a 6,0 g/10 min. Para el znLLDPE multimodal en particular, el MFR_2 está preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 5 g/10 min.

El MFR_{21} del LLDPE, preferiblemente un znLLDPE multimodal, puede estar en el intervalo de 5 a 500, preferiblemente 10 a 200 g/10 min. El M_w del LLDPE, preferiblemente un znLLDPE multimodal, puede estar en el intervalo de 100.000 a 300.000, preferiblemente 150.000 a 270.000. La relación M_w/M_n del LLDPE puede estar en el intervalo de 10 a 30, preferiblemente la relación M_w/M_n de un znLLDPE multimodal es 10 a 25.

El LLDPE, preferiblemente un znLLDPE multimodal, puede estar formado de etileno junto con al menos un comonómero tipo alfa-olefina de C_{3-12} , por ejemplo 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno. Preferiblemente, el LLDPE, preferiblemente un znLLDPE multimodal, es un copolímero binario, es decir el polímero contiene etileno y un comonómero,

ES 2 346 930 T3

o un terpolímero, es decir el polímero contiene etileno y dos o tres comonómeros. Preferiblemente, el LLDPE, preferiblemente un znLLDPE multimodal, comprende un copolímero de etileno y hexeno, un copolímero de etileno y octeno o un copolímero de etileno y buteno. La cantidad de comonómero presente en el LLDPE, preferiblemente un znLLDPE multimodal, es preferiblemente 0,5 a 12% en moles, por ejemplo de 2 a 10% en moles relativa a etileno, especialmente 4 a 8% en moles. Alternativamente, el contenido de comonómero presente en el LLDPE, preferiblemente un znLLDPE multimodal, puede ser 1,5 a 10% en peso, especialmente 2 a 8% en peso relativo a etileno.

Como se especificó antes, un LLDPE multimodal comprende al menos un componente de LMW y un componente de HMW.

El componente de LLDPE de LMW tiene preferiblemente un MFR_2 de al menos 50, preferiblemente 50 a 3000 g/10 min, más preferiblemente al menos 100 g/10 min. En el caso de znLLDPE, el intervalo preferido de MFR_2 del componente de LMW es por ejemplo 110 a 500 g/10 min. El peso molecular del componente de bajo peso molecular variará preferiblemente de 20.000 a 50.000, por ejemplo de 25.000 a 40.000.

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

El componente de menor peso molecular tiene preferiblemente de 30 a 70% en peso, por ejemplo de 40 a 60% en peso, del LLDPE multimodal con el componente de mayor peso molecular formando de 70 a 30% en peso, por ejemplo de 40 a 60% en peso.

El componente de mayor peso molecular tiene un menor MFR_2 y una menor densidad que el componente de menor peso molecular.

El componente de mayor peso molecular tiene preferiblemente un MFR_2 menor que 1 g/10 min, preferiblemente menor que 0,5 g/10 min, especialmente menor que 0,2 g/10 min, y una densidad menor que de 915 kg/m³, por ejemplo menor que 910 kg/m³, preferiblemente menor que 905 kg/m³. El Mw del componente de mayor peso molecular puede variar de 100.000 a 1.000.000, preferiblemente de 250.000 a 500.000.

Cuando se usa en la presente memoria, el polímero mLLDPE es un copolímero de etileno que tiene una densidad de 940 kg/m³ o menos. Los mLLDPEs preferidos puede tener una densidad de 905-940 kg/m³, más preferiblemente 910 a 937 kg/m³, por ejemplo 935 kg/m³ o inferior. En una realización preferible son muy factibles incluso densidades de 925 kg/m³ o inferiores.

El mLLDPE se forma a partir de etileno junto con al menos un comonómero tipo alfa-olefina de C₃₋₂₀, preferiblemente un comonómero tipo alfa-olefina de C₃₋₁₂, por ejemplo 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno. Preferiblemente, el mLLDPE es un copolímero binario, es decir el polímero contiene etileno y un comonómero, o un terpolímero, es decir el polímero contiene etileno y dos o tres comonómeros, preferiblemente dos comonómeros. Preferiblemente, el mLLDPE comprende un copolímero de etileno y hexeno, un copolímero de etileno y octeno, un copolímero de etileno y buteno o un terpolímero de etileno con comonómeros de 1-buteno y 1-hexeno. La cantidad de comonómero presente en el mLLDPE es preferiblemente 0,5 a 12% en moles, por ejemplo de 2 a 10% en moles, especialmente 4 a 8% en moles. Alternativamente, el contenido de comonómero presente en el mLLDPE puede ser 1,5 a 10% en peso, especialmente 2 a 8% en peso.

El MFR_2 de los mLLDPEs es preferiblemente 0,01 ó más, preferiblemente 0,1 a 20 g/10 min, por ejemplo 0,2 a 10, preferiblemente 0,5 a 6,0, por ejemplo 0,7 a 4,0 g/10 min. Dependiendo del uso final también puede ser preferido un bajo MFR_2 como 2,5 g/10 min o inferior.

El mLLDPE tiene preferiblemente un peso molecular promedio en peso (Mw) de 100.000-250.000, por ejemplo de 110.000-160.000.

El mLLDPE puede ser unimodal o multimodal, ambos son preferibles. Por unimodal se quiere decir que el perfil de pesos moleculares del polímero comprende un único pico y se produce mediante un reactor y un catalizador.

Los polímeros mLLDPE unimodales poseen preferiblemente una distribución de pesos moleculares estrecha. El índice Mw/Mn es preferiblemente 2 a 10, por ejemplo 2,2 a 4.

El mLLDPE multimodal comprende al menos un componente de LMW y un componente de HMW y las propiedades que se definieron anteriormente en relación con el LLDPE y el znLLDPE multimodal. Para el mLLDPE, los intervalos preferidos de MFR_2 del componente de LMW pueden ser tanto por ejemplo 50 a 500 g/10 min como 100 a 400 g/10 min.

Tanto el componente de LMW como el de HMW del mLLDPE multimodal son preferiblemente copolímeros de etileno como se definieron anteriormente. En una realización preferida el mLLDPE, preferiblemente el mLLDPE multimodal, es un terpolímero, preferiblemente un terpolímero de 1-buteno y 1-hexeno.

ES 2 346 930 T3

La distribución de pesos moleculares, Mw/Mn, de un mLLDPE multimodal puede ser, por ejemplo, inferior a 30, preferiblemente entre 3-10.

El LDPE, preferiblemente un homopolímero de LDPE, que puede estar presente en una capa (A) tiene preferiblemente un MFR₂ en el intervalo de 0,1 a 20 g/10 min, más preferiblemente 0,3-10 g/10 min, aún más preferiblemente 0,5-5 g/10 min. La densidad del LDPE es preferiblemente 905-940 kg/m³, más preferiblemente 910 a 937 kg/m³, por ejemplo 915 a 935 kg/m³ (ISO 1183). La temperatura de reblandecimiento Vicat del LDPE presente en la capa (A) es preferiblemente 60-200°C, más preferiblemente 80-150°C, por ejemplo aproximadamente 90-110°C. La T_m (temperatura de fusión) del LDPE presente en la capa (A) es preferiblemente 70-180°C, más preferiblemente 90-140°C, por ejemplo aproximadamente 110-120°C.

El HDPE que puede estar presente en la película de la invención tiene una densidad de 950 a 980 Kg/m³. El MDPE que puede estar presente en la película de la invención tiene una densidad de 941-949 Kg/m³.

Preparación del polímero

Las composiciones de polímeros, por ejemplo LLDPE, tales como znLLDPE y mLLDPE, LDPE, copolímeros de acrilato de etileno, etc., adecuadas como materiales para las capas de las películas de la invención pueden ser cualquiera de las composiciones de polímeros convencionales, por ejemplo comercialmente disponibles. Alternativamente, las composiciones de polímeros adecuadas pueden producirse de una manera conocida según o análogamente a los procedimientos de polimerización convencionales descritos en la bibliografía de la química de polímeros.

El polietileno unimodal, por ejemplo LLDPE, se prepara preferiblemente usando una polimerización de una única etapa, por ejemplo polimerización en suspensión o en fase gaseosa, preferiblemente una polimerización en suspensión en un depósito de suspensión o, más preferiblemente, en un reactor de circuito cerrado de una manera bien conocida en la técnica. Como ejemplo, un LLDPE unimodal puede por ejemplo producirse en un procedimiento de polimerización de una única etapa en circuito cerrado según los principios dados más adelante para la polimerización de la fracción de bajo peso molecular en un reactor de circuito cerrado de un procedimiento de múltiples etapas, naturalmente con la excepción de que las condiciones de proceso (por ejemplo, alimentación de hidrógeno y de comonómeros) se ajusten para dar las propiedades del polímero unimodal final.

Los polímeros multimodales (por ejemplo, bimodales) pueden fabricarse por mezclado mecánico de dos o más componentes polímeros preparados separadamente o, preferiblemente, por mezclado *in situ* en un procedimiento de polimerización de múltiples etapas durante el procedimiento de preparación de los componentes polímeros. Ambos mezclados, mecánico e *in situ*, son bien conocidos en el campo.

Por consiguiente, los polímeros multimodales preferidos, por ejemplo polímeros de LLDPE, se preparan mezclando *in situ* en una polimerización de múltiples etapas, es decir dos o más etapas, o mediante el uso de dos o más catalizadores de polimerización diferentes, que incluyen catalizadores de doble o múltiples sitios, en una polimerización en una etapa.

Preferiblemente, el polímero multimodal, por ejemplo LLDPE, se produce en al menos dos etapas de polimerización usando el mismo catalizador, por ejemplo un catalizador de un único sitio o de Ziegler-Natta. Así, por ejemplo pueden emplearse dos reactores para suspensiones o dos reactores de fase gaseosa, o cualquiera de sus combinaciones, en cualquier orden. Sin embargo, preferiblemente, el polímero multimodal, por ejemplo LLDPE, se fabrica usando una polimerización en suspensión en un reactor de circuito cerrado seguido de una polimerización en fase gaseosa en un reactor de fase gaseosa.

Borealis comercializa un sistema de reactores de circuito cerrado - fase gaseosa como un sistema de reactores BORSTAR. Cualquier polímero multimodal, por ejemplo LLDPE, presente en capas es así preferiblemente formado en un procedimiento de dos etapas que comprende una primera polimerización en suspensión en circuito cerrado seguida por una polimerización en fase gaseosa.

Las condiciones usadas en tal procedimiento son bien conocidas. Para reactores para suspensiones, la temperatura de reacción estará en general en el intervalo de 60 a 110°C (por ejemplo, 85-110°C), la presión del reactor estará en general en el intervalo de 5 a 80 bar (por ejemplo, 50-65 bar) y el tiempo de residencia estará en general en el intervalo de 0,3 a 5 horas (por ejemplo, 0,5 a 2 horas). En general, el diluyente usado será un hidrocarburo alifático que tenga un punto de ebullición en el intervalo de -70 a + 100°C. En tales reactores, la polimerización puede efectuarse, si se desea, en condiciones supercríticas. La polimerización en suspensión también puede llevarse a cabo en masa en la que el medio de reacción está formado por el monómero que se está polimerizando.

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

ES 2 346 930 T3

Preferiblemente, la fracción de polímero de menor peso molecular se produce en un reactor de circuito cerrado operando continuamente en el que el etileno se polimeriza en presencia de un catalizador de polimerización como se especificó anteriormente y un agente de transferencia de cadena tal como hidrógeno. El diluyente es típicamente un hidrocarburo alifático inerte, preferiblemente isobutano o propano.

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

Cuando el componente de mayor peso molecular se fabrica en un segundo reactor en una polimerización de múltiples etapas no es posible medir sus propiedades directamente. Sin embargo, un experto es capaz de determinar la densidad, MFR_2 , etc., del componente de mayor peso molecular usando las ecuaciones de Kim McAuley. Así, tanto la densidad como el MFR_2 pueden encontrarse usando K.K. McAuley and J.F. McGregor: On-line Inference of Polymer Properties in an Industrial Polyethylene Reactor, AIChE Journal, Junio 1991, Vol. 37, n° 6, páginas 825-835.

La densidad se calcula a partir de la ecuación 37 de McAuley, en la que son conocidas la densidad final y la densidad después del primer reactor.

El MFR_2 se calcula a partir de la ecuación 25 de McAuley, en la que son conocidos el MFR_2 final y se calcula el MFR_2 después del primer reactor. El uso de estas ecuaciones para calcular las propiedades de los polímeros en polímeros multimodales es de uso corriente.

El polímero multimodal, por ejemplo LLDPE, puede fabricarse usando cualquier catalizador convencional, tal como cromo, catalizadores de un único sitio, incluyendo metalocenos y no metalocenos como es bien conocido en el campo, o catalizadores de Ziegler-Natta como también es conocido en la técnica. Los preferidos son cualquier catalizador convencional de Ziegler-Natta y de un único sitio y la selección de un catalizador individual usado para fabricar znLLDPE o mLLDPE, respectivamente, no es crítica.

En el caso de mLLDPE, preferiblemente se usa la catálisis con metalocenos. La preparación del catalizador de metaloceno puede llevarse a cabo según o análogamente a los métodos conocidos por la bibliografía y está dentro de las destrezas de un experto en el campo. Así, para la preparación véase por ejemplo los documentos EP-A-129368, WO-A-9856831, WO-A0034341, EP-A-260130, WO-A-9728170, WO-A-9846616, WO-A-9849208, WO-A-9912981, WO-A-9919335, WO-A-9856831, WO-A-00/34341, EP-A-423101 y EP-A-537130. El documento WO2005/002744 describe un catalizador preferible y el procedimiento para preparar el componente de mLLDPE.

En el caso de znLLDPE, la composición de polímeros de polietileno se fabrica usando catálisis de Ziegler-Natta. Los catalizadores preferidos de Ziegler-Natta comprenden un componente tipo metal de transición y un activante. El componente tipo metal de transición comprende como metal activo un metal del grupo 4 ó 5 del sistema periódico (IUPAC). Además, puede contener otros metales o elementos, como elementos de los grupos 2, 13 y 17. Preferiblemente, el componente tipo metal de transición es un sólido. Más preferiblemente, ha sido soportado sobre un material soporte, tal como un haluro de magnesio o un soporte tipo óxido inorgánico. Ejemplos de tales catalizadores se dan, entre otros, en los documentos WO 95/35323, WO 01/55230, WO 2004/000933, EP 810235 y WO 99/51646.

En una realización muy preferible de la invención, la composición de polietileno se produce usando un catalizador ZN descrito en el documento WO 2004/000933 ó en el documento EP 688794.

Pueden usarse cocatalizadores, soportes/vehículos, donantes de electrones, etc., convencionales.

Una composición de LDPE, por ejemplo un homopolímero de LDPE o un copolímero de LDPE, puede prepararse según cualquier procedimiento convencional de polimerización a alta presión (HP) en un reactor tubular o en un reactor autoclave usando formación de radicales libres. Tales procedimientos HP son muy bien conocidos en el campo de la química de polímeros y se describen en la bibliografía. Detalles adicionales sobre la polimerización radicalica a presión elevada se dan, por ejemplo, en el documento WO 93/08222.

El MDPE y HDPE pueden prepararse usando el procedimiento anteriormente descrito en la presente memoria para el LLDPE, pero ajustando las condiciones del procedimiento de manera conocida para un experto en la materia para proporcionar la densidad del MDPE y HDPE.

Las capas (A), (B) y, si está presente, (C) pueden contener cada una independientemente aditivos convencionales tales como antioxidantes, estabilizante UV, mezclas maestras de colorantes, agentes para eliminar ácidos, agentes nucleantes, agentes antideslizamiento, agentes deslizantes, etc., así como agentes para el procesado de polímeros (PPA). Como es bien conocido, éstos pueden añadirse a la composición de polímeros, por ejemplo, durante el procedimiento de preparación del polímero o durante el procedimiento de preparación de la película.

Como es conocido en la técnica, las películas de la invención pueden incorporar una o más capas con acción barrera. Por ejemplo, para ciertas aplicaciones puede ser necesario incorporar una capa barrera, es decir, una capa que es impermeable al oxígeno, en la estructura de la película. Esto puede conseguirse usando técnicas convencionales de estratificación o por coextrusión.

Preparación de películas

Para la formación de películas usando mezclas de polímeros, como es bien conocido en la técnica, los diferentes componentes polímeros (por ejemplo, dentro de las capas (A), (B) y (C) opcional) se mezclan íntimamente antes de la extrusión y del soplado de la película. Es especialmente preferido mezclar completamente los componentes, por ejemplo usando una extrusora de doble husillo, preferiblemente una extrusora contrarrotante, antes de la extrusión y del soplado de la película.

El procedimiento de preparación de una película multicapa de la invención orientada uniaxialmente en la MD comprende al menos las etapas de formar una estructura de película en capas y estirar la película multicapa obtenida en la dirección de la máquina con una relación de estirado de al menos 1:3.

Como primera etapa del procedimiento de preparación, la estructura en capas de la película de la invención puede prepararse mediante cualquier procedimiento convencional de formación de películas, incluyendo procedimientos de extrusión, tales como la extrusión de películas por soplado o moldeo, procedimientos de estratificación o cualquiera de sus combinaciones. Las películas AB y ABC son preferiblemente producidas por extrusión.

Particular y preferiblemente, la película multicapa de capas (A), (B) y opcionalmente (C) se forma por extrusión de películas por soplado, más preferiblemente mediante procedimientos de coextrusión de películas por soplado como se describió anteriormente. Típicamente, las composiciones que proporcionan capas (A), (B) y opcionalmente (C) se (co) extruirán por soplado a una temperatura en el intervalo de 160°C a 240°C, y se enfriarán mediante el gas de soplado (en general, aire) a una temperatura de 10 a 50°C para dar una altura de línea helada de 1 ó 2 a 8 veces el diámetro del cabezal. La relación de soplado estará en general en el intervalo de 1,2 a 6, preferiblemente 1,5 a 4.

La película multicapa obtenida, preferiblemente coextruida, se somete a una etapa de estiramiento subsiguiente, en la que la película multicapa se estira en la dirección de la máquina. El estiramiento puede llevarse a cabo mediante cualquier técnica convencional usando cualquiera de los dispositivos convencionales de estiramiento, los cuales son bien conocidos por los expertos en la técnica. Por ejemplo, la película puede coextruirse para formar en primer lugar una burbuja que a continuación se colapsa y se enfría, si es necesario, y la película tubular obtenida se estira en línea. Alternativamente, la burbuja coextruida puede colapsarse y dividirse en dos laminados de película. Las dos películas pueden entonces ser estiradas separadamente en una máquina de bobinado.

El estirado se realiza preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 70-90°C, por ejemplo a aproximadamente 80°C. Puede usarse cualquier relación de estirado convencional, por ejemplo 2 a 40%/segundo.

Preferiblemente, la película se estira sólo en la MD. El efecto del estiramiento en sólo una dirección es orientar uniaxialmente la película.

La película se estira al menos 3 veces, preferiblemente 3 a 10 veces, su longitud original en la dirección de la máquina. En la presente memoria esto se especifica como una relación de estirado de al menos 1:3, es decir "1" representa la longitud original de la película y "3" denota que ha sido estirada hasta 3 veces esa longitud original. Las películas preferidas de la invención se estiran con una relación de estirado de al menos 1:4, más preferiblemente entre 1:5 y 1:8, por ejemplo entre 1:5 y 1:7. El efecto del estiramiento es que el espesor de la película se reduce similarmente. Así, una relación de estirado de al menos 1:3 preferiblemente también significa que el espesor de la película es al menos tres veces menor que el espesor original.

Las técnicas de extrusión y de soplado son bien conocidas en la técnica, por ejemplo en el documento de patente EP-A-299750.

Las etapas del procedimiento de preparación de la película de la invención son conocidas y pueden llevarse a cabo en una línea de producción de películas de una manera conocida en la técnica. Tales líneas de producción de películas están comercialmente disponibles.

Las películas finales orientada uniaxialmente en la MD pueden procesarse adicionalmente, por ejemplo estratificarse sobre un sustrato. Sin embargo, preferiblemente, las películas se usan en aplicaciones de películas no estratificadas.

Las películas obtenidas mediante los procedimientos de la invención pueden usarse para preparar aplicaciones para empaquetado, tales como sacos y bolsas, de una manera conocida. Alternativamente, la película puede procesarse adicionalmente en películas tubulares que se usan directamente en máquinas convencionales verticales u horizontales de formación-llenado-sellado también conocidas en la técnica o se fabrican en películas tubulares mediante máquinas convencionales para fabricar tubos y seguidamente se usan en la fabricación de envases. Esto puede llevarse a cabo en línea durante la producción de las películas o fuera de la línea mediante técnicas convencionales. A continuación, la película tubular puede alimentarse a una máquina de conformado, llenado y sellado (FFS) para usar en empaquetado.

Otra ventaja de la película de la invención es la buena procesabilidad de los materiales polímeros. La combinación de LLDPE de la invención permite, por ejemplo, altas tasas de producción y espesores de película disminuidos.

ES 2 346 930 T3

Propiedades de las películas

En películas que comprenden una capa (A) y una capa (B), cada capa forma preferiblemente 30 a 70%, más preferiblemente 40 a 60%, por ejemplo aproximadamente 50% del espesor de la película.

En películas que preferiblemente consisten en las capas (A), (B) y (C), la capa (A) preferiblemente forma 10 a 35% del espesor de la película, la capa (B) preferiblemente forma 30 a 80% del espesor de la película y la capa (C) preferiblemente forma 10 a 35% del espesor de la película. En tales películas, las capas (A) y, si está presente, (C) pueden ser de igual espesor. Así, la distribución (%) de espesores de la película de una capa ABC es preferiblemente 10-35%/30-80%/10-35% del espesor total de la película (100%).

Las películas de la invención tienen típicamente un espesor de partida (original) de 400 μm o menos, preferiblemente 40 a 300 μm , más preferiblemente 50 a 250 μm antes de la etapa de estiramiento.

Después del estiramiento, el espesor final de las películas de la invención orientada uniaxialmente en la MD, preferiblemente las películas con capas ABC, es típicamente 120 μm o menos, preferiblemente 10 a 100 μm , más preferiblemente 15 a 80 μm , aún más preferiblemente 20 a 50 μm , por ejemplo 25 a 40 μm .

Las películas/sacos y las bolsas de la invención exhiben una notable combinación de resistencia al impacto y resistencia al desgarro en la dirección de la máquina aunque tienen un espesor de 120 μm o menos, preferiblemente 80 μm o menos, por ejemplo aproximadamente 20-40 μm .

Las definiciones generales de las propiedades de las películas dadas en la presente memoria se determinaron usando muestras de películas de tres capas ABC uniaxialmente estiradas en la MD con un espesor original de 150 μm antes del estiramiento, un espesor final de la película de 25 μm después del estiramiento y una distribución (%) de espesores de 20/60/20 del espesor total de la película. Las muestras de películas se fabricaron según el método descrito más adelante bajo el encabezamiento "Preparación de muestras de películas", y, a menor que se especifique otra cosa, las propiedades se determinaron con los métodos descritos bajo la descripción de "Métodos de determinación".

Como se mencionó anteriormente, las películas de la presente invención exhiben una notable resistencia al impacto expresada en la presente memoria como resistencia relativa al impacto que se determina según el método descrito más adelante bajo el encabezamiento "Métodos de determinación". La resistencia relativa al impacto es preferiblemente al menos 2 g/ μm , preferiblemente al menos 3 g/ μm . El límite superior de dicha resistencia relativa al impacto no es crítico y puede ser, por ejemplo, 10 g/ μm .

Las películas de la invención también exhiben una sorprendentemente alta resistencia al desgarro en la dirección de la máquina expresada como resistencia relativa al desgarro en la dirección de la máquina que se determina según el método descrito más adelante bajo el encabezamiento "Métodos de determinación". Dicha resistencia al desgarro relativa en la MD es típicamente al menos 40 N/mm, preferiblemente al menos 60 N/mm, más preferiblemente al menos 80 N/mm. El límite superior de la resistencia relativa al desgarro no es crítico y puede ser, por ejemplo, 200 N/mm, por ejemplo 100 N/mm.

Las películas de la invención también pueden tener preferiblemente muy buenas propiedades de rigidez. La combinación de película de la invención puede proporcionar un módulo secante a una deformación bajo tracción del 1% (0,05-1,05) en la MD de 400 MPa o más, preferiblemente 500 MPa o más. El límite superior no es crítico y podría ser, por ejemplo, menor que 1300 MPa.

La resistencia a la tracción en la MD es típicamente al menos 50 MPa, preferiblemente al menos 100 MPa, más preferiblemente al menos 150 MPa. El límite superior no es crítico y podría ser, por ejemplo, 300 MPa.

La deformación en el punto de rotura en la MD es menor que 40%, preferiblemente menor que 200%, más preferiblemente menor que 100%. El límite inferior puede ser 5%.

Además que las propiedades mecánicas, las películas de la invención tienen propiedades ópticas muy buenas. Típicamente, la opacidad relativa, es decir opacidad/espesor (%/ μm), es menor que 1,6, preferiblemente menor que 1,0, más preferiblemente menor que 0,5, incluso tan baja como 0,1-0,2. En una realización de la invención, las películas en las que las capas externas comprenden mLLDPE como componente principal, tienen preferiblemente las propiedades de opacidad anteriormente dadas.

El procesado de las películas, por ejemplo en máquinas de impresión, laminación y fabricación de envases es excelente debido a las propiedades mecánicas.

Las películas de la invención, especialmente las películas ABC, pueden por lo tanto usarse también en envases flexibles. Por ejemplo, las películas orientadas se puede imprimir (por ejemplo, flexoimprimir o estratificar) sobre otros sustratos y películas (por ejemplo, películas hechas de polietileno, polipropileno, PET o poli(ácido acrílico) y las películas/estratificados resultantes convertirse en bolsas o bolas tipo pouche. Puede prepararse cualquier forma y/o tamaño de bolsa.

ES 2 346 930 T3

Realmente, las atractivas propiedades de las películas de la invención significan que tienen una amplia variedad de aplicaciones pero son de particular interés en el empaquetado, por ejemplo, en la formación de artículos de empaquetado, tales como bolsas o sacos. Las películas de la invención orientada uniaxialmente en la MD son particularmente adecuadas para artículos de empaquetado para cargas de hasta 10 kg, tales como sacos y bolsas que se pretende
5 contengan materiales de hasta 5 kg de peso, por ejemplo 2-5 kg de peso.

Ahora, la invención se describirá con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes.

10 *Métodos de determinación*

A menos que se especifique otra cosa, las muestras usadas para las medidas para definir las propiedades anteriores y posteriores de los polímeros eran muestras de polímeros preparadas de acuerdo con las normas especificadas.

15 A menos que se especifique otra cosa en una norma, las muestras de películas usadas para las medidas para definir las propiedades anteriores y posteriores de las películas se prepararon como se describe bajo el encabezamiento “Preparación de muestras de películas”.

20 La *densidad* de los materiales se mide según la norma ISO 1183:1987 (E), método D, con isopropanol-agua como líquido para el gradiente. La velocidad de enfriamiento de las placas cuando se cristalizaron las muestras fue 15°C/min. El tiempo de acondicionamiento fue 16 horas.

25 *Índice de fluidez de la Masa Fundida (MFR) o Índice de la Masa Fundida (MI)*

El índice de fluidez de la masa fundida (MFR) se determina de acuerdo a la norma ISO 1133 y se indica en g/10 min. El MFR es una indicación de la viscosidad e la, asa fundida del polímero. El MFR se determina a 190°C para PE y a 230°C para PP. La carga bajo la cual el índice de fluidez de la masa fundida se determina se indica normalmente como un subíndice, por ejemplo MFR₂ se mide bajo 2,16 kg de carga, MFR₅ se mide bajo 5 kg de carga o MFR₂, se
30 mide bajo 21,6 kg de carga.

Pesos moleculares, distribución de pesos moleculares, Mn, Mw, MWD El peso molecular promedio en peso Mw y la distribución de peso molecular (MWD = Mw/Mn, en donde Mn es el peso molecular promedio en número y Mw es el peso molecular promedio en peso) se midieron por un método basado en la norma ISO 16014-4:2003. Se usó un instrumento Waters 150CV plus equipado con un detector de índice refractario y un viscosímetro en línea con columnas 3 x HT&E styragel de Waters (estireno-divinilbenceno) y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 2,6-di terc-butyl-4-metil-fenol a 250 mg/l) como disolvente a 140°C a un caudal constante de 1ml/min. Se inyectaron por análisis 500 µl de disolución de muestra. La columna se calibró usando el calibrado universal (de acuerdo con la norma ISO 16014-2:2003) con 10 patrones de poliestireno (PS) de estrecha MWD en el intervalo de 1,05 kg/mol a 11600 kg/mol. Se usaron las constantes de Mark Houwink para el poliestireno y el polietileno (K: 19.10⁻³ dL/g y a: 0,655 para PS y K: 39.10⁻³ dL/g y a: 0,725 para PE). Todas las muestras se prepararon disolviendo 0,5-3,5 mg de polímero en 4 ml (a 140°C) de TCB estabilizado (el mismo que la fase móvil) y manteniendo 2 horas a 140°C y otras 2 h a 160°C con agitación adicional antes del muestreo en el instrumento GPC).

45 La *Tm* y la *Tcr* se midieron ambas según la norma ISO 11357-1 en un calorímetro diferencial de barrido Perkin Elmer DSC-7. Se tomaron curvas de calentamiento desde -10°C a 200°C a 10°C/min. Se mantuvo durante 10 min a 200°C. Se tomaron curvas de enfriamiento desde 200°C a -10°C a 10°C por min. Las temperaturas de fusión y de cristalización se tomaron como los picos de las endotermas y exotermas. El grado de cristalinidad se calculó por comparación con el calor de fusión de un polietileno perfectamente cristalino, es decir 290 J/g.

50 El *contenido de comonomeros (% en moles)* se determinó usando ¹³C-RMN. El espectro ¹³C-RMN se registró en un espectrómetro Bruker 400 MHz a 130°C a partir de muestra disueltas en 1,2,4-triclorobenceno/benceno-d₆ (90/10p/p). La conversión entre %p y %mol se realizó mediante cálculo.

55 La *temperatura de reblandecimiento Vicat (°C)* se determinó según la norma (A) ISO 306.

La *resistencia al impacto* se determina por caída de un dardo (g/50%). La caída del dardo se mide usando la norma ISO 7765-1, método “A”. Se deja caer un dardo con una cabeza hemiesférica de 38 mm de diámetro desde una altura de 0,66 m sobre una muestra de película amordazada sobre un agujero. Si la probeta falla, el peso del dardo es reducido y si no falla el peso es incrementado. Se ensayan al menos 20 probetas. Se calcula el peso resultante del fallo del 50% de las probetas y esto proporciona el índice de impacto (g) por caída del dardo (DDI). Se calcula entonces el DDI relativo (g/µm) dividiendo el DDI entre el espesor de la película.

65 La *Resistencia al desgarro (determinada como resistencia Elmendorf (N))*: Aplica para la medida tanto en la dirección de la máquina como en la dirección transversal. La resistencia al desgarro se mide usando el método ISO 6383/2. La fuerza requerida para propagar el desgarro a través de una muestra de película se mide usando un dispositivo tipo péndulo. El péndulo oscila bajo la gravedad por medio de un arco, rasgando a la probeta de la raja precortada. La

ES 2 346 930 T3

probeta es fijada en un lado por el péndulo y en el otro lado por una mordaza estacionaria. La resistencia al desgarro es la fuerza requerida para rasgar la probeta. La resistencia relativa al desgarro (N/mm) se calcula entonces dividiendo la resistencia al desgarro entre el espesor de la película.

- 5 *El módulo de tracción* (módulo secante, 0,05-1,05%) se mide según la norma ASTM D 882-A en muestras de películas preparadas como se describe más adelante bajo el encabezamiento “*Preparación de las muestras de películas*”. La velocidad de ensayo es 5 mm/min. La temperatura de ensayo es 23°C. La anchura de la película fue 25 mm.
- 10 *La deformación bajo tracción en el punto de ruptura y la resistencia a la tracción* se miden según la norma ISO 527-3 en muestras de película preparadas como se describe bajo el encabezamiento “*Preparación de las muestras de películas*” y en tablas con espesor de película como se da en la tabla 2. La velocidad de ensayo es 500 mm/min. La temperatura de ensayo es 23°C. La anchura de la película fue 25 mm.
- 15 La *opacidad* se mide según la norma ASTM D 1003. La opacidad relativa (%opacidad/ μm) se calcula dividiendo la opacidad en % de la muestra de película entre el espesor de la película. La muestra de película fue una muestra de película soplada preparada como se describe bajo el encabezamiento “*Preparación de las muestras de películas*”.

20 **Ejemplos**

- mLLDPE 1: Un mLLDPE unimodal que tenía un MFR₂ de 1,3 g/10 min y una densidad de 922 kg/m³.
- 25 mLLDPE 2: Un mLLDPE multimodal que tenía un MFR₂ de 1,8 g/10 min y una densidad de 915 kg/m³.
- znLLDPE 1: Un znLLDPE multimodal que tenía un MFR₂ de 0,3 g/10 min y una densidad de 946 kg/m³.
- znLLDPE 2: Un znLLDPE multimodal que tenía un MFR₂ de 0,2 g/10 min y una densidad de 923 kg/m³.
- 30 znLLDPE 3: Un znLLDPE multimodal que tenía un MFR₂ de 0,2 g/10 min y una densidad de 931 kg/m³.
- LDPE 1: Un LDPE de alta presión que tenía un MFR₂ de 0,75 g/10 min, una densidad de 927 kg/m³, una T_m de 115°C y una temperatura de reblandecimiento Vicat de 101°C (ISO 306). Este polímero está comercialmente disponible en Borealis A/S.
- 35

Preparación de polímeros

40 **Ejemplo 1**

Polimerización de mLLDPE 2

Ejemplo de preparación de catalizador

- 45 *Complejo*: El complejo de catalizador usado en el ejemplo de polimerización fue bis(n-butil ciclopentadienil) hafnio dibencilo, (n-BuCp)₂Hf(CH₂Ph)₂, soportado sobre sílice y se preparó según el “Ejemplo 2 de preparación de catalizador” del documento WO2005/002744. El complejo de partida, dicloruro de bis(n-butil ciclopentadienil) hafnio, se preparó como se describe en el “Ejemplo 1 de preparación de catalizador” de dicho documento WO2005/002744.
- 50

- Sistema catalizador activado*: Se preparó una disolución del complejo de 0,80 mL de tolueno, 38,2 mg de (n-BuCp)₂Hf(CH₂Ph)₂ y 2,80 mL de metilalumoxano al 30% en peso en tolueno (MAO, suministrado por Albermale). El tiempo de precontacto fue 60 minutos. La disolución del complejo resultante se añadió lentamente sobre 2,0 g de sílice activada (soporte comercial de sílice, XPO2485A, que tenía un tamaño medio de partícula de 20 μm , suministrador: Grace). El tiempo de contacto fue 2 h a 24°C. El catalizador se secó con purga de nitrógeno durante 3 h a 50°C. El catalizador obtenido tuvo una relación Al/Hf de 200 mol/mol; Hf 0,40% en peso.
- 55

60 *Ejemplo de polimerización*

- La polimerización se llevó a cabo en un procedimiento de polimerización piloto operado continuamente. Una etapa de prepolimerización en un reactor de circuito cerrado de 50 dm³ a una temperatura de 60°C y una presión de 63 bar en presencia del catalizador, etileno, 1-buteno como comonómero y propano como diluyente en las cantidades dadas más adelante en la tabla 1, precedió a la polimerización real en un sistema reactor de dos etapas de circuito cerrado-fase gaseosa. El producto de reacción obtenido de la etapa de prepolimerización se alimentó al reactor real de circuito cerrado que tenía un volumen de 500 dm³ y se alimentaron etileno, hidrógeno, 1-buteno como comonómero y propano como diluyente en cantidades tales que la concentración de etileno en la fase líquida del reactor de circuito cerrado fue
- 65

ES 2 346 930 T3

6,5% en moles. Las otras cantidades y relaciones de las alimentaciones se dan más adelante en la tabla 1. El reactor de circuito cerrado se hizo trabajar a una temperatura de 85°C y una presión de 60 bar. El polímero formado (componente de LMW) tuvo un índice de fluidez de la masa fundida MFR₂ de 110 g/10 min a 26 kg/h.

5 La suspensión se extrajo intermitentemente del reactor usando un tramo de sedimentación y se dirigió a un depósito de evaporación súbita operado a una temperatura de aproximadamente 50°C y una presión de aproximadamente 3 bar.

10 Desde el depósito de evaporación súbita se transfirió el polvo, que contenía una pequeña cantidad de hidrocarburos residuales, al interior de un reactor de fase gaseosa que se hizo trabajar a una temperatura de 80°C y una presión de 20 bar. En el reactor de fase gaseosa también se introdujo etileno adicional, nitrógeno como gas inerte así como 1-buteno y 1-hexeno como comonómeros en cantidades tales que la concentración de etileno en el gas circulante fue 50% en moles. La relación de hidrógeno a etileno, la relación de comonómeros a etileno y el caudal de producción de polímero se dan más adelante en la tabla 1. El caudal de producción fue 28 kg/h.

15 La división de la producción entre los reactores de circuito cerrado y de fase gaseosa fue así 50/50% en peso.

20 El polímero recogido del reactor de fase gaseosa se estabilizó añadiendo al polvo 1500 ppm de Irganox B215. El polímero estabilizado se extruyó a continuación y se peletizó en atmósfera de nitrógeno con una extrusora CIM90P, fabricada por Japan Steel Works. La temperatura de fusión fue 214°C, la producción 221 kg/h y el aporte específico de energía (SEI) fue 260 kWh/kg.

25 TABLA 1

Condiciones de polimerización y propiedades de producto de los productos obtenidos en el ejemplo 1

Condiciones de polimerización	Unidad	mLLDPE del ej. 1
Prepolimerización		
Temperatura	°C	60
Presión	Bar	63
Alimentación del catalizador	g/h	33
Alimentación de C2	Kg/h	1,5
Alimentación de C4	g/h	58
Reactor de circuito cerrado		
Concentración de C2	% en moles	6,5

ES 2 346 930 T3

	Relación H2/C2	mol/kmol	0,56
	Relación C4/C2	mol/kmol	107
5	Relación C6/C2	mol/kmol	-
	MFR ₂	g/10 min	110
10	Densidad	Kg/m ³	938
	Caudal de producción	Kg/h	26
15			
	Reactor de fase gaseosa		
20	Concentración de C2	% en moles	50
	Relación H2/C2	mol/kmol	0,44
25	Relación C4/C2	mol/kmol	15
	Relación C6/C2 (1-hexeno)	mol/kmol	19
30	Caudal de producción	Kg/h	28
	MFR ₂	g/10 min	1,9
35	Densidad	Kg/m ³	914
40	Producto final		
	División de la producción entre reactor de circuito cerrado y de fase gaseosa	% en peso	50/50
45	Irganox B215	ppm	1500
	Productividad de CIM90P	Kg/h	221
50	Temp. De fusión en la extrusora CIM90P	°C	214
	SEI (aporte específico de energía) a CIM90P	kWh/kg	260
55			
	Propiedades del pelet		
60	Densidad del polímero final peletizado	Kg/m ³	915
	MFR ₂ del polímero final peletizado	g/10 min	1,8
65			

ES 2 346 930 T3

Ejemplo 2

mLLDPE 1

- 5 Se produjo un copolímero unimodal de etileno y hexeno usando bis(n-butil ciclopentadienil)hafnio dibencilo como catalizador en un reactor de circuito cerrado para suspensiones en las condiciones de polimerización dadas más adelante. Para la preparación del sistema catalizador véase el ejemplo 1 anterior.

10 Condiciones de polimerización:

Presión:	42 bar
15 Cantidad de C2 en el gas evaporado súbitamente:	5% en peso
Relación C6/C2 en el gas evaporado súbitamente:	130 mol/kmol
20 Temperatura:	86°C
Tiempo de residencia:	40 a 60 minutos

- 25 Después de recoger el polímero, se mezcló con aditivos convencionales (agente estabilizante y compuesto auxiliar para el procesado del polímero) y se extruyó en pelets en una extrusora de dos husillos contrarrotantes JSW CIM90P. El polímero mLLDPE unimodal obtenido (polímero 3) tuvo una densidad de 922 kg/m³ y un MFR₂ de 1,3 g/10 min.

30 Ejemplos 3-5

Ejemplo 3: *znLLDPE 1*

- 35 Se preparó un polímero znLLDPE multimodal en un sistema reactor de múltiples etapas a escala piloto que contenía un reactor de circuito cerrado y un reactor de fase gaseosa. Una etapa de prepolimerización precedió a la etapa real de polimerización. La etapa de prepolimerización se llevó a cabo en suspensión en un reactor de circuito cerrado de 50 dm³ a aproximadamente 80°C y una presión de aproximadamente 65 bar usando el catalizador de polimerización preparado según el ejemplo 1 del documento WO 2004/000902 y trietilaluminio como cocatalizador. La relación molar de aluminio del cocatalizador a titanio del catalizador fue aproximadamente 20. Se alimentó etileno en una relación de (200 g de C2)/(1g/catalizador). Como diluyente se usó propano y se alimentó hidrógeno en una cantidad para ajustar el MFR₂ del prepolímero a aproximadamente 10 g/10 min. La suspensión obtenida junto con el catalizador prepolimerizado y el cocatalizador de trietilaluminio se transfirieron a la etapa de polimerización real, es decir, se introdujeron en un reactor de circuito cerrado de 500 dm³, en el que también se introdujo una alimentación continua de propano, etileno e hidrógeno. La relación H₂/C₂ en la mezcla de reacción fue 395 mol/kmol. El reactor de circuito cerrado se hizo trabajar a una temperatura de 95°C y una presión de 60 bar. Las condiciones de proceso se ajustaron como se muestra en la tabla 2 para formar un polímero que tenía un MFR₂ de 400 g/10 min y una densidad de aproximadamente 972 kg/m³ a un caudal de producción de aproximadamente 30 kg/h.

- 50 A continuación, la suspensión se transfirió a un reactor de fase gaseosa y lecho fluido, en el que también se añadieron etileno adicional, comonomero 1-buteno e hidrógeno junto con nitrógeno como gas inerte para producir el componente de HMW en presencia del componente de LMW. La relación H₂/C₂ en el gas reciclado fue 48 mol/kmol y la relación C₄/C₂ fue 70 mol/kmol. El reactor de fase gaseosa se hizo trabajar a una temperatura de 80°C y una presión de 20 bar. El caudal de producción del polímero fue aproximadamente 75 kg/h. La división (% en peso) circuito cerrado/fase gaseosa fue 43/57. El polímero obtenido del reactor de fase gaseosa tuvo un MFR₂ de 0,25 g/10 min y una densidad de aproximadamente 945 kg/m³.

- 60 El polvo del reactor se estabilizó a continuación con aditivos convencionales y se peletizó de una manera conocida usando una extrusora de dos husillos contrarrotantes fabricada por Japan Steel Works. Las propiedades de producto de los polímeros finales peletizados se dan más adelante en la tabla 2.

- Ejemplo 4: *znLLDPE 2*, Ejemplo 5: *znLLDPE 3*, se prepararon según el método descrito para znLLDPE 1, excepto que las condiciones de reacción se ajustaron de una manera conocida para dar polímeros con las propiedades deseadas. Las condiciones de polimerización y las propiedades de los polímeros se dan más adelante en la tabla 2. En el caso de znLLDPE 2 se añadió un comonomero, 1-buteno, al reactor de circuito cerrado en cantidades que se dan en la tabla 2 para producir el copolímero de etileno de LMW.

ES 2 346 930 T3

TABLA 2

Condiciones de polimerización y propiedades de producto de los productos obtenidos de los ejemplos 3-5

5	Polímero	znLLDPE 1 del ej. 3	znLLDPE 2 del ej. 4	znLLDPE 3 del ej. 5
10	Concentración de etileno en el reactor de circuito cerrado, % en moles	6,7	6,7	6,8
15	Relación de hidrógeno a etileno en el reactor de circuito cerrado, mol/kmol	395	240	350
20	Relación en moles de 1-buteno a etileno en el reactor de circuito cerrado, mol/kmol	-	570	-
25	Caudal de producción de polímero en el reactor de circuito cerrado, kg/h	30	30	30
30	MFR ₂ del polímero producido en el reactor de circuito cerrado, g/10 min	400	300	300
35	Densidad del polímero producido en el reactor de circuito cerrado, kg/m ³	972	951	972
40	Concentración de etileno en el reactor de fase gaseosa, % en moles	19	19	22
45	Relación de hidrógeno a etileno en el reactor de fase gaseosa, mol/kmol	48	7	8
50	Relación en moles de 1-buteno a etileno en el reactor de fase gaseosa, mol/kmol	70	460	450
55	Producción de polímero en el reactor de fase gaseosa, kg/h	75	75	75
60	División, reactor de fase gaseosa/ reactor de circuito cerrado	43/57	41/59	41/59
65				

ES 2 346 930 T3

MFR ₂ del polímero final peletizado, g/10 min	0,3	0,2	0,2
Densidad del polímero final peletizado, kg/m ³	946	923	931

Preparación de las muestras de películas

Se coextruyeron películas que tenían una estructura ABC en una línea de coextrusión de 3 capas Windmüller&Hölscher Varex con un diámetro de cabezal de 200 mm, a una relación de soplado (BUR) de 1:3, altura de la línea helada de 600 mm y abertura del cabezal de 1,2 mm. La regulación de temperatura en las tres extrusoras fueron A = 210°C/B = 210°C/C = 210°C, y la regulación de temperatura en el cabezal de la extrusora fue 200°C. Las películas formadas tienen los espesores que se muestran en la tabla 3 y la composición de cada una de las películas también se presenta en la tabla 3.

El estiramiento se llevó a cabo usando una máquina de estiramiento monodireccional fabricada por Hosokawa Alpine AG en Augsburg/Alemania. La película obtenida de la extrusión de películas por soplado fue arrastrada por la máquina de orientación y entonces se estiró entre dos series de rodillos de apriete en las que el segundo par se mueve a mayor velocidad que el primer par dando lugar a la relación de estirado deseada. El estiramiento se lleva a cabo con las relaciones de estirado presentadas en la tabla 3. Después de salir de la máquina de estiramiento, la película se alimenta en una bobinadora convencional de películas en la que la película se escinde a su anchura deseada y se bobina para formar rollos.

Las muestras de películas ABC para las determinaciones de las propiedades generales de las películas que se definieron en la descripción se prepararon como se describió anteriormente y tuvieron un espesor original de película de 150 µm antes del estiramiento, una relación de estirado de 1:6, un espesor final de la película de 25 µm después del estiramiento y una distribución de espesores (%) de 20/60/20 del espesor total de la película.

Las propiedades mecánicas de la película en capas resultante se suman en la tabla 4.

(Tabla pasa a página siguiente)

Tabla 3

Composición							Relación de estirado	Espesor final de la película (µm)
	Capa (A)	Capa (B)	Capa (C)	Distribución de espesores de las capas (%)	Espesor inicial de la película (µm)			
1	mLLDPE 1 85% LDPE 1 15%	znLLDPE 3 80% mLLDPE 1 20%	Misma que la capa (A)	15/70/15	150		1:6	25
2	mLLDPE 2 20% znLLDPE 2 80%	znLLDPE 3 70% znLLDPE 1 20%	znLLDPE 2 100%	25/50/25	200		1:5,7	35
3*	mLLDPE 1 80% LDPE 1 20%	znLLDPE 3 80% mLLDPE 1 20%	Misma que la capa (A)	20/60/20	42		No estirada	42
4*		LDPE 1 100%			40		No estirada	40

La película 3* fue una película no estirada de referencia y la película 4* fue un ejemplo comparativo que representaba una película de LDPE típica de la técnica anterior usada para aplicaciones de empaquetado de cargas de hasta 5 kg.

ES 2 346 930 T3

Se determinaron las propiedades mecánicas de cada una de las películas estiradas y los resultados se suman en la tabla 4:

	Película 1	Película 2	Película 3*	Película 4*
Espeor (μm)	25	35	42	40
Impacto por caída de dardo (g)	90	130	220	120
DDI relativo ($\text{g}/\mu\text{m}$)	3,6	3,7	5,2	3,0
Resistencia al desgarro en la MD (N)	2,7	2,9	1,8	4,0
Resistencia relativa al desgarro en la MD (N/mm)	108,0	82,9	42,9	100
Módulo de tracción en la MD (MPa)	570	545	285	230
Resistencia a la tracción (MPa)	183	157	43	
Deformación en el punto de ruptura (%)	62	60	410	
Opacidad/espeor ($\%/ \mu\text{m}$)	0,18		0,19	0,25

* Ejemplos comparativos

Los resultados muestran que las películas de la invención tienen una alta resistencia al impacto respecto a sus espesores así como una sorprendentemente alta resistencia al desgarro en la dirección de la máquina. La última es completamente inesperada ya que es bien conocido que un problema asociado con la orientación uniaxial es que la resistencia al desgarro en la dirección de la máquina se reduce significativamente.

REIVINDICACIONES

1. Una película multicapa orientada uniaxialmente que comprende al menos (i) una capa (A) y (ii) una capa (B),
5 en la que

dicha capa (A) comprende un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) que comprende (por ejemplo, se selecciona de):

- un LLDPE multimodal producido usando un catalizador de Ziegler Natta (znLLDPE), o
- un LLDPE producido usando un catalizador de sitio único (mLLDPE), o
- una mezcla de un mLLDPE y un znLLDPE multimodal,

dicha capa (B) comprende un LLDPE multimodal, y

dicha película multicapa está en la forma de una película estirada que está orientada uniaxialmente en la dirección de la máquina (MD) con una relación de estirado de al menos 1:3.

2. Una película según la reivindicación 1, en forma de una película estirada que está orientada uniaxialmente en la MD con una relación de estirado de 1:3 a 1:10.

3. Una película según la reivindicación 1 ó 2, que tiene un espesor menor que 120 μm .

4. Una película según cualquier reivindicación precedente, que no está estratificada.

5. Una película según cualquier reivindicación precedente, que además comprende (iii) una capa (C), preferiblemente en el siguiente orden:

(i) capa (A)

(ii) capa (B), y

(iii) capa (C).

6. Una película según la reivindicación 5, en la que dicha capa (C) comprende un LLDPE.

7. Una película según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 6, en la que dicha capa (C) es idéntica a la capa (A).

8. Una película según cualquier reivindicación precedente, en la que la capa (A) comprende un mLLDPE, preferiblemente una composición de un mLLDPE unimodal o una composición de un mLLDPE multimodal.

9. Una película según cualquier reivindicación precedente, en la que la capa (A) además comprende polietileno de baja densidad (LDPE) producido por polimerización a alta presión, preferiblemente la capa (A) consiste en un mLLDPE y LDPE.

10. Una película según cualquier reivindicación precedente, en la que la capa (A) comprende un znLLDPE multimodal y un mLLDPE, preferiblemente la capa (A) consiste en un znLLDPE multimodal y un mLLDPE.

11. Una película según cualquier reivindicación precedente, en la que la capa (B) comprende una composición de un znLLDPE multimodal.

12. Una película según cualquier reivindicación precedente, en la que la capa (B) además comprende una composición de un mLLDPE.

13. Un procedimiento para la preparación de una película multicapa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, que comprende formar una película extruyendo, preferiblemente coextruyendo,

una composición (a) que comprende un znLLDPE multimodal, un mLLDPE o una de sus mezclas como capa (A),

una composición (b) que comprende un LLDPE multimodal como capa (B); y

ES 2 346 930 T3

opcionalmente, una composición (c) que comprende un LLDPE como capa (C),

y estirar dicha película en la dirección de la máquina con una relación de estirado de al menos 1:3, preferiblemente 1:3 a 1:10.

5

14. Un procedimiento según la reivindicación 13, que comprende la extrusión de película por soplado.

15. Un artículo, que comprende una película según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, por ejemplo un saco o una bolsa.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65