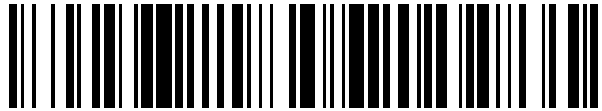


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 266 872**

51 Int. Cl.:

C08L 23/04 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

C08F 297/08 (2006.01)

C08L 23/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.07.2003 E 03771173 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **28.11.2012 EP 1532203**

54 Título: **Película retráctil**

30 Prioridad:

29.07.2002 GB 0217522

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

04.03.2013

73 Titular/es:

**BOREALIS TECHNOLOGY OY (100.0%)
P.O. BOX 330
06101 PORVOO, FI**

72 Inventor/es:

**MYHRE, OLE JAN;
SKAR, MERETE;
DAVIKNES, HANS GEORG;
BORVE, KJETIL LARSEN y
JOHANSEN, GEIR MORTEN**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 266 872 T5

DESCRIPCIÓN

Esta invención se refiere a películas retráctiles de polietileno y a procedimientos para su preparación y a sus usos como materiales de embalaje.

5 Las películas retráctiles son películas poliméricas que al aplicar calor se contraen en una o ambas direcciones. Estas se usan ampliamente como materiales de embalaje y de envoltura tanto para grandes como para pequeños productos (por ejemplo, paletas o plataformas industriales, botellas, revistas y similares), por lo general usándose las películas más gruesas para grandes artículos y las más delgadas para los artículos más pequeños.

10 En la actualidad, el material usado de forma más extendida para la producción de películas retráctiles es polietileno de baja densidad (LDPE), opcionalmente mezclado con otros polímeros para conseguir un equilibrio deseado de propiedades (por ejemplo, rigidez) y coste. Las películas retráctiles de LDPE también pueden incluir una capa de polipropileno extruída conjuntamente con el fin de reducir la incidencia de fusión de la capa de LDPE con los objetos envueltos con la película retráctil durante el tratamiento térmico para contraer la película. Estas películas retráctiles de LDPE o con alto contenido en LDPE usadas corrientemente adolecen sin embargo de diversos problemas. En particular, la película retráctil tiene una insuficiente resistencia mecánica para muchos usos finales, la aparición de formación de perforaciones durante el proceso de contracción es del todo indeseable y la fuerza de sujeción de la película retráctil es indeseablemente baja.

20 La película retráctil se produce por extrusión a través de una boquilla anular con una diferencia de presión aplicada para soplar el cilindro extruído en una película y conseguir la orientación deseada en la película, es decir, para generar una tensión en la película enfriada. El tratamiento térmico da lugar a una relajación de la tensión y, como resultado, la contracción. La mayoría de la contracción se produce mientras que la película está más caliente (por lo general de aproximadamente 120 a 130°C) durante el tratamiento térmico; no obstante, la película continúa contrayéndose a medida que se enfría. Estas contracciones se denominan como contracción en caliente y contracción en frío, respectivamente y para que un polímero funcione adecuadamente como material base para una película retráctil debe cumplir los diferentes requerimientos (en términos de resistencia en estado fundido, resistencia en frío y otras propiedades mecánicas) de los estados de contracción en caliente, contracción en frío y después de la contracción.

25 Los autores de la presente invención han encontrado que estos requerimientos se cumplen particularmente bien, en especial para películas retráctiles relativamente delgadas, por polietilenos de baja densidad lineales (LLDPE) que tienen una elevada distribución de peso molecular (MWD) y que contienen un homopolímero de etileno y un copolímero de etileno. (El término MWD se refiere a la relación (Mw/Mn) entre el peso molecular promedio ponderal (Mw) y el peso molecular promedio numérico (Mn) de un polímero).

30 Así, considerada desde un aspecto, la invención proporciona una película retráctil que comprende una película de polietileno de baja densidad con un espesor que varía de 5 a 500 μm , por ejemplo, de 20 a 120 μm , con preferencia de 30 a 110 μm , en especial de 40 a 100 μm , caracterizada porque dicho polietileno de baja densidad comprende una mezcla homopolímero-copolímero de etileno que tiene una distribución de peso molecular en el intervalo de 5 a 40, con preferencia de 10 a 35, un peso molecular promedio ponderal mayor que 100 kD, por ejemplo de 150 a 300 kD (más preferiblemente de 200 a 280 kD y, en especial mayor que 230, por ejemplo, 230 a 270 kD), y una densidad en el intervalo de 920 a 945 kg/m^3 .

40 Considerada desde otro aspecto, la invención proporciona el uso de una composición de polietileno que comprende una mezcla homopolímero-copolímero de etileno que tiene una distribución de peso molecular en el intervalo de 5 a 40, un peso molecular promedio ponderal de al menos 100 kD y una densidad en el intervalo de 920 a 945 kg/m^3 en la fabricación de una película retráctil.

45 En la película retráctil de la invención, el componente homopolímero tiene con preferencia una densidad mayor y un peso molecular promedio ponderal menor que el componente copolímero. Por lo general, la densidad del componente homopolímero estará en el intervalo de 960 a 980 kg/m^3 , mientras que la densidad del copolímero estará en el intervalo de 890 a 920 kg/m^3 . La densidad total de la mezcla homopolímero-copolímero varía con preferencia en el intervalo de 925 a 935 kg/m^3 , en especial 930 kg/m^3 .

50 La relación de componente homopolímero a copolímero en la mezcla puede variar ampliamente. No obstante, con preferencia, la relación (en peso) varía de 1:10 a 10:1 de homopolímero a copolímero, en especial de 1:5 a 5:1, por ejemplo de 1:3 a 3:1. En una realización más preferida la mezcla estará constituida por 40-60% de homopolímero a 60-40% de copolímero. Una relación especialmente preferida es un ligero exceso de homopolímero.

55 La película retráctil de la invención puede, si se desea, ser una película multicapa, por ejemplo, que incorpore una capa protectora de polipropileno como se ha citado antes, y una capa de mezcla homopolímero-copolímero. Esta capa puede también comprender otros componentes además de la mezcla homopolímero-copolímero, por ejemplo, colorantes, otros polímeros y similares. No obstante, por lo general dichos otros componentes no constituirán más de 40% en peso, más preferiblemente no más de 25% en peso y, en especial no más de 10% en peso de la capa de mezcla homopolímero-copolímero. Sin embargo, más preferiblemente, la capa de mezcla homopolímero-copolímero contiene no más de 5% en peso de cualquier otro polímero y lo ideal es que esta capa comprenda esencialmente la mezcla de homopolímero - copolímero.

60 Considerada desde otro aspecto, la invención proporciona por tanto una película retráctil que comprende una capa de polietileno termorretráctil en la que el contenido en polímero de dicha capa es al menos 95% en peso, con preferencia al menos 99% en peso, y que comprende una mezcla homopolímero-copolímero de etileno que tiene una distribución de peso molecular en el intervalo de 5 a 40 y un peso molecular promedio ponderal de al menos 100 kD (más preferiblemente de 150 a 300 kD, por ejemplo 200 a 280 kD, y en especial 230 a 270 kD).

En las películas retráctiles de la invención, el espesor de la capa de mezcla homopolímero-copolímero (es decir, el espesor de la película no retráctil) varía dependiendo de si ésta forma parte de una capa o de una estructura de varias capas. No obstante, un espesor preferido varía de 20 a 200 μm , más preferiblemente de 40 a 110 μm , en especial cuando la capa de mezcla homopolímero-copolímero forma parte de una película multicapa. Por consiguiente, las películas de la invención son particularmente adecuadas para envolver paletas o plataformas que soportan, por ejemplo, cargas de hasta 1500 kg o envolver cargas relativamente pequeñas, por ejemplo, con un peso por embalaje igual o inferior a 750 kg, más preferiblemente igual o inferior a 50 kg. Ejemplos de tales cargas incluyen revistas, libros, botellas, conjuntos de botellas (por ejemplo, con 2 a 12 en un paquete).

Las películas retráctiles de la invención tienen propiedades particularmente buenas no solo en términos de su rendimiento durante la operación de contracción de la película sino también en términos de las propiedades mecánicas de la propia película contraída. Así, la película retráctil tiene una combinación particularmente beneficiosa de fuerza de contracción en caliente muy baja y fuerza de contracción en frío muy alta. La fuerza de contracción en caliente baja sirve para reducir la formación de perforaciones durante la operación de contracción (un problema importante con las películas retráctiles convencionales) mientras que las fuerzas de contracción en frío altas proporcionan excelentes propiedades de sujeción, es decir, sirven para estabilizar el producto envuelto por contracción. Por otro lado, la película contraída tiene unas propiedades mecánicas (por ejemplo resistencia a la caída de un dardo y a la tracción) que están mejoradas con respecto a las películas retráctiles convencionales, en especial a temperaturas muy bajas. Como resultado, las películas retráctiles de la invención son especialmente adecuadas para usar en productos de embalaje que estarán expuestos a bajas temperaturas durante el transporte o almacenamiento. Se cree que las excelentes propiedades mecánicas de la película contraída se deben al menos en parte al hecho de que el polímero es una mezcla de homopolímero-copolímero y no de copolímero-copolímero. Esta combinación de propiedades relevantes para una envoltura retráctil es igualmente inesperada y muy ventajosa.

La MWD de la mezcla homopolímero-copolímero es un parámetro principal para conseguir las propiedades deseadas de la película retráctil. La MWD deseada de 5 a 40, con preferencia de 10 a 35 indica un amplio intervalo de pesos moleculares para la mezcla homopolímero-copolímero. Con preferencia, la MDW varía en el intervalo de 15 a 25. Tales valores de MWD se pueden conseguir de una diversidad de formas, considerándose todas ellas que están dentro del alcance de la invención, por ejemplo, mezclando dos o más polímeros de etileno que tienen diferentes perfiles de peso molecular, por polimerización de etileno en varias etapas (por ejemplo, dos o más etapas), generando de este modo polietilenos que tienen diferentes perfiles de peso molecular en diferentes etapas de polimerización, etc. No obstante se prefiere de forma particular que la mezcla homopolímero-copolímero se produzca por polimerización de etileno en varias etapas usando una secuencia de diferentes reactores, por ejemplo, como se describe en el documento WO 92/12182, con preferencia siendo al menos uno un reactor de bucle en suspensión y siendo otro un reactor en fase gaseosa. Se prefiere especialmente la secuencia de dos etapas de reactor de bucle y luego el reactor en fase gaseosa. Los catalizadores de polimerización usados en la polimerización de etileno pueden ser cualquier catalizador que pueda producir un polietileno con el perfil de peso molecular deseado, no obstante, se prefieren los catalizadores metalocénicos y, más especialmente de Ziegler Natta, en particular dichos catalizadores en forma heterogénea no soportada. Los catalizadores metalocénicos y de Ziegler Natta que pueden polimerizar etileno de forma apropiada son bien conocidos y se describen, por ejemplo, en los documentos WO 98/46616 y EP-A-443374.

Cuando la mezcla homopolímero-copolímero se produce como un polímero bimodal en una polimerización en dos etapas, el producto de la etapa inicial tiene preferiblemente un peso molecular bajo con una densidad de al menos 960 kg/m^3 (por ejemplo 965 a 975 kg/m^3) y una $\text{MFR}_{2,16}$ (Velocidad de flujo del fundido) (190°C) de al menos 100 g/10 minutos (por ejemplo de 110 a $3000 \text{ g/10 minutos}$) y el producto bimodal tiene una densidad de 920 - 945 kg/m^3 (con preferencia 923 a 935 kg/m^3), una $\text{MFR}_{2,16}$ (190°C) de $0,05$ a $1,2 \text{ g/10 minutos}$ (por ejemplo $0,1$ - $0,8 \text{ g/10 minutos}$), un peso molecular promedio ponderal (Mw) de 150000 a 300000 D (con preferencia 200000 a 280000 D , más preferiblemente de 230000 a 270000 D) y una MWD de 10 a 35 (con preferencia 15 a 25).

Dicha mezcla homopolímero-copolímero se puede producir de acuerdo con la técnica descrita en el documento WO 99/41310 usando un reactor de bucle en suspensión seguido por un reactor en fase gaseosa, con una densidad de 931 kg/m^3 , un peso molecular promedio ponderal (Mw) de 240000 D , una $\text{MFR}_{2,16}$ (190°C) de $0,2 \text{ g/10 minutos}$ y una MWD de 22 .

En dicho procedimiento de polimerización en dos etapas, la primera etapa es preferiblemente una homopolimerización de etileno, siendo la segunda etapa una copolimerización.

El comonómero usado en el copolímero es preferiblemente una alfa olefina C_3 - C_{12} o una mezcla de dos o más alfa olefinas C_3 - C_{12} , por ejemplo, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno y 1-deceno, siendo preferidos 1-buteno y 1-hexeno. Por ello, el término "copolímero" tal y como se usa en la presente memoria se pretende que abarque también los terpolímeros. Un terpolímero preferido para usar en la invención es un terpolímero de etileno/buteno/hexeno. La incorporación del monómero en una reacción de copolimerización es preferiblemente de 2 a 10% en moles respecto al etileno, en especial de 4 a 8% en moles.

En la etapa de homopolimerización, aunque no se añade comonómero, se apreciará que la fuente de etileno puede contener cantidades minoritarias de hidrocarburos C_{3+} que pueden copolimerizarse con etileno que pueden incorporarse de este modo en el homopolímero de etileno. Es bien comprendido en la industria que el polímero producto no se considera sin embargo un homopolímero de etileno.

Para la formación de película usando una mezcla polimérica es importante que los diferentes componentes poliméricos se mezclen íntimamente antes de la extrusión y soplado de la película puesto que en caso contrario existe un riesgo de elementos no homogéneos, por ejemplo, geles, que aparecen en la película. Así, en particular cuando la mezcla homopolímero-copolímero se produce por mezclado, se prefiere especialmente mezclar los componentes de forma concienzuda, por ejemplo, usando una extrusora de doble husillo, con preferencia una

extrusora con giro en direcciones opuestas.

Ejemplos de otros materiales poliméricos que se pueden incorporar en la capa de mezcla homopolímero-copolímero en las películas retráctiles de la invención incluyen homo- y copolímeros y copolímeros de alta presión (HP) (por ejemplo copolímeros de etileno-acrilato de butilo (EBA), metacrilato de etilo (EMA) y etileno-acetato de vinilo (EVA)). De forma típica, estos se pueden incluir hasta aproximadamente 40% en peso de la capa de mezcla homopolímero-copolímero, más generalmente hasta aproximadamente 25% en peso, por ejemplo 18 a 22% en peso.

La inclusión de polímeros tales como LDPE, EMA, EVA y EBA se puede usar para equilibrar el comportamiento de contracción de la película retráctil en la dirección de la máquina (MD) y en la dirección transversal (TD). De estos, se prefieren los copolímeros HP tales como EMA, EVA y EBA puesto que se puede mejorar la elasticidad y se puede mejorar o mantener la resistencia al impacto.

Las películas retráctiles de la invención pueden ser ventajosamente películas multicapa, por ejemplo películas estratificadas o multicapa extruídas conjuntamente. Estas películas multicapa se pueden producir por técnicas convencionales. Las capas (distintas de la capa de mezcla homopolímero-copolímero de etileno de baja densidad lineal) puede comprender, por ejemplo LDPE, LLDPE de Ziegler Natta, LLDPE metalocénico, copolímeros de etileno, polipropileno y tela no tejida. El polipropileno y las telas no tejidas externas se pueden usar para prevenir la fusión con, o el daño a, los artículos que van a ser envueltos por la película retráctil.

La película retráctil de la invención se producirá de forma típica por extensión a través de una boquilla anular, soplando en una película tubular mediante la formación de una burbuja que se colapsa entre la luz de unos cilindros después de solidificar. Seguidamente, esta película se puede ranurar, cortar o convertir (por ejemplo reforzar) según se desee. En este sentido, se pueden usar técnicas convencionales de producción de películas retráctiles. De forma típica, la capa de mezcla homopolímero-copolímero se extrusionará a través de una boquilla a una temperatura en el intervalo de 160°C a 240°C, y se enfriará por un gas de soplado (por lo general aire) a una temperatura de 10 a 50°C para proporcionar una altura de la línea de enfriamiento de 2 a 8 veces el diámetro de la boquilla. Para obtener unas propiedades equilibradas de contracción, la relación de soplado será por lo general relativamente elevada, por ejemplo en el intervalo de 2 a 5.

Naturalmente, las películas retráctiles de la invención pueden usarse para envolver o recubrir artículos, por ejemplo, libros, revistas, botellas y similares y esto constituye otro aspecto de la invención.

Por tanto, considerada desde otro aspecto, la invención proporciona un procedimiento para envolver un objeto que comprende aplicar una película retráctil alrededor de dicho objeto y contraer dicha película mediante la aplicación de calor a la misma, caracterizado porque dicha película es una película retráctil de acuerdo con la invención.

Considerada desde otro aspecto más, la invención proporciona un objeto envuelto por contracción con una película retráctil de acuerdo con la invención.

Las películas retráctiles de la invención se distinguen de las películas retráctiles de la técnica anterior en su especial combinación de propiedades mecánicas y de contracción mejoradas. Durante el proceso de formación de la película se producirá un alto grado de entrelazado de la cadena polimérica que conduce a una mayor tenacidad en la película retráctil y a una estructura altamente orientada que proporciona propiedades de contracción mejoradas. Así, las películas de la invención presentan las siguientes propiedades ventajosas: baja tensión en estado fundido (baja fuerza de contracción en caliente) que reduce la formación de perforaciones durante la contracción; alta fuerza de contracción en frío, que conduce a una mejor sujeción de los objetos embalados por la película contraída; propiedades mecánicas mejoradas para la película retráctil, permitiendo que una mayor gama de productos demandados (por ejemplo bordes puntiagudos) sean envueltos por contracción y/o permite el uso de películas más delgadas (y por ello permite reducir la cantidad de polímero de la envoltura; y una superficie mate. La superficie mate de la película proporciona una superficie de baja fricción sin bloqueos sin necesidad de usar aditivos para conseguir dichas propiedades y hace que la misma sea más fácil de manipular y de abrir durante la etapa de alimentación de la película del proceso de envoltura por contracción. Así, la película es más fácil de usar en un proceso automatizado.

Así, para una película retráctil unilamelar de 150 μm de espesor, se prefieren las siguientes propiedades:

Caída de dardo: al menos 650 g/50%

Resistencia al desgarrar: Al menos 10 N en la dirección de la máquina

Fuerza de contracción en frío: al menos 350 g, con preferencia al menos 400 tanto en la dirección de la máquina como en la dirección transversal.

Fuerza de contracción en frío: menor que 8 g tanto en la dirección de la máquina como en la dirección transversal.

Por otro lado, para todas las películas retráctiles de la invención, la contracción en la dirección transversal será con preferencia al menos 15%, por ejemplo al menos 20%.

Los valores de caída de dardo de las películas retráctiles de la invención son notables y nunca antes se habían observado dichos valores elevados de Caída de Dardo en películas retráctiles. Así, considerada desde otro aspecto más, la invención proporciona una película retráctil de poliolefina, por ejemplo película retráctil de polietileno que tiene un valor de caída de dardo (g)/espesor de película (μm) igual o superior a 5, con preferencia igual o superior a 5,5, en especial igual o superior a 6. Por ello, la película 5 en los ejemplos tiene un valor de caída de dardo (g)/espesor de película (μm) de $700/115 = 6,09 \text{ g}/\mu\text{m}$.

La película retráctil en esta realización comprenderá con preferencia una mezcla homopolímero/copolímero de

etileno, en particular una en la que su distribución de peso molecular varía en el intervalo de 5 a 40, su peso molecular promedio ponderal es al menos 100 kD y su densidad varía en el intervalo de 920 a 945 kg/m³. Dicha película retráctil es preferiblemente unilamelar.

5 Los autores de la invención han encontrado también que en forma unilamelar (es decir, una sola capa en lugar de multicapa o en forma estratificada) las películas retráctiles formadas usando la mezcla homopolímero-copolímero se pueden usar para envolver por contracción tanto pequeños objetos como grandes objetos y grupos de objetos. Así, considerada desde otro aspecto, la invención proporciona una película retráctil de polietileno unilamelar, caracteriza porque dicho polietileno comprende una mezcla homopolímero-copolímero de etileno que tiene una distribución de peso molecular en el intervalo de 5 a 40, un peso molecular promedio ponderal de al menos 100 kD (más preferiblemente 200 a 280 kD, y en especial 230 a 270 kD) y una densidad en el intervalo de 920 a 945 kg/m³. Tales películas pueden tener de forma típica un espesor de 5 a 500 μm, por ejemplo 100 a 200 μm.

La invención se describirá ahora con detalle con referencia a los siguientes Ejemplos no limitantes.

Los diversos términos y propiedades citados en la presente memoria se definen o determinan como sigue:

15 Distribución de Peso Molecular (MWD): Esta se define como Mw/Mn, siendo Mw el peso molecular promedio ponderal (en Daltons) y siendo Mn el peso molecular promedio numérico (en Daltons). Estos se determinan por cromatografía de exclusión o penetrabilidad.

MFR_{2,6} y MFR_{21,6} son las velocidades de flujo del fundido determinadas a 190°C de acuerdo con la norma ISO 1133.

La densidad se determina de acuerdo con la norma ISO 1183.

20 Las fuerzas de contracción en caliente y en frío se midieron tanto en las direcciones de la máquina (MD) y transversal (TD) del siguiente modo. Se cortaron muestras de 15 mm de anchura y 200 mm de longitud de la muestra de película tanto en la MD como en la TD. Las muestras se fijaron fuertemente en las mordazas de una célula de tracción de un modo tal que la distancia entre las mordazas es 100 mm y la fuerza real es cero. Las muestras se exponen entonces a aire caliente a 250°C en una cámara cerrada durante 1 minuto mientras que se median las fuerzas. La fuerza máxima que se registra representa la fuerza de contracción en caliente. La cámara de aire se retira mientras que se continúa registrando la fuerza de tracción. La fuerza máxima se registra de nuevo y esta segunda fuerza máxima representa la fuerza de contracción en frío.

30 Se mide la contracción tanto en la dirección de la Máquina (MD) como en la Transversal (TD) del siguiente modo. Se cortan muestras de 10 mm de anchura y 50 mm de longitud (L_i) de la muestra de película en la MD y TD. Las muestras se colocan en un lecho de talco precalentado y se exponen a 160°C en un horno calentado con aire circulante durante 2 minutos. Después de la exposición al calor, se mide la longitud residual (L_s) de las muestras.

Cálculo de la contracción en MD (dirección de la máquina/%)

$$\frac{L_iMD - L_sMD}{L_iMD} \times 100$$

Cálculo de la contracción en TD (dirección transversal/%)

35
$$\frac{L_iTD - L_sTD}{L_iTD} \times 100$$

en las que:

L_iMD = longitud de la muestra inicial en la dirección de la máquina.

L_sMD = longitud de la muestra en la dirección de la máquina después de la contracción.

40 L_iTD = longitud de la muestra inicial en la dirección transversal.

L_sTD = longitud de la muestra en la dirección transversal después de la contracción.

Cálculo de las fuerzas de contracción en frío y en caliente (MD y TD)

$$S = F/A$$

en la que:

45 S = tensión de contracción (p/mm²)

F = fuerza de contracción (p)

A = t x b (mm²)

b = 15 mm

t = espesor promedio de tres medidas en la misma muestra (mm)

Resistencia al impacto (determinada mediante caída de dardo (g/50%))

5 La caída de dardo se mide usando la norma ISO 7765-1, procedimiento "A". Se deja caer un dardo con una cabeza semiesférica de 38 mm de diámetro desde una altura de 0,66 sobre una película fijada sobre un orificio. Si la muestra se rompe, se reduce la altura del dardo y si no se rompe se aumenta el peso. Se ensayan al menos 20 muestras. Se calcula el peso que origina una rotura del 50% de las muestras.

Resistencia a la punción (determinada por la punción de una bola (energía/J) a +23°C, -20°C y -40°C)

10 El procedimiento se realiza de acuerdo con la norma ASTM D 5748. Se determinan las propiedades de función (resistencia, energía hasta rotura, distancia de penetración) por la resistencia de la película a la penetración de una probeta (19 mm de diámetro) a una velocidad dada (250 mm/minuto).

Resistencia al desgarro (determinada como el desgarro de Elmendorf (N))

15 La resistencia al desgarro se mide usando el procedimiento de la norma ISO 6383. Se mide la fuerza necesaria para propagar un desgarro por medio de una muestra de película usando un dispositivo de péndulo. El péndulo oscila bajo la gravedad describiendo un arco, desgarrando la muestra a partir de una hendidura precortada. La muestra está 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 desgarrar la muestra.

Perfil de espesor de la película (2-Sigma/%)

20 En el laboratorio, se mide el perfil de espesor de la película por un sistema de medida (sensor) sin contacto (capacitivo) de Octagon Process Technology. A partir de esta medida se puede obtener el espesor medio, espesores mínimo y máximo, desviación típica y tolerancias calculadas expresadas como 2-Sigma.

Rozamiento externo e interno (cof)

25 El rozamiento se mide según la norma ISO 8295. Por definición es la resistencia al deslizamiento entre dos superficies que descansan una en contacto con la otra. Se realiza una distinción entre rozamiento estático que se tiene que superar en el momento en que comienza el movimiento de deslizamiento y rozamiento dinámico que persiste durante un movimiento de deslizamiento a una velocidad dada.

Ejemplo 1**Películas retráctiles**

30 Se prepararon tres películas retráctiles de 150 μm de espesor por extrusión de película soplada como una película monocapa usando una extrusora de película convencional. La extrusora estaba equipada con una boquilla de 200 mm de diámetro y un orificio de la boquilla de 1 mm. El soplado de la película tiene lugar a una temperatura de extrusión de 200°C, una relación de soplado de 1:3 y una altura de la línea de enfriamiento de 900 mm. La película 1 se produjo usando un LDPE (FA3220 disponible de Borealis A/S) de MFR_{2,16} (190°C) 0,3 g/10 minutos y una densidad de 923 kg/m³. La película 2 se produjo a partir de una mezcla de 60% en peso de LDPE (FA 3220) y 40% en peso de un LLDPE producido en un proceso en solución que tiene 1-octeno como comonomero, MFR_{2,6} (190°C) 1,0 g/10 minutos y una densidad de 919 kg/m³. La película 3 se produjo usando una mezcla homopolímero-copolímero de amplia MWD de acuerdo con la invención producida de acuerdo con la técnica del documento WO99/41310 usando un reactor de bucle en suspensión seguido por un reactor en fase gaseosa que tiene una densidad de 931 kg/m³, Mw 240 kD, MFR_{2,16} (190°C) 0,2 g/10 minutos y una MWD 22. El polímero para la película 3 comprendía 59% en peso de una fracción de homopolímero de bajo peso molecular con MFR_{2,16} (190°C) 300 g/10 minutos y una densidad de 970 kg/m³ y 41% en peso de una fracción de copolímero de alto peso molecular con MFR_{21,6} (190°C) <3 g/10 minutos y una densidad <905 kg/m³. Se midieron las propiedades de contracción y mecánicas de las tres películas y los resultados se presentan a continuación en la Tabla 1.

Tabla 1

	Película 1	Película 2	Película 3*
Espesor de película [μm]	150	150	150
Temperatura de extrusión [°C]	200	200	200
Relación de Soplado (BUR) [1:x]	3	3	3
Altura de la línea de enfriamiento (FLH) [mm]	900	900	900
Módulo secante al 1%, MD [MPa]	160	160	300
Módulo secante al 1%, TD [MPa]	170	160	330

Contracción libre a 160°C MD [%]	67	64	46
Contracción libre a 160°C TD [%]	38	30	20
Fuerza de contracción en caliente, MD [g]	19	11	5
Fuerza de contracción en caliente, TD [g]	5	2	1
Fuerza de contracción en frío, MD [g]	340	320	500
Fuerza de contracción en frío, TD [g]	300	330	500
Valor de caída de dardo [g/50%]	590	640	950
Resistencia al desgarro MD [N]	3,4	8,5	20

* de la invención

Ejemplo 2

Películas retráctiles

5 Se prepararon dos películas retráctiles de 115 µm de espesor por extrusión de película por soplado como películas coextruídas con una extrusora de película convencional. La línea de coextrusión estaba equipada con tres extrusoras y una boquilla que tenía un diámetro de boquilla de 200 mm y un orificio de la boquilla de 1,0 mm. El soplado de la película tuvo lugar a una temperatura de extrusión de 200°C con una relación de soplado de 1:3.8 y altura de la línea de enfriamiento de 900 mm.

10 La Película 4 se preparó con las tres capas del mismo material que la Película 1. La Película 5 se preparó con las capas externas del mismo material que la Película 1 y la capa interna del mismo material que la Película 3. La distribución de capas de la Película 5 fue 30/40/30% (p/p/p). Se midieron las propiedades de contracción y mecánicas de las dos películas y los resultados se presentan a continuación en la Tabla 2.

Tabla 2

	Película 4	Película 5*
Espesor de película [µm]	115	115
Temperatura de extrusión [°C]	200	200
Relación de Soplado (BUR) [1:x]	3,8	3,8
Altura de la línea de enfriamiento (FLH) [mm]	900	900
Módulo secante al 1%, MD [MPa]	150	220
Módulo secante al 1%, TD [MPa]	160	250
Contracción libre a 160°C MD [%]	70	60
Contracción libre a 160°C TD [%]	48	36
Fuerza de contracción en caliente, MD [g]	18	5
Fuerza de contracción en caliente, TD [g]	6	2
Fuerza de contracción en frío, MD [g]	260	350
Fuerza de contracción en frío, TD [g]	250	340
Valor de caída de dardo [g/50%]	570	700
Resistencia al desgarro MD [N]	3,2	11,8

* de la invención

Ejemplo 3**Película retráctil**

5 Se prepararon tres películas retráctiles de 50 μm de espesor por extrusión de película por soplado como películas coextruídas con una extrusora de película convencional. La línea de coextrusión estaba equipada con tres extrusoras y una boquilla que tenía un diámetro de boquilla de 200 mm y un orificio de la boquilla de 1,0 mm. El soplado de la película tuvo lugar a una temperatura de extrusión de 200°C con una relación de soplado de 1:3 y una altura de la línea de enfriamiento de 900 mm.

La Película 6 se produjo con el mismo material en todas las capas, a saber un LDPE con MFR_{2,16} (190°C) 0,7 g/10 minutos y una densidad de 927 kg/m³ fabricado usando un proceso de alta presión tubular.

10 La película 7 se produjo con las capas de superficie del mismo material que la Película 6, mientras que la capa central se produjo con el material usado para la Película 3. La distribución de capas de esta película fue 25/50/25% (p/p/p).

15 La Película 8 se preparó con el mismo material en todas las capas, a saber el material usado para la Película 3. Se midieron las propiedades de contracción y mecánicas de las tres películas y los resultados se presentan a continuación en la Tabla 3.

Tabla 3

	Película 6	Película 7*	Película 8*
Espesor de película [μm]	50	50	50
Temperatura de extrusión [°C]	200	200	200
Relación de Soplado (BUR) [1:x]	3	3	3
Altura de la línea de enfriamiento (FLH) [mm]	900	900	900
Resistencia a la tracción, MD [MPa]	32	48	57
Resistencia a la tracción, TD [MPa]	27	38	44
Módulo secante al 1%, MD [MPa]	205	250	290
Módulo secante al 1%, TD [MPa]	215	290	370
Contracción libre a 160°C MD [%]	78	76	74
Contracción libre a 160°C TD [%]	26	18	16
Fuerza de contracción en caliente, MD [KPa]	145	84	84
Fuerza de contracción en caliente, TD [KPa]	11	5	0
Fuerza de contracción en frío, MD [KPa]	1850	2070	2520
Fuerza de contracción en frío, TD [KPa]	1400	1350	2010
Valor de caída de dardo [g/50%]	120	340	270
Punción, energía total [J]	3,3	6,0	4,6
Resistencia al desgarro MD [N]	2,4	1,5	1,5
Turbiedad [%]	6,8	9,9	86
Brillo [%]	105	104	6,6

* de la invención

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una película retráctil que comprende una película de polietileno de 5 a 500 μm de espesor, caracterizada porque dicho polietileno comprende una mezcla homopolímero-copolímero de etileno que tiene una distribución de peso molecular en el intervalo de 5 a 40, un peso molecular promedio ponderal de al menos 100 kD y una densidad de 920 a 945 kg/m^3 .
2. Una película retráctil según la reivindicación 1, en la que el homopolímero tiene una densidad de 960 a 980 kg/m^3 .
3. Una película retráctil según la reivindicación 1 ó 2, en la que el copolímero tiene una densidad de 890 a 920 kg/m^3 .
- 10 4. Una película retráctil según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el Mw de la mezcla homopolímero-copolímero varía de 150 a 300 kD.
5. Una película retráctil según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el Mw de la mezcla homopolímero-copolímero es al menos 230 kD.
- 15 6. Una película retráctil según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la MWD de la mezcla homopolímero-copolímero varía en el intervalo de 10 a 35.
7. Una película retráctil según la reivindicación 6, en la que la MWD de la mezcla homopolímero-copolímero varía en el intervalo de 15 a 25.
8. Una película retráctil según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que la relación de homopolímero a copolímero en dicha mezcla varía en el intervalo de 1:5 a 5:1 en peso.
- 20 9. Una película retráctil según la reivindicación 8, en la que la relación de homopolímero a copolímero en dicha mezcla varía en el intervalo de 60:40 a 40:60 en peso.
10. Una película retráctil según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que el copolímero comprende etileno y 1-buteno o etileno y 1-hexeno.
- 25 11. Una película retráctil según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que el copolímero comprende un terpolímero de etileno, 1-buteno y 1-hexeno.
12. Una película retráctil según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en la que dicha película tiene un espesor de 20 a 120 μm .
13. Una película retráctil según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en la que dicha película retráctil es una película multicapa.
- 30 14. Una película retráctil según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en la que dicha película retráctil es unilamelar.
15. Una película retráctil según la reivindicación 14 que tiene un espesor de 100 a 200 μm .
16. Una película retráctil según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en la que dicha película presenta al menos una contracción del 15% en la dirección transversal tras la aplicación de calor.
- 35 17. Una película retráctil según la reivindicación 13, en la que dicha película multicapa comprende una capa en la que al menos el 95% en peso está formado por dicha mezcla homopolímero-copolímero de etileno.
18. Un procedimiento para envolver un objeto que comprende aplicar una película retráctil alrededor de dicho objeto y contraer dicha película mediante la aplicación de calor a la misma, caracterizado porque dicha película es una película retráctil según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17.
- 40 19. Un objeto envuelto por contracción con una película retráctil según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17.
20. Uso de una composición de polietileno que comprende una mezcla homopolímero-copolímero de etileno que tiene una distribución de peso molecular en el intervalo de 10 a 35, un peso molecular promedio ponderal de al menos 150 kD, y una densidad de 920 a 945 kg/m^3 , en la fabricación de una película retráctil.
- 45 21. Una película retráctil según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17 que tiene un valor de Caída de Dardo (g)/Espesor de película (μm) igual o superior a 5 $\text{g}/\mu\text{m}$
22. Una película retráctil según la reivindicación 21, en la que el valor de Caída de Dardo (g)/Espesor de película (μm) es igual o superior a 6 $\text{g}/\mu\text{m}$.