

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 809 456**

51 Int. Cl.:

B32B 27/32 (2006.01)

B65B 11/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.09.2009** E 12190432 (0)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.05.2020** EP 2554377

54 Título: **Películas de barrera y métodos para obtener y usar las mismas**

30 Prioridad:

01.10.2008 EP 08382039

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

04.03.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DOMENECH, ANGELS;
MANRIQUE, ANTONIO y
NIETO, JESUS**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 809 456 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Películas de barrera y métodos para obtener y usar las mismas

Antecedentes

5 Las películas poliméricas tienen una amplia aplicación en empaquetado debido a que las propiedades de las películas poliméricas se pueden adaptar para un uso final deseado. Las películas de empaquetado, por ejemplo, se utilizan para el empaquetado de mercancías, alimentos, forraje y ensilado. En tales aplicaciones, es importante que la película de empaquetado tenga buenas propiedades de barrera, buenas propiedades mecánicas, adhesión y estiramiento, buena tenacidad y resistencia elevada a la perforación, impacto y desgarro.

10 El documento US-A-2005/0058791 describe una película multicapa que incluye al menos una capa microporosa a partir de una composición impermeable al oxígeno dispuesta entre capas externas formadas a partir de al menos una composición sellable por calor.

La técnica mantiene un continuo interés y la necesidad de películas de empaquetado con propiedades de barrera mejoradas, tenacidad, resistencia al desgarro, perforación e impacto al tiempo que proporcionan simultáneamente flexibilidad y resistencia para su uso con máquinas de empaquetado y embalaje.

15 Sumario

La presente descripción va destinada a películas multicapa con propiedades de barrera mejoradas. Las presentes películas también tienen propiedades de desgarro mecánico, impacto, perforación aptitud de procesado adecuadas para aplicaciones de empaquetado y empaquetado por estiramiento en particular.

20 La presente divulgación proporciona una película multicapa que comprende: una capa interna localizada entre una primera capa externa y una segunda capa externa, consistiendo la capa interna en un componente seleccionado del grupo que consiste en (a) un polietileno de alta densidad que es un copolímero de etileno/buteno que tiene una densidad de 0,940 g/cc a 0,970 g/cc medida usando la norma ASTM D792-00, Método B, un índice en masa fundida de 0,1 g/10 min a 10 g/10 min medido usando la norma ASTM D-1238-04, condición 190°C/2,16 kg y una cristalinidad de 40% a 60%, (b) un homopolímero de propileno que tiene una densidad de 0,88 g/cc a 0,92 g/cc medido usando la norma ASTM D792-00, Método B, un índice de fluidez de 1,0 g/10 min a 2,1 g/10 min medido usando la norma ASTM D-1238-04, condición 230°C/2,16 kg, y una cristalinidad de 40% a 60% and (c) un copolímero de propileno/etileno que tiene una densidad de 0,85 g/cc a 0,95 g/cc medido usando la norma ASTM D792-00, Método B, un caudal en estado fundido de 0,1 g/10 min a 2,0 g/10 min medido usando la norma ASTM D-1238-04, condición 230°C/2,16 kg, y una cristalinidad de 20% a 40%;

30 la primera capa externa y la segunda capa externa siendo iguales o diferentes, cada capa externa consistiendo en un polietileno lineal de baja densidad que es un copolímero de etileno/octeno que tiene una densidad de 0,91 g/cc a 0,93 g/cc medida usando la norma ASTM D792-00, Método B, un índice en masa fundida e 0,1 g/10 min a 10 g/10 min medido usando la norma ASTM D-1238-04, condición 190°C/2,16 kg, y una cristalinidad de 40% a 50%, en donde un espesor de al menos una capa externa es mayor que el espesor de la capa interna, teniendo la película multicapa un espesor de 1 μm (micras) a 100 μm (micras), presentando la película multicapa una tasa de transmisión de oxígeno de menos de 10.800 cc/m²/24 horas medido de acuerdo con ASTM D 3985-05.

35 En una realización, se proporciona un método para producir ensilado en balas. El procedimiento incluye envolver una película de empaquetado alrededor de una bala de un cultivo de forraje y formar una barrera hermética al aire alrededor de la bala con la película de empaquetado. El método incluye evitar menos de 10.800 cc/m²/24 horas de oxígeno a través de la barrera.

40 La película de empaquetado puede ser cualquier realización de película multicapa, estirada o no estirada. En una realización, el método incluye estirar la película durante el empaquetado.

45 En una realización, el método incluye formar la barrera hermética al aire con un valor de un 1 % en peso a un 40 % en peso menos de película basado en el peso de una barrera hermética al aire formada por medio de un procedimiento convencional de empaquetado para ensilado de balas que usa una película compuesta de LLDPE.

Una ventaja de la presente divulgación es la provisión de una película multicapa con mejores propiedades de barrera frente a gases y/o frente a agua.

Una ventaja de la presente divulgación es la provisión de una película multicapa con mejores propiedades de barrera frente a oxígeno.

50 Una ventaja de la presente divulgación es la provisión de una película multicapa con propiedades de barrera mejoradas y resistencia frente a impacto, desgarro y perforación adecuada para aplicaciones de ensilado.

Una ventaja de la presente divulgación es la provisión de una película de empaquetado para ensilado de multicapa con mejores propiedades de barrera que se puede usar con equipos convencionales de empaquetado de ensilados.

Descripción detallada

La presente divulgación va destinada a películas multicapa con propiedades mejoradas de barrera frente a gases. Las presentes películas proporcionan propiedades deseables de estiramiento y adhesión para aplicaciones de empaquetado y además proporcionan una tasa baja de transmisión de oxígeno.

- 5 La película tiene un espesor de 1 μm (micrómetro) a 100 μm (micrómetros). La película tiene una tasa de transmisión de oxígeno ("OTR") de menos de 10.800 $\text{cc}/\text{m}^2/24$ horas medida de acuerdo con ASTM D 3985-05. La OTR puede ser de 4,000 $\text{cc}/\text{m}^2/24$ horas a 10.000 $\text{cc}/\text{m}^2/24$ horas, de 5.000 $\text{cc}/\text{m}^2/24$ horas a 9000 $\text{cc}/\text{m}^2/24$ horas.

La película puede ser una capa de una película multicapa. La película puede estar estirada o no estirada. La película tiene un espesor de 1 μm a 100 μm o de 20 μm a 90 μm , o desde 30 μm hasta 80 μm .

- 10 El polietileno lineal de baja densidad ("LLDPE") comprende, en forma polimerizada, un porcentaje en peso mayoritario de etileno basado en el peso total de LLDPE. El LLDPE es un copolímero de etileno/octeno.

El LLDPE tiene una densidad en el intervalo de 0,91 g/cc a 0,93 g/cc. El LLDPE tiene un índice en masa fundida (MI) de 0,1 g/10 min a 10 g/10 min, o 0,5 g/10 min a 5 g/10 min.

- 15 El LLDPE se puede producir con catalizadores de Ziegler-Natta, o catalizadores de sitio único, tales como catalizadores de vanadio y catalizadores de metaloceno. En una realización, el LLDPE se produce con un catalizador de tipo Ziegler-Natta. El LLDPE es lineal y no contiene ramificaciones de cadena larga y es diferente del polietileno de baja densidad ("LDPE") que está ramificado o polietileno heterogéneamente ramificado. El LDPE tiene un número relativamente grande de ramificaciones de cadena larga que se extienden desde la cadena principal del polímero. El LDPE se puede preparar a alta presión usando iniciadores de radicales libres, y típicamente tiene una densidad de 0,915 g/cc a 0,940 g/cc.

- 20 En una realización, el LLDPE es un copolímero de octeno y etileno catalizado por Ziegler-Natta y tiene una densidad de 0,91 g/cc a 0,93 g/cc o 0,92 g/cc. El LLDPE tiene una cristalinidad de un 40 % a un 50 %, o un 47 %. Los ejemplos no limitantes de LLDPE catalizado por Ziegler-Natta son polímeros comercializados bajo el nombre comercial DOWLEX, disponible de The Dow Chemical Company, Midland, Michigan. En una realización adicional, el LLDPE es DOWLEX 2045 S.

- 25 En una realización, el LLDPE es un LLDPE de sitio único catalizado ("sLLDPE"). Como se usa en este documento, "sLLDPE" es un LLDPE polimerizado utilizando un catalizador de sitio único tal como un catalizador de metaloceno o un catalizador de geometría restringida. Un "catalizador de metaloceno" es una composición de catalizador que contiene uno o más restos de ciclopentadienilo sustituido o no sustituido en combinación con un metal de transición del Grupo 4, 5 o 6. Ejemplos no limitantes de catalizadores de metaloceno adecuados se describen en la patente de Estados Unidos N°. 5,324,800. Un "catalizador de geometría restringida" comprende un complejo metálico de coordinación que comprende un metal de los grupos 3-10 o de la serie de los lantánidos de la Tabla Periódica y un resto con enlace pi deslocalizado sustituido con un resto inductor de la restricción, teniendo dicho complejo una geometría restringida sobre el átomo de metal de modo que el ángulo en el metal entre el centroide del resto con enlace pi deslocalizado y sustituido y el centro de al menos un sustituyente restante es menor que dicho ángulo en un complejo similar que contiene un resto con enlace pi similar que carece de dicho sustituyente inductor de restricción, y además con la condición de que para dichos complejos que comprenden más de un resto con enlace pi deslocalizado sustituido, solo uno de los mismos para cada átomo de metal del complejo es un resto cíclico, deslocalizado, sustituido con enlace pi. El catalizador de geometría restringida comprende además un co-catalizador de activación. Ejemplos no limitantes de catalizadores de geometría restringida adecuados se divulgan en la patente de Estados Unidos N°. 5.132.380.

- 35 En una realización, el sLLDPE tiene una densidad de menos de 0,940 g/cc o de 0,90 g/cc a 0,94 g/cc. En una realización, el sLLDPE tiene un índice en masa fundida de 0,5 g/10 min a 3 g/10 min, o de 0,5 g/10 min a 2 g/10 min. El sLLDPE, puede ser unimodal o multimodal (es decir, bimodal). Un "sLLDPE unimodal" es un polímero de LLDPE preparado a partir de un catalizador de sitio único bajo un conjunto de condiciones de polimerización. Ejemplos no limitantes de sLLDPE unimodales incluyen los comercializados con los nombres comerciales Exxact y Exceed, disponibles de la ExxonMobil Chemical Company, Houston, Texas; y AFFINITY disponible de The Dow Chemical Company, Midland, Michigan.

- 40 En una realización, el sLLDPE es multimodal. Un "sLLDPE multimodal" es un polímero de LLDPE preparado a partir de dos o más catalizadores diferentes y/o bajo dos o más diferentes condiciones de polimerización. Un "sLLDPE multimodal" comprende al menos un componente de peso molecular bajo (LMW) y un componente de peso molecular elevado (HMW). Cada componente se prepara con un catalizador diferente y/o bajo diferentes condiciones de polimerización. El prefijo "multi" se refiere al número de diferentes componentes de polímero presentes en el polímero. Un ejemplo no limitante de sLLDPE multimodal se expone en la patente de Estados Unidos N°. 5.047.468.
- 55 Otros ejemplos no limitantes de sLLDPE multimodales adecuados incluyen los comercializados con los nombres comerciales ENHANCED POLYETHYLENE y ELITE disponibles de The Dow Chemical Company, Midland, Michigan.

Sin pretender quedar ligado a teoría particular alguna, se cree que un LLDPE catalizado en sitio único está ramificado homogéneamente mientras que un LDPDE catalizador por Ziegler-Natta está heterogéneamente ramificado. Con LLDPE homogéneamente ramificado, el comonomero se distribuye aleatoriamente dentro de una molécula de interpolímero dada y sustancialmente todas las moléculas de interpolímero tienen la misma relación etileno/comonomero dentro de ese interpolímero. Por otro lado, LLDPE heterogéneamente ramificado tiene una distribución de ramificación, incluyendo una parte ramificada (similar a un polietileno de muy baja densidad), y una parte sustancialmente lineal (similar a polietileno homopolímero lineal).

Por ejemplo, un LLDPE catalizador por Ziegler-Natta, tal como DOWLEX 2045 (un copolímero de etileno/octeno que tiene un índice en masa fundida (I_2) de aproximadamente 1 g/10 min, una densidad de aproximadamente 0,92 g/cc, una relación de flujo en masa fundida (I_{10}/I_2) de aproximadamente 7,93 y una distribución de peso molecular (M_w/M_n) de aproximadamente 3,34), contiene una ramificación de cadena corta heterogénea igual al número de carbonos del comonomero etilénicamente insaturado menos dos. El comonomero se distribuye intermolecularmente de una forma característica, por la que una fracción de las moléculas están libres de, o de otra forma desprovista de, comonomero. La fracción libre de comonomero se caracteriza además por tener un peso molecular elevado en comparación con la fracción ramificada de la muestra. Tras la cristalización, la fracción libre de comonomero forma cristales grandes debido a la ausencia de defectos de la cadena que interfieren con el proceso de plegado de la cadena. Los cristales grandes son deseables para las propiedades de barrera, ya que las moléculas de gas (tal como oxígeno, por ejemplo) no pueden penetrar en los cristales grandes. Por lo tanto, a una cristalinidad dada, una distribución de tamaño de cristal heterogéneo proporciona una mayor capacidad de barrera de gas en comparación con el polietileno ramificado de forma homogénea.

El LLDPE homogéneamente ramificado, por el contrario, puede o no tener una fracción libre de comonomero. Si no tiene una fracción libre de comonomero, LLDPE homogéneamente ramificado exhibe una distribución de tamaño de cristal homogénea. Cuando la fracción libre de comonomero está presente, el peso molecular de la fracción libre de comonomero es bajo en comparación con la fracción ramificada, lo que resulta en un tamaño de cristal pequeño. Por consiguiente, los cristales en un LLDPE homogéneamente ramificado son sustancialmente del mismo tamaño, siendo más pequeños que los cristales que se encuentran en un LLDPE heterogéneamente ramificado con el mismo contenido de copolímero y el copolímero. Los cristales más pequeños, homogéneamente distribuidos proporcionan menos capacidad de barrera frente a gases cuando se compara con los cristales más grandes de LLDPE heterogéneamente ramificado. Por consiguiente, LLDPE ramificado de forma heterogénea (es decir, LLDPE catalizador por Ziegler-Natta) tiene una mayor capacidad de barrera frente a gases cuando se compara con LLDPE homogéneamente ramificado (es decir, de LLDPE catalizado en sitio único).

El homopolímero de propileno (también referido como polipropileno) puede ser isotáctico, atáctico, o sindiotáctico. En una realización, el homopolímero de propileno es isotáctico. El homopolímero de propileno tiene una densidad de 0,88 g/cc a 0,92 g/cc, o 0,90 g/cc. El homopolímero de propileno tiene un caudal en masa fundida (MFR) de 1,0 g/10 min a 2,1 g/10 min. El homopolímero de propileno tiene una cristalinidad de un 40 % a un 60 %, o un 50 %.

En una realización, el homopolímero de propileno es isotáctico y tiene una densidad de 0,88 g/cc a 0,92 g/cc, o 0,90 g/cc, un índice de fluidez de 1,0 g/10 min a 2,1 g/10 min, y una cristalinidad de aproximadamente un 40 % a un 60 %, o un 49 %.

En una realización, el polímero basado en propileno es un interpolímero de propileno/ α -olefina solo o en combinación con el homopolímero de propileno, el interpolímero de propileno/etileno y/o el HDPE. El interpolímero de propileno/ α -olefina comprende, en forma polimerizada, un propileno de porcentaje en peso mayoritario basado en el peso de interpolímero y al menos una α -olefina, o al menos una α -olefina C₄-C₂₀, o al menos una α -olefina C₄-C₈. En una realización, el interpolímero de propileno/ α -olefina es un interpolímero aleatorio. En otra realización, el interpolímero de propileno/ α -olefina es un interpolímero de bloques. En una realización, el interpolímero de propileno/ α -olefina tiene una densidad de 0,85 g/cc a 0,95 g/cc, o 0,90 g/cc. En una realización, el interpolímero de propileno/ α -olefina interpolímero tiene un MFR de 0,1 g/10 min a 10 g/10 min, o de 0,5 g/10 min a 5,0 g/10 min. En una realización, el interpolímero de propileno/ α -olefina tiene una cristalinidad de 20 % a 40 %, o aproximadamente 30 %. El interpolímero de propileno/ α -olefina se puede formar usando catalizadores de sitio único (metalloceno o de geometría restringida), catalizadores de Ziegler-Natta, o catalizadores que no son de metalloceno de ligando de heteroarilo no centrado en el metal. Los comonomeros adecuados para la polimerización con propileno incluyen, pero no se limitan a, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, así como 4-metil-1-penteno, 4-metil-1-hexeno, 5-metil-1-hexeno, y vinilciclohexano.

En una realización, la α -olefina del interpolímero de propileno/ α -olefina está seleccionada entre 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno. En una realización, el interpolímero de propileno/ α -olefina tiene una densidad de 0,85 g/cc a 0,95 g/cc o 0,90 g/cc, un caudal en masa fundida de 0,1 g/10 min a 10 g/10 min y una cristalinidad de un 20 % a un 40 %, o un 30 %.

Otros ejemplos no limitantes de interpolímeros adecuados de propileno/ α -olefina incluyen propileno/1-buteno, propileno/1-hexeno, propileno/4-metil-1-penteno, propileno/1-octeno, propileno/etileno/1-buteno, propileno/etileno/ENB, propileno/etileno/1-hexeno, propileno/etileno/1-octeno, propileno/estireno, y propileno/etileno/estireno.

ES 2 809 456 T3

En una realización, el interpolímero de propileno/ α -olefina contiene más de 50 por ciento en mol (basado en el número total de moles de monómeros polimerizables) propileno copolimerizado.

- 5 El copolímero de propileno/etileno comprende, en forma polimerizada, un propileno de porcentaje en peso mayoritario basado en el peso del copolímero y etileno. En una realización, el copolímero de propileno/etileno es un copolímero aleatorio. En otra realización, el copolímero de propileno/etileno es un copolímero de bloques. El copolímero de propileno/etileno tiene una densidad de 0,85 g/cc a 0,95 g/cc, o 0,90 g/cc. El copolímero de propileno/etileno tiene un MFR de 0,1 g/10 min a 2 g/10 min. El copolímero de propileno/etileno tiene una cristalinidad de un 20 % a un 40 % o un 30 %. El copolímero de propileno/etileno se puede formar usando catalizadores de sitio único (de metaloceno o de geometría restringida), catalizadores de Ziegler-Natta, o catalizadores que no son de metaloceno de ligando de heteroarilo no centrado en el metal. En una realización, el copolímero de propileno/etileno es un copolímero catalizador por Ziegler-Natta. En una realización, el copolímero de propileno/etileno contiene menos de un 20 % en peso de comonómero de etileno, o de un 0,1 % en peso a un 20 % en peso, o un 1 % en peso a un 10 % en peso, o de un 2 % en peso a un 5 % en peso de comonómero de etileno, basado en el peso total del copolímero.
- 15 El copolímero de propileno/etileno tiene una densidad de 0,85 g/cc a 0,95 g/cc, o de 0,90 g/cc, un índice de fluidez de 0,1 g/10 min a 10 g/10 min, o 2,0 g/10 min, y una cristalinidad de un 20 % a un 40 % o un 30 %.

- 20 El HDPE tiene una densidad de 0,940 g/cc a 0,970 g/cc, o de 0,950 g/cc a 0,960 g/cc, o 0,956 g/cc. El HDPE tiene un índice en masa fundida de 0,1 g/10 min a 10 g/10 min o de 0,5 g/10 min a 5 g/10 min. El(los) comonómero(s) puede(n) ser lineal(es) o ramificado(s). El HDPE se puede preparar ya sea con catalizadores de Ziegler-Natta, basados en cromo, de geometría restringida o catalizadores de metaloceno en los reactores en suspensión, reactores en fase gas o reactores en disolución. En una realización, el HDPE tiene una cristalinidad de un 40 % a un 60 % o un 50 %.

En una realización, el HDPE es un copolímero de etileno/buteno con una densidad de 0,95 g/cc a 0,96 g/cc, un índice en masa fundida de 1,5 g/10 min a 2,5 g/10 min, y una cristalinidad de un 48 % a un 54 % o un 52 %.

- 25 El HDPE puede comprender dos o más de las realizaciones anteriores.

En una realización, se proporciona una película multicapa. La película multicapa puede incluir 2, 3, 4, 5, 6, 7 o más capas. Las capas individuales de la película multicapa pueden ser iguales o diferentes.

- 30 En una realización, la película multicapa incluye una capa interna, una primera capa externa y una segunda capa externa. La capa interna se encuentra ubicada entre la primera capa externa y la segunda capa externa. En otra realización, la capa interna está ubicada en posición adyacente a la primera capa externa en una superficie, y la segunda capa externa sobre la superficie opuesta, en una configuración de capa "externa/interna/externa". El espesor de una (o de cada una) de la(s) capa(s) externa(s) es mayor que el espesor de la capa interna.

- 35 En una realización, el espesor de la capa interna, la primera capa externa y la segunda capa externa pueden ser iguales o diferentes. En una realización, el espesor de la primera capa externa y la segunda capa externa pueden ser iguales o diferentes.

En una realización, el espesor de una (o ambas) de la(s) capa(s) externa(s) puede ser al menos dos veces, o cuatro veces mayor que el espesor de la capa interna. En una realización adicional, el espesor de la primera capa externa y la segunda capa externa pueden ser iguales o diferentes.

- 40 En una realización, el espesor combinado de la primera capa externa y la segunda capa externa es de un 70 % a un 99,5 % del espesor total de la película multicapa. En una realización, el espesor de la capa interna es menor o igual que un 30 %, o un 0,5 % a menor o igual que un 20 %, del espesor total de la película multicapa.

En una realización, la primera capa externa tiene el mismo espesor que la segunda capa externa.

En una realización, una (o ambas) capa(s) externas tiene(n) un espesor que es mayor que el espesor de la capa interna.

- 45 En una realización, el espesor de cada una de las capas externas es de un 35 % a un 49,75 % del espesor total de la película multicapa, y el espesor de la capa interna es de un 30 % a un 0,5 % del espesor total de la película multicapa. En una realización, la película multicapa tiene una distribución de espesor de la capa (en porcentaje) de 45/10/45 (externa/interna/externa), basado en el espesor total de película multicapa. En otra realización, la película multicapa tiene una distribución de espesor de capa de 40/20/40, basado en el espesor total de película multicapa.

- 50 En una realización, la capa interna tiene un espesor que es menor que, o igual a un 20 %, o de un 0,5 % a un 20 % del espesor total de la película multicapa. En una realización adicional, la primera y segunda capas externas tienen el mismo espesor.

La película multicapa puede estar estirada o no estirada. En una realización, la película multicapa tiene un espesor de 1 μ m a 100 μ m o de 20 μ m a 90 μ m o de 30 μ m hasta 80 μ m.

ES 2 809 456 T3

En una realización, la película multicapa es una película no estirada y tiene un espesor de aproximadamente 1 μm a 100 μm , o de 10 μm a 50 μm , o de 20 μm a 40 μm o aproximadamente 25 μm

5 En una realización, la película multicapa es una película estirada y tiene un espesor de 1 μm a 100 μm , o de 5 μm a 50 μm , o de 10 μm a 30 μm , o 25 μm . La película está estirada de un 1 % a un 200 %, o de un 10 % a un 100 % de la longitud de la película pre-estirada.

La película multicapa tiene una tasa de transmisión de oxígeno (OTR) de menos de 10.800 $\text{cc}/\text{m}^2/24$ horas medido de acuerdo con ASTM D 3985-05. En una realización, la OTR es de aproximadamente 4000 $\text{cc}/\text{m}^2/24$ horas a aproximadamente 10.000 $\text{cc}/\text{m}^2/24$ horas, o de aproximadamente 5000 $\text{cc}/\text{m}^2/24$ horas a aproximadamente 9000 $\text{cc}/\text{m}^2/24$ horas, o de aproximadamente 6000 $\text{cc}/\text{m}^2/24$ horas a aproximadamente 8000 $\text{cc}/\text{m}^2/24$ horas.

10 La capa interna consiste un componente seleccionado del grupo que consiste en un polietileno de alta densidad (HDPE), un homopolímero de propileno y un copolímero de propileno/etileno. El HDPE, el homopolímero de propileno y el copolímero de propileno/etileno pueden incluir cualquier HDPE respectivo, homopolímero de propileno, o copolímero de propileno/etileno anteriormente descrito para cada componente. En una realización, la capa interna está formada por un solo componente. Por ejemplo, la capa interna se compone únicamente de uno de HDPE,
15 homopolímero de propileno o copolímero de propileno/etileno.

La película multicapa también incluye la primera capa externa y la segunda capa externa. La composición y/o el espesor de la primera capa externa y la segunda capa externa pueden ser iguales o diferentes. En una realización, la primera capa externa y la segunda capa externa consisten en LLDPE. El LLDPE puede ser cualquier polímero respectivo divulgado con anterioridad. El LLDPE puede ser un sLLDPE como se ha divulgado con anterioridad.

20 La primera capa externa está formada por un componente individual y la segunda capa externa está formada por un componente individual. El componente individual en cada capa externa puede ser igual o diferente.

Cada capa es un componente individual. Así, cada capa externa se compone de solamente uno de los siguientes: LLDPE. La capa interna está formada únicamente por uno de los siguientes: polietileno de alta densidad (HDPE), homopolímero de propileno o el copolímero de propileno/etileno.

25 En una realización, la capa interna directamente está en contacto con al menos una de las capas externas. Como se usa en el presente documento, "contacto" es el acto o la condición de tocar, formar interfaz y/o alcanzar. Así, cuando una capa está en "contacto directo con" o "directamente en contacto con" otra (u otras) capa(s), la capa está en posición inmediatamente adyacente a, y toca, forma interfaz con y/o alcanza la otra capa de modo que ninguna capa(s) intermedia(s) y/o ninguna estructura(s) que interviene está(n) presente(s) entre una capa y la otra capa.

30 En una realización adicional, la capa interna es coextensiva, o sustancialmente coextensiva, con la primera capa externa y la segunda capa externa y la capa interna entran directamente en contacto con la primera capa externa y la capa interna entra directamente en contacto con la segunda capa externa. Así, la película multicapa no incluye ninguna capa de unión (o capa intermedia) entre la primera capa externa y la capa interna y/o ninguna capa de unión (o capa intermedia) entre la segunda capa externa y la capa interna.

35 En una realización, al menos una capa externa es la capa más externa. Como se usa en la presente memoria, "la capa más externa" es la capa más distante con respecto a la capa interna. La capa más externa se refiere a menudo como una capa de protección o una capa de superficie. En otra realización, al menos la capa más externa está en contacto directo con la capa interna.

40 En una realización, tanto la primera capa externa como la segunda capa externa son las capas más externas. En otra realización, la primera capa más externa y la segunda capa más externa están en contacto directo con la capa interna.

45 La película multicapa puede ser una película laminada o una película coextruida. En una realización, la película multicapa es una película coextruida con lo que al menos una de las capas exteriores se coextruye con la capa interna. En una realización adicional, la primera capa externa se coextruye con la capa interna y la segunda capa externa se coextruye a la capa interna. En una realización adicional, la primera y segunda capas exteriores son las capas más externas coextruidas con la capa interna.

50 En una realización, la capa interna es un HDPE y ambas, de la(s) capa(s) externa(s) es un LLDPE. El HDPE/LLDPE puede ser cualquier HDPE/LLDPE como se divulga en la presente memoria. El LLDPE puede ser cualquier LLDPE o un sLLDPE como se divulga en la presente memoria. En una realización adicional, el HDPE tiene una densidad de aproximadamente 0,956 g/cc, un índice en masa fundida de alrededor de 2,0 g/10 min, y una cristalinidad de aproximadamente un 52 %. El LLDPE tiene una densidad de aproximadamente 0,92 g/cc, un índice en masa fundida de alrededor de 1,0 g/10 min, y una cristalinidad de aproximadamente un 47 %. En una realización adicional, la estructura de capa de LLDPE/HDPE/LLDPE proporciona la película multicapa con un OTR de 5000 $\text{cc}/\text{m}^2/24$ horas a 7.000 $\text{cc}/\text{m}^2/24$ horas.

ES 2 809 456 T3

- 5 En una realización, la capa interna es un homopolímero de propileno y ambas, de la(s) capa(s) externa(s) es un LLDPE o un sLLDPE. El homopolímero de propileno puede ser cualquier homopolímero de propileno como se divulga en la presente memoria. El LLDPE puede ser cualquier LLDPE como se divulga en la presente memoria. En una realización, el homopolímero de propileno tiene una densidad de aproximadamente 0,90 g/cc y un índice de fluidez de aproximadamente 2,1 g/10 min, y una cristalinidad de aproximadamente un 49 %. La estructura de capas LLDPE/PP/LLDPE proporciona la película multicapa con un OTR de 6000 cc/m²/24 horas a 8000 cc/m²/24 horas.
- 10 En una realización, la capa interna es un polietileno de alta densidad que es un copolímero de etileno/buteno que tiene una densidad de 0,940 g/cc a 0,970 g/cc, o 0,956 g/cc, un índice en masa fundida de 0,1 g/10 min a 10 g/10 min, o 2,0 g/10 min, y una cristalinidad de un 40 % a un 60 %, o un 52 %. Cada capa externa es un polietileno lineal de baja densidad que es un copolímero de etileno/octeno que tiene una densidad de 0,91 g/cc a 0,93 g/cc, o 0,92 g/cc, un índice en masa fundida de 0,1 g/10 min a 10 g/10 min, o 1,0 g/10 min, y una cristalinidad de un 40 % a un 50 % o un 47 %.
- 15 En una realización, la capa interna es un homopolímero de propileno que tiene una densidad de 0,88 g/cc a 0,92 g/cc, o 0,90 g/cc, un índice de fluidez de 1,0 g/10 min a 10 g/10 min, o 2,1 g/10 min, y una cristalinidad de un 40 % a un 60 %, o un 49 %. Cada capa externa es un polietileno lineal de baja densidad que es un copolímero de etileno/octeno que tiene una densidad de 0,91 g/cc a 0,93 g/cc, o 0,92 g/cc, un índice en masa fundida de 0,1 g/10 min a 10 g/10 min, o 1,0 g/10 min, y una cristalinidad de un 40 % a un 50 % o un 47 %.
- 20 En una realización, la capa interna es un copolímero de propileno/etileno que tiene una densidad de 0,85 g/cc a 0,95 g/cc, o de 0,90 g/cc, un índice de fluidez de 0,1 g/10 min a 10 g/10 min, o 2,0 g/10 min, y una cristalinidad de un 20 % a un 40 %, o un 30 %. Cada capa externa es un polietileno lineal de baja densidad que es un copolímero de etileno/octeno que tiene una densidad de 0,91 g/cc a 0,93 g/cc, o 0,92 g/cc, un índice en masa fundida de 0,1 g/10 min a 10 g/10 min, o 1,0 g/10 min, y una cristalinidad de un 40 % a un 50 % o un 47 %.
- 25 En una realización, la película multicapa tiene una resistencia al impacto por caída de dardo de aproximadamente de 100 g a 300 g, o desde 140 g a 210 g.
- En una realización, la película multicapa ha perfore fuerza de 5 N a 25 N, o de 6 N a 20 N.
- En una realización, la película multicapa tiene un valor de desgarro de Elmendorf (CD) a partir de 500 g a 700 g, o desde 550 g a 680 g. En otra realización, la película multicapa tiene un valor de desgarro de Elmendorf (MD) de 200 g a 400 g, o desde 250 g a 350 g.
- 30 En una realización, una (o ambas) capa(s) externa(s) puede(n) ser una mezcla. Por ejemplo, una (o ambas) capa(s) externa(s) puede(n) ser cualquier mezcla divulgada en la presente memoria para la película de monocapa. En una realización, una (o ambas) capa(s) externa(s) contiene(n) aproximadamente un 90 % en peso de polietileno lineal de baja densidad y aproximadamente un 10 % en peso de homopolímero de propileno. En otra realización, una (o ambas) capa(s) externa(s) contiene(n) aproximadamente un 90 % en peso de polietileno de baja densidad lineal y aproximadamente un 10 % en peso de polietileno de alta densidad.
- 35 En una realización, ambas capas externas pueden ser una mezcla. Por ejemplo, cada capa externa puede ser cualquier mezcla divulgada en la presente memoria para la película de monocapa. En una realización, cada capa externa contiene aproximadamente un 90 % en peso de polietileno lineal de baja densidad y aproximadamente un 10 % en peso de homopolímero de propileno. En otra realización, cada capa externa contiene aproximadamente un 90 % en peso de polietileno de baja densidad lineal y aproximadamente un 10 % de polietileno de alta densidad.
- 40 En una realización, se proporciona una película multicapa de cinco capas. Las capas individuales pueden iguales o diferentes. Las capas individuales pueden ser cualquier composición o mezcla para cualquier capa previamente divulgada en la presente memoria. La película multicapa también puede incluir siete capas.
- 45 En una realización, la película de 5 capas incluye las dos capas más externas, siendo cada una de las capas más externas LLDPE. Las capas internas pueden ser de cualquier composición o mezcla divulgada en la presente memoria.
- En una realización, la película multicapa de 5-capas tiene una tasa de transmisión de oxígeno de 1000 cc/m²/día a 4000 cc/m²/día, o de 2,000 cc/m²/día a 3000 cc/m²/día.
- 50 La película multicapa presente puede estar formada por dos o más realizaciones como se divulga en la presente memoria. Cuando las capas internas y/o externas son una mezcla, la mezcla puede comprender dos o más componentes divulgados en la presente memoria. La capa interna puede comprender dos o más realizaciones como se divulga en la presente memoria. La otra capa puede comprender dos o más realizaciones como se divulga en la presente memoria.
- 55 Cualquiera de las películas anteriores multicapa (o capas individuales de las mismas) puede comprender uno o más aditivos. Los aditivos adecuados incluyen, pero no se limitan a, promotores de adhesión, antioxidantes, agentes anti-formación de bloques, agentes antiestáticos, aditivos de protección contra la luz (pigmentos), colorantes, tintes,

materiales de relleno (sílice, talco), retardadores de llama, estabilizadores térmicos, lubricantes, agentes de nucleación, coadyuvantes de procesado, agentes de liberación, agentes de deslizamiento, inhibidores de humo, estabilizadores térmicos, estabilizadores de luz UV, agentes de control de viscosidad, ceras y cualquier combinación de ellos.

- 5 En una realización, la película multicapa de la presente divulgación es una película transparente. Como se usa en la presente memoria, una "película de adhesión" es una película que se adhiere a sí misma, en particular cuando la película se sobre-empaqueta o se superpone sobre sí misma o, por el contrario, cuando entra en contacto consigo misma. En otra realización, cualquiera de las presentes películas puede ser una película de estiramiento.

- 10 Sorprendentemente, se ha descubierto que las presentes películas multicapa proporcionan una mejor barrera frente a gases (oxígeno, nitrógeno, dióxido de carbono) y/o mejores propiedades de barrera frente al agua en combinación con propiedades deseables de resistencia frente a impacto, perforación y desgarro. Las presentes películas proporcionan ventajosamente propiedades de barrera mejoradas en comparación con las películas convencionales de espesor similar. La película multicapa puede producirse por medio de técnicas no limitantes tales como co(extrusión) de película soplada, (co)extrusión de burbuja, (co)extrusión de colada o (co)extrusión y laminado de película de empaquetado. En el caso de la película multicapa, una o ambas o las capas externas se pueden coextruir con la capa interna. Cualquier proceso de producción puede incluir el estiramiento de la película formada en una dirección (máquina o transversal) o en dos direcciones (máquina y transversal).

- 15 En una realización, la película multicapa es una película soplada. Tal como se utiliza en la presente memoria, una "película soplada" es una película producida por medio de extrusión (o coextrusión) de una(s) masa(s) fundida(s) polimérica(s) a partir de una boquilla anular en el interior de un tubo que se extrae simultáneamente de la boquilla, y sobre una burbuja de aire atrapada entre la boquilla y el dispositivo que colapsa, tal como uno o más rodillos de presión, mientras que se insufla aire alrededor de la superficie del tubo de película externar para estabilizar y enfriar el tubo.

- 25 En el proceso de película soplada, el contacto de la superficie de película externa y opcionalmente también la superficie de tubo de película interna con temperatura ambiente o con aire más frío produce el enfriamiento de la masa fundida polimérica tubular de expansión radial a medida que abandona la boquilla y viaja sobre la burbuja retenida, provocando de este modo la solidificación. El punto de transición de la masa fundida polimérica a sólido se conoce comúnmente como la línea de congelación. Por encima de la línea de congelación, el tubo soplado o inflado colapsa y se alimenta a través de rodillos de presión que atrapan el aire dentro del tubo para mantener una burbuja expandida de fluido (normalmente aire). Opcionalmente, esta burbuja de aire se puede usar para enfriar internamente el tubo de película expandida mediante el suministro continuo de aire frío (*p.ej.*, de 7 a 13°C (45-55 ° F)) mientras se retira simultáneamente el aire caliente del interior de la burbuja por medio de la boquilla. Este intercambio de aire se realiza generalmente a una velocidad constante para producir una película final soplada de tamaño uniforme. El enfriamiento de la burbuja interna contribuye a enfriar la película y también produce una película que tiene propiedades ópticas mejoradas (es decir, menor turbidez y alto brillo). La relación de soplado es la relación de la circunferencia de película después de la expansión radial y el enfriamiento a la circunferencia de abertura de boquilla y puede determinarse a partir de las dimensiones conocidas de abertura de la boquilla anular y midiendo la anchura transversal de la película tubular enfriada y expandida y aplanada. Las relaciones de soplado típicas varían de 2: 1 a 5: 1. Las dimensiones y propiedades de la película soplada se pueden ajustar mediante la modificación de la relación de soplado y/o velocidad de desviación (o extracción) de la película a medida que se extrae de la boquilla en la dirección de la máquina, por ejemplo, por medio del accionamiento de los rodillos de presión.

- 35 La película multicapa puede someterse a técnicas de post-procesado. Ejemplos no limitantes de técnicas de post-procesado incluyen tratamiento con radiación, tratamiento de corona, curado con silano y/o el injerto de polímero. Las técnicas de sellado a las cuales se puede exponer la película multicapa incluyen sellado térmico, sellado con adhesivo, sellado con barra caliente, sellado por impulsos, soldadura de un lado y/o soldadura por ultrasonidos.

- 45 En una realización, la película multicapa puede estar estirada. El estiramiento puede ser en una sola dirección (máquina o transversal) o en dos direcciones (máquina y transversal). La película multicapa puede estar estirada de un 1 % a un 200 % con respecto a la longitud de la película pre-estirada, o de un 10 % a un 100 % con respecto a la longitud de la película pre-estirada. En otra realización, la película multicapa es una película estirada un 100 % en la dirección de la máquina.

En la producción de las películas multicapa de la presente divulgación, se ha descubierto sorprendentemente que el enfriamiento gradual, progresivo y medido de la fracción sometida a extrusión aumenta ventajosamente la cristalinidad de la película de monocapa y/o una o más capas de la película multicapa. La propiedad de barrera de la capa de película aumenta a medida que aumenta la cristalinidad.

- 55 En una realización, se proporciona un método para producir ensilado en balas. El método incluye empaquetar una película de empaquetado alrededor de una bala de un cultivo de forraje y formar una barrera alrededor de la bala. Tal como se utiliza en la presente memoria, una "película de empaquetado" es cualquier película multicapa divulgada en la presente memoria. La película de empaquetado se envuelve alrededor de la bala para producir una barrera que se compone de uno, dos, tres, cuatro, o más capas de la película de empaquetado. Como se usa en el

presente documento, una "barrera" es un recubrimiento hermético o un revestimiento hermético que reduce la permeación de oxígeno. Por lo tanto, la barrera puede ser una sola capa de la película de empaquetado o múltiples capas de la película de empaquetado. El método incluye además evitar, por medio de la barrera, el contacto de menos de 10.800 cc/m²/24 h de oxígeno con la bala.

- 5 Como se usa en la presente memoria, "ensilado de balas" es uno o más cultivos de forraje conformados en una bala y cubiertos con un empaquetado (típicamente una película polimérica) para excluir el oxígeno. Un "cultivo de forraje" es cualquier planta que se cultiva y sirve de alimento para el ganado. Ejemplos no limitantes de cultivos forrajeros adecuados para ensilado en balas incluyen habas, trébol, maíz, caña de maíz, hierba, grano (cebada, avena, arroz, trigo, centeno, mijo), heno, leguminosas (alfalfa, trébol rojo, trébol blanco, trébol híbrido, loto de los prados, vezas, melioto amarillo), sorgos, soja, vegetales, y cualquier combinación de los anteriores.

10 El empaquetado de la bala se conoce en la técnica. En una realización, un dispositivo de empaquetado de balas envuelve la película de empaquetado alrededor de la bala para formar la barrera. Un dispositivo de empaquetado de balas incluye un brazo de carga que eleva la bala y la coloca sobre una mesa de empaquetado. La mesa de empaquetado incluye rodillos y cintas que hacen rotar la bala al tiempo que la propia mesa gira. Un dispositivo de suministro proporciona uno o más rodillos de película de empaquetado. A medida que la mesa gira, la película de empaquetado se estira típicamente a medida que sale del dispositivo de suministro y se envuelve de forma hermética alrededor de la bala para retirar el oxígeno de la misma. Cuando la mesa ha girado un número predeterminado de veces, el dispositivo empuja la mesa de empaquetado para volcar la bala empaquetada fuera de la propia mesa de empaquetado. El dispositivo de suministro corta la película de empaquetado antes de que la bala empaquetada caiga desde la mesa de empaquetado. La operación del dispositivo de empaquetado de balas se puede controlar de forma automática (por medio de un ordenador o dispositivo lógico similar) o de forma manual. Los procedimientos convencionales de empaquetado de balas típicamente envuelven la bala en aproximadamente cuatro a seis capas de película de empaquetado para producir el ensilado de la bala. Una vez empaquetado, el cultivo de forraje se experimenta un proceso de ensilado mediante el cual los microorganismos anaerobios producen la fermentación de los carbohidratos presentes en el cultivo de forraje hasta ácido láctico formando el ensilado. Este proceso de fermentación inhibe el crecimiento de otros microorganismos perjudiciales. El ensilado en balas tiene típicamente un contenido de humedad de un 40 % en peso a un 60 % en peso.

15 El daño a la barrera de recubrimiento, que rodea, o de otra manera que encierra el ensilado en balas resulta perjudicial. Los agujeros o desgarros en la barrera, por ejemplo, permiten que el oxígeno entre en el ensilado en balas. El oxígeno en el ensilado en balas conduce a un deterioro aeróbico del ensilado que tiene como resultado el deterioro del mismo. Las presentes películas multicapa evitan ventajosamente el deterioro aeróbico del ensilado en balas y proporcionan mejores propiedades de barrera y mejor resistencia frente a impacto, desgarro y perforación. Las presentes películas exhiben además propiedades adherentes adecuadas para mantener la barrera hermética intacta durante períodos prolongados - desde aproximadamente un día a aproximadamente un año, o más.

20 En una realización, el método de producción ensilado en balas incluye empaquetar la película de empaquetado alrededor de la bala y formar una barrera hermética con aproximadamente dos capas a aproximadamente seis capas, o dos capas a aproximadamente cuatro capas de la película de empaquetado. En otra realización, el método de producción ensilado en balas incluye formar la barrera hermética con dos capas de película de empaquetado a igual o menos de cuatro capas de película de empaquetado. La capacidad mejorada de barrera frente a oxígeno de la presente película permite la formación de una barrera hermética con menos capas de película de empaquetado, al tiempo que proporciona la misma, o mejor, la resistencia de la bala frente a oxígeno en comparación con películas de ensilado de balas convencionales. En una realización adicional, la película de empaquetado se estira a medida que se envuelve alrededor de la bala.

25 Las presentes películas han mejorado las propiedades de barrera de oxígeno en comparación con las películas de ensilado convencionales. En una realización, el método de producción de ensilado en balas incluye empaquetar la bala con cualquiera de las presentes películas y formar la barrera hermética (con una OTR de menos de 10.800, cc/m²/24 horas) con un 1 % en peso a un 40 % en peso, o de un 5 % en peso a un 30 % en peso, o de un 10 % en peso a un 20 % en peso menos de película basado en el peso de una barrera hermética formada por medio de un procedimiento convencional de empaquetado de ensilado en balas que utiliza una película compuesta por LLDPE. En otra realización, el método de producción de ensilado en balas incluye empaquetar la bala con cualquiera de las presentes películas y formar la barrera hermética (con una OTR de menos de 10.800 cc/m²/24 horas) que tiene un peso que es de un 1 % a un 40 %, o de un 5 % a un 30 %, o de un 10 % en peso a un 20 % en peso menor que el peso de una barrera hermética compuesta por película DOWLEX 2045 y formada por medio de un procedimiento convencional de empaquetado de balas.

30 Otra ventaja de las presentes películas es la capacidad para evitar el deterioro aeróbico del ensilado en balas (1) con una película de empaquetado más delgada que la convencional y/o (2) con un menor número de envolturas de la película de empaquetado de la bala. Por lo tanto, las presentes películas requieren menos película de empaquetado al tiempo que proporcionan la misma o mayor protección de barrera frente a oxígeno a la bala.

En una realización, el método de producción ensilado en balas incluye estirar la película. El estiramiento puede ocurrir antes o durante el empaquetado. La película se puede estirar de un 1 % a un 200 % de la longitud de la película pre-estirada, o de un 10 % a un 100 % de la longitud de la película pre-estirada.

En una realización, la barrera tiene un espesor de 1 μm a 100 μm , o de 2 μm a 50 μm , o de 5 μm a 30 μm .

- 5 Las presentes películas ventajosamente proporcionan una capa de barrera para ensilado en balas que requiere menos material de película para evitar el deterioro aeróbico del ensilado en comparación con las películas convencionales de ensilado de balas.

10 En una realización, se proporciona un método para empaquetado de un artículo sensible al aire. El método incluye empaquetar una película de empaquetado alrededor del artículo sensible al aire y formar una barrera alrededor del elemento sensible al aire. La película de empaquetado se empaqueta alrededor del elemento sensible al aire para producir una barrera que se compone de una, dos, tres, cuatro, o más capas de la película de empaquetado. El método incluye además la prevención, con la barrera, del contacto de menos de 10.800 $\text{cc}/\text{m}^2/24$ h de oxígeno con el elemento sensible al aire.

15 Como se usa en este documento, un "elemento sensible al aire" es un elemento que se degrada con la exposición al aire. Ejemplos no limitantes de artículos sensibles al aire incluyen productos alimenticios, artículos para el hogar, productos químicos y productos farmacéuticos. La película de empaquetado puede empaquetarse sobre el elemento sensible al aire para formar la barrera directamente alrededor de o directamente sobre el elemento sensible al aire.

20 En una realización, el elemento sensible de aire se proporciona en un recipiente. Ejemplos no limitantes de recipientes incluyen botellas, cajas, latas, cajas de cartón, cajas, tambores, y viales. El recipiente se envuelve posteriormente con la película de empaquetado. El método incluye la prevención, con la barrera, menos de 10.800 $\text{cc}/\text{m}^2/24$ h de oxígeno para contactar con el recipiente.

Definiciones

25 Todas las referencias a la Tabla Periódica de los Elementos en la presente memoria se refieren a la Tabla Periódica de los Elementos, publicada y registrada por CRC Press, Inc., 2003. También, cualquier referencia a un Grupo o Grupos es el Grupo o Grupos reflejados en esta Tabla Periódica de los Elementos usando el sistema IUPAC de nomenclatura de grupos. A menos que se indique lo contrario, de forma implícita a partir del contexto, o habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes están basados en peso.

30 El término "comprender", y derivados del mismo, no pretende excluir la presencia de cualquier componente adicional, etapa o procedimiento, sea o no el mismo se divulga en la presente memoria. Con el fin de evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas en la presente memoria mediante el uso del término "comprender" pueden incluir cualquier aditivo adicional, adyuvante o compuesto ya sea polimérico o de otro modo, a menos que se indique lo contrario. Por el contrario, la expresión "consistir esencialmente en" excluye del alcance de cualquier cita posterior cualquier otro componente, etapa o procedimiento, excepto aquellos que no sean esenciales para el funcionamiento. La expresión "que consiste en" excluye cualquier componente, etapa o procedimiento no específicamente indicado o listado. El término "o", a menos que se indique lo contrario, se refiere a los miembros enumerados individualmente, así como en cualquier combinación.

35 Cualquier intervalo numérico citado en la presente memoria, incluye todos los valores desde el valor inferior al valor superior, en incrementos de una unidad, siempre que haya una separación de al menos 2 unidades entre cualquier valor inferior y cualquier valor superior. Como un ejemplo, si se indica que la cantidad de un componente o un valor de una propiedad de composición o física, tal como, por ejemplo, cantidad de un componente de mezcla, temperatura de reblandecimiento, índice en masa fundida, etc., es de entre 1 y 100, se pretende que todos los valores individuales, tales como, 1, 2, 3, etc., y todos los subintervalos, tales como, de 1 a 20, de 55 a 70, de 197 a 100, etc., se enumeren expresamente en la presente memoria descriptiva. Para valores que son menores que uno, una unidad se considera que es 0,0001, 0,001, 0,01 o 0,1, según resulte apropiado. Estos son sólo ejemplos de lo que se pretende específicamente, y debe considerarse que todas las combinaciones posibles de valores numéricos entre el valor más bajo y el valor más alto enumerados se indican de forma expresa en la presente solicitud. En otras palabras, cualquier intervalo numérico indicado en la presente memoria incluye cualquier valor o subintervalo dentro del intervalo establecido. Los intervalos numéricos se citan, como se discute en el presente documento, en referencia a espesor de la película, índice en masa fundida, caudal en masa fundida, porcentaje de cristalinidad, densidad, y otras propiedades.

La expresión "película de capas múltiples," como se usa en la presente memoria, se refiere a una estructura de película con más de una capa.

El término "película", como se usa en la presente memoria, se refiere a una estructura de película con al menos una capa.

55 La expresión "capa interna", como se usa en la presente memoria, se refiere a una capa de película interior que es co-contigua con otra capa en cada superficie.

El término "composición", como se usa en la presente memoria, incluye una mezcla de materiales que comprenden la composición, así como productos de reacción y productos de descomposición formados a partir de los materiales de la composición.

5 El término "polímero" es un compuesto macromolecular preparado mediante polimerización de monómeros del mismo o diferente tipo. "Polímero" incluye homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, interpolímeros y similares. El término "interpolímero" significa un polímero preparado mediante polimerización de al menos dos tipos de monómeros o comonómeros. Incluye, pero no se limita a, copolímeros (que se refieren a polímeros preparados a partir de dos tipos diferentes de monómeros), terpolímeros (que se refiere a polímeros preparados a partir de tres tipos diferentes de monómeros), tetrapolímeros (que se refiere a polímeros preparados a partir de cuatro tipos diferentes de monómeros), y similares.

La expresión "polímero a base de olefina" como se usa en la presente memoria, se refiere a un polímero que comprende, en forma polimerizada, un porcentaje en peso mayoritario de olefina (tal como etileno o propileno) y opcionalmente uno o más de otros comonómeros.

15 El término "interpolímero", como se usa en la presente memoria, se refiere a polímeros preparados por medio de polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. Así pues, el término genérico interpolímero incluye copolímeros, empleado para referirse a polímeros preparados a partir de dos tipos diferentes de monómeros y polímeros preparados a partir de más de dos tipos diferentes de monómeros.

20 El término "mezcla" o la expresión "mezcla polimérica" como se usa en la presente memoria, significan una mezcla de dos o más polímeros. Dicha mezcla puede o no puede ser miscible (sin separación de fases a nivel molecular). Dicha mezcla puede o no tener separación de fases. Dicha mezcla puede o no contener una o más configuraciones de dominio, como se determina a partir de espectroscopia de transmisión de electrones, dispersión de la luz, dispersión de rayos X, y otros métodos conocidos en la técnica.

La expresión "polímero basado en etileno", tal y como se usa en la presente memoria, se refiere a un polímero que comprende, en forma polimerizada, un porcentaje en peso mayoritario de etileno, basado en el peso del polímero.

25 La expresión "interpolímero basado en etileno", como se usa en la presente memoria, se refiere a un polímero que comprende, en forma polimerizada, un porcentaje en peso mayoritario de etileno, basado en el peso total del interpolímero, y al menos un comonómero.

30 La expresión "interpolímero de etileno/ α -olefina" como se usa en la presente memoria, se refiere a un polímero que comprende, en forma polimerizada, un porcentaje en peso mayoritario de etileno, basado en el peso total del interpolímero, un comonómero de α -olefina, y opcionalmente, uno o más de otros comonómeros.

La expresión "polímero basado en propileno," como se usa en la presente memoria, se refiere a un polímero que comprende, en forma polimerizada, un porcentaje en peso mayoritario de propileno, basado en el peso total del polímero más de 50 por ciento en moles de monómero de propileno polimerizado, basado en la cantidad total de monómero(s) polimerizable(s).

35 La expresión "interpolímero basado en propileno", como se usa en la presente memoria, se refiere a un polímero que comprende, en forma polimerizada, un porcentaje en peso mayoritario de propileno, basado en el peso total del interpolímero y al menos un comonómero.

40 La expresión "interpolímero de propileno/ α -olefina" como se usa en la presente memoria, se refiere a un polímero que comprende, en forma polimerizada, un porcentaje en peso mayoritario de propileno, basado en el peso total del interpolímero, un comonómero de α -olefina, y opcionalmente, uno o más de otros comonómeros.

La expresión "interpolímero de propileno/etileno," como se usa en la presente memoria, se refiere a un polímero que comprende, en forma polimerizada, un porcentaje en peso mayoritario de propileno, basado en el peso total del interpolímero, comonómero de etileno y, opcionalmente, uno o más otros comonómeros.

Procedimientos de ensayo

45 Los parámetros de ensayo específicos dentro de cada ensayo dependerán del polímero o mezcla polimérica usada. Algunas de los ensayos a continuación describen los parámetros de ensayo que se indican como representativos de resinas basadas en olefinas. Los parámetros particulares de un ensayo no están destinados a limitar el alcance de la presente divulgación. Los expertos en la técnica comprenderán las limitaciones de un conjunto particular de parámetros de ensayo, y serán capaces de determinar los parámetros apropiados para otros tipos de polímeros y mezclas.

50 Los pesos moleculares medios y las distribuciones de peso molecular para los polímeros de etileno-base se pueden determinar con un sistema cromatográfico que consta de un Polymer Laboratories Modelo PL-210 o un Polymer Laboratories Modelo PL-220. Los compartimentos de columna y carrusel se hacen funcionar a 140°C para los polímeros basados en etileno. Las columnas son tres columnas Polymer Laboratories "10 μ m Mixed-B". El disolvente

es 1,2,4 triclorobenceno. Las muestras se preparan a una concentración de 0,1 gramos de polvo de polímero en 50 mililitros de disolvente. El disolvente utilizado para preparar las muestras contiene 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). Las muestras se preparan agitando ligeramente durante 2 horas a 160°C. El volumen de inyección es de 100 microlitros y el caudal es de 1,0 mililitros/minuto. La calibración del conjunto de columnas de GPC se realiza con patrones de poliestireno de distribución de peso molecular estrecha, adquiridos en Polymer Laboratories (UK). Los pesos moleculares de poliestireno pico estándar se convierten en pesos moleculares de polietileno usando la siguiente ecuación (como se describe en Williams y Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)).

$$M_{\text{polietileno}} = A \times (M_{\text{poliestireno}})^B,$$

donde M es el peso molecular, A tiene un valor de 0,4315 y B es igual a 1,0.

Los cálculos de peso molecular equivalente para los polímeros basados en etileno se realizan usando un soporte lógico Viscotek TriSEC Versión 3.0. Los pesos moleculares para los polímeros basados en propileno pueden determinarse usando relaciones de Mark-Houwink de acuerdo con ASTM D6474.9714-1, donde, para poliestireno, $a = 0,702$ y $\log K = -3,9$, y para los polímeros basados en propileno, $a = 0,725$ y $\log K = -3,721$. Para las muestras basadas en propileno, los compartimentos de columna y carrusel se hacen funcionar a 160°C.

La polidispersidad (M_w/M_n): Una medida de la uniformidad de longitudes de cadena dentro de una muestra polimérica. Se define la amplitud de la distribución del peso molecular. Se obtiene dividiendo el peso molecular medio expresado en peso (M_w) entre el peso molecular medio expresado en número (M_n). El M_w y M_n se determinan por medio de cromatografía líquida-permeabilidad de gel. El porcentaje de cristalinidad para los polímeros basados en etileno y basados en propileno puede determinarse por medio de calorimetría diferencial de barrido (DSC), utilizando un calorímetro de barrido diferencial Modelo TA Instruments Q1000. Se corta una muestra de aproximadamente 5-8 mg tamaño de material objeto de ensayo, y se coloca directamente en la bandeja de DSC para el análisis. Para los materiales de mayor peso molecular, una película delgada que se presiona normalmente a partir de la muestra, pero para algunas muestras de menor peso molecular, puede resultar bien demasiado pegajosa o puede fluir de forma demasiado fácil durante el prensado. Las muestras para el ensayo, sin embargo, se pueden cortar a partir de placas que se preparan, y se usan, para los ensayos de densidad. La muestra se calienta primero a una velocidad de alrededor de 10°C/min a 180°C para los polímeros basados en etileno (230°C para los polímeros basados en propileno), y se mantiene isotérmicamente durante tres minutos a esa temperatura para asegurar la fusión completa (el primer calentamiento). A continuación, la muestra se enfría a una tasa de 10°C por minuto a -60°C para los polímeros basados en etileno (-40°C para los polímeros basados en propileno), y se mantiene isotérmicamente durante tres minutos, después de lo cual, se calienta de nuevo (el segundo calentamiento) a una tasa de 10°C por minuto hasta la fusión completa. El termograma de este segundo calentamiento se denomina "curva de segundo calentamiento". Los termogramas se representan gráficamente como vatios/gramo frente a temperatura.

El porcentaje de cristalinidad de los polímeros basados en etileno se puede calcular usando el calor de los datos de fusión, generado en la segunda curva de calentamiento (el calor de fusión normalmente se calcula automáticamente por medio del equipo típico de DSC comercial, mediante la integración del área relevante bajo la curva de calentamiento). La ecuación para polímeros basados en etileno es $\text{Crist. en porcentaje} = (H_f \div 292 \text{ J/g}) \times 100$; y la ecuación para los polímeros basados en propileno es: $\text{Crist. en porcentaje} = (H_f \div 165 \text{ J/g}) \times 100$. El "Crist. en porcentaje" representa el porcentaje de cristalinidad y " H_f " representa el calor de fusión del polímero en Julios por gramo (J/g).

El(los) punto(s) de fusión (T_m) de los polímeros se puede(n) determinar a partir de la segunda curva de calentamiento obtenida a partir de DSC, como se ha descrito con anterioridad. La temperatura de cristalización (T_c) se puede determinar a partir de la segunda curva de enfriamiento.

La densidad se determina de acuerdo con el procedimiento ASTM D792-00, Método B de American Society for Testing and Materials (ASTM).

El caudal en masa fundida (MFR) en g/10 min para los polímeros basados en propileno se mide usando ASTM D-1238-04 condición de 230°C/2,16 kg.

El índice en masa fundida (I2) en g/10 min para los polímeros basados en etileno se mide usando ASTM D-1238-04, Condición 190°C/2,16 kg.

El Desgarro de Elmendorf mide la fuerza media requerida para propagar el desgarro a través de una longitud especificada de película de plástico en un aparato de ensayo de desgarro de tipo Elmendorf y se mide de acuerdo con ASTM D-1922-06 (tipo-A). Las muestras se cortan en una forma de radio constante y tienen una hendidura precortada. El ensayo se realiza utilizando un péndulo con punta de cuchilla. La fuerza media se calcula a partir de la energía del péndulo perdida mientras se desgarran la muestra de ensayo. La dirección del desgarro se encuentra en la dirección de la máquina (MD) y/o la dirección transversal (CD).

La resistencia al impacto de dardo mide el peso requerido para provocar el fallo de 50 % de las películas ensayadas por impacto de un dardo que cae y se mide por medio de un dispositivo de ensayo de impacto de dardo, de acuerdo

ES 2 809 456 T3

con ISO-7765-1-88: métodos-B de ensayo de caída de dardo; método de diámetro de la cabeza de dardo: 50 mm; altura de caída: 1,5 m.

5 La tasa de transmisión de oxígeno se mide a 25°C, 75 % HR, 1 atm usando un analizador Mocon Ox-Tran Modelo 2/21 de acuerdo con ASTM D 3985-05. La muestra de ensayo se sujeta de manera que separe dos lados de una cámara de ensayo. Un lado está expuesto a una atmósfera de nitrógeno mientras el otro lado está expuesto a una atmósfera de oxígeno. Un sensor coulométrico que controla el puerto de salida del lado de nitrógeno mide la cantidad de oxígeno presente. El ensayo es completo cuando la concentración de oxígeno en la atmósfera del lado de nitrógeno es constante. Para una muestra estirada, la película se estira primero usando una máquina de tracción Instron. La película estirada se mantiene entonces en un bastidor metálico para evitar la relajación de película, 10 posteriormente se coloca en la cámara para medir la transmisión de oxígeno.

El espesor de película se mide con un micrómetro Mitutoyo Digimatic.

15 Resistencia a la tracción: Una medida de la fuerza requerida bajo alargamiento constante para romper una muestra de ensayo de la película; se mide por medio de ASTM D 882-02. Las muestras de ensayo deben tener una relación de anchura con respecto a espesor de al menos 8: 1. Dos conjuntos de muestras se someten a ensayo en cuanto a materiales anisótropos, el primer conjunto en paralelo a la dirección de orientación del polímero (MD - dirección de la máquina) y el segundo conjunto perpendicular a la dirección de orientación del polímero (CD - dirección transversal).

Término	Definición
El alargamiento hasta rotura	Alargamiento de tracción que corresponde al punto de ruptura.
Alargamiento hasta Rendimiento	Alargamiento de tracción que corresponde al punto de rendimiento.
Resistencia a la tracción hasta rotura	Tensión de tracción correspondiente al punto de ruptura.
Resistencia a la tracción hasta Rendimiento	Tensión de tracción correspondiente al punto de rendimiento.
Módulo secante	Pendiente de una línea trazada desde el punto de deformación nula a un punto de la curva tensión-deformación a una deformación especificada.
Tenacidad de la película	Energía por unidad de volumen absorbida por una muestra de ensayo hasta el punto de ruptura durante un ensayo de tracción. El área bajo la curva de tensión-deformación.

Alargamiento: Una medida de la extensión en porcentaje requerida para romper una muestra de ensayo de la película; se mide por medio de ASTM D 882-02.

20 Módulo: La relación del cambio en la fuerza para el cambio en el alargamiento en la parte de línea recta de una curva Instron de ensayos de tracción; se mide por medio de ASTM D 882-02-Método A.

Propagación del desgarro: La fuerza requerida para propagar un desgarro de una pequeña hendidura hecha por una cuchilla afilada en una muestra de ensayo de la película; se mide por medio de ASTM D-1922-06A.

25 Fuerza de perforación: La energía necesaria para perforar una muestra de ensayo de película sometida a restricción, similar a una explosión de bola, como se ha definido con anterioridad. No obstante, el Dispositivo de Ensayo de Tracción Instron tiene la capacidad de medir la curva de tracción/alargamiento hasta rotura. El "gradiente" es la relación del cambio en la fuerza con respecto a cambio en alargamiento en la parte de línea recta de la curva. "Pico" es una medida de la fuerza máxima ejercida sobre la muestra de ensayo para provocar la ruptura. "Energía de Perforación" es una medida de la energía absorbida por la muestra antes de la ruptura. La Fuerza de Perforación se mide por medio de ASTM D 5748-95. 30

A modo de ejemplo y no de limitación, a continuación, se proporcionan ejemplos de la presente divulgación.

Ejemplos

A. Película multicapas

ES 2 809 456 T3

TABLA 1A

Componentes película multicapa					
	Densidad g/cc	MI/MFR	Polímero	Cristalinidad (%)	Tipo
LLDPE	0,92	1,0 MI	etileno/octeno	46,7	Ziegler-Natta
sLLDPE	0,92	0,85 MI	etileno/octeno		metaloceno
Polipropileno (PP)	0,90	2,1 MFR	n/a-homo, isotáctico	49,0	Ziegler-Natta
Copolímero de propileno (PE)	0,90	2,0 MFR	de propileno/etileno	30,4	Ziegler-Natta
HDPE	0,956	1,0 MI	etileno/buteno	52,3	Ziegler-Natta

Las muestras se fabrican en una línea de película soplada Collin (tipo 180/400). Se usan tres extrusores para producir las estructuras de tres capas. Las especificaciones del extrusor se resumen en la siguiente tabla.

TABLA 2

Especificaciones del extrusor y configuración de capas			
Extrusor	A	B	C
Capa	Externa	Interna	Externa
Longitud de husillo (mm)	625	750	625
Diámetro de husillo (mm)	25	30	25

5

Las corrientes en masa fundida se unen a una composición multicapa usando un distribuidor mandril en espiral (modelo RWT 40) que tiene un diámetro de 60 mm y una separación de boquilla de 1,2 mm. El tubo de multicapa formado se enfría usando un anillo de aire de reborde dual. Las temperaturas de extrusión se ajustan en consecuencia para obtener una temperatura de fusión de aproximadamente 220°C para las capas externas y aproximadamente 230°C para la capa interna.

10

Todas las películas se producen usando los siguientes parámetros constantes: rendimiento total = 5 kg/h; relación de soplado (BUR) = 2,5; separación de la boquilla = 1,2; altura de la línea de congelación (FLH) ≈100-150mm; temperatura del aire en anillo de 20°C de enfriamiento; y espesor de película de cualquiera de 25 µm o 50 µm.

15

ES 2 809 456 T3

TABLA 3A

Películas de multicapa – No estiradas									
Nº. Ejemplo	Estructura	Config ² %% Capa	Espesor ³ (µm)	Densidad (g/cc)	OTR cc/m ² /día	DI (g)	Fuerza Perfor. (N)	Desgarro CD (g)	Desgarro MD (g)
Control	LLDPE	100	22,2	0,92	10866,3	162	13	558	289
10	LLDPE/PP/LLDPE	45/10/45	26,8	0,918	7168,9	183	12	663	267
11	LLDPE/PE/LLDPE	45/10/45	28,9	0,918	7176,7	202	17	674	252
12	LLDPE/HDPE/LLDPE	45/10/45	26,0	0,9235	6504,6	157	10	584	259
13	LLDPE/HDPE/LLDPE	40/20/40	28,5	0,9272	5831,9	146	6	573	238
14*	LLDPE/LLDPE/HDPE	45/45/10	27,8	0,9235	7017,7	182	13	645	347

² Configuración de capa basada en el espesor total de la película
³ Espesor basado en el espesor total de película final de capas múltiples
 OTR = tasa de transmisión de oxígeno
 DI = impacto de dardo

TABLA 3B

Películas de multicapa Films-100 % estiradas				
Nº. Ejemplo	Estructura	Config. % Capa ²	Espesor ³ (µm)	OTR cc/m ² /día
Control	LLDPE	100	17	9927
10	LLDPE/PP/LLDPE	45/10/45	23	7046
11	LLDPE/PE/LLDPE	45/10/45	23	6970
12	LLDPE/HDPE/LLDPE	45/10/45	20	5842
13	LLDPE/HDPE/LLDPE	40/20/40	20	5162
14*	LLDPE/LLDPE/HDPE	45/45/10	22	6176

² Configuración de capa basada en el espesor total de la película
³ Espesor basado en el espesor total de película final de capas múltiples
 OTR = tasa de transmisión de oxígeno

TABLA 3C

Películas de multicapa – No estiradas							
Nº. Ejemplo	Estructura	Config. % Capa ²	Espesor ³ (µm)	OTR cc/m ² /día	DI (g)	Desgarro CD (g)	Desgarro MD (g)
15	LLDPE/PP/LLDPE/PP/LLDPE	30/10/20/10/30	50	2722	339	775	484

ES 2 809 456 T3

Películas de multicapa – No estiradas							
Nº. Ejemplo	Estructura	Config. % Capa ²	Espesor ³ (µm)	OTR cc/m ² /día	DI (g)	Desgarro CD (g)	Desgarro MD (g)
16	LLDPE/PP/LLDPE/PP/LLDPE	15/10/50/10/15	50	2692	339	967	404
17	LLDPE/PP/LLDPE/PP/LLDPE	25/5/40/5/25	50	3059	514	1200	729
² Configuración de la capa basada en el espesor total de la película ³ Espesor basado en el espesor total de película final de capas múltiples OTR = tasa de transmisión de oxígeno DI = impacto de dardo *Ejemplo comparativo							

5 Las presentes películas tienen propiedades mejoradas de barrera frente a oxígeno especialmente en comparación con los sistemas convencionales de almacenamiento en silos y en apilado. Las presentes películas muestran propiedades mecánicas que son al menos tan buenas como (o mejor que) las películas de ensilado convencionales. Las presentes películas reducen ventajosamente la cantidad de material de película requerida para empaquetar el ensilado en balas – reduciendo los costes y mejorando la eficiencia de producción.

REIVINDICACIONES

1. Una película multicapa que comprende:

Una capa interna localizada entre una primera capa externa y una segunda capa externa, consistiendo la capa interna en un componente seleccionado del grupo que consiste en (a) un polietileno de alta densidad que es un copolímero de etileno/buteno que tiene una densidad de 0,940 g/cc a 0,970 g/cc medido usando la norma ASTM D792-00, Método B, un índice en masa fundida de 0,1 g/10 min a 10 g/10 min medido usando la norma ASTM D-1238-04, condición 190°C/2,16 kg y una cristalinidad de 40% a 60%, (b) un homopolímero de propileno que tiene una densidad de 0,88 g/cc a 0,92 g/cc medido usando la norma ASTM D792-00, Método B, un índice de fluidez de 1,0 g/10 min a 2,1 g/10 min medido usando la norma ASTM D-1238-04, condición 230°C/2,16 kg, y una cristalinidad de 40% a 60% y (c) a un copolímero de propileno/etileno que tiene una densidad de 0,85 g/cc a 0,95 g/cc medido usando la norma ASTM D792-00, Método B, un índice de fluidez de 0,1 g/10 min a 2,0 g/10 min medido usando la norma ASTM D-1238-04, condición 230°C/2,16 kg, y una cristalinidad de 20% a 40%;

la primera capa externa y la segunda capa externa siendo iguales o diferentes, consistiendo cada capa externa en un polietileno lineal de baja densidad que es un copolímero de etileno/octeno que tiene una densidad de 0,91 g/cc a 0,93 g/cc medida usando la norma ASTM D792-00, Método B, un índice de fluidez de 0,1 g/10 min a 10 g/10 min medido usando la norma ASTM D-1238-04, condición 190°C/2,16 kg, y una cristalinidad de 40% a 50%, en donde un espesor de al menos una capa externa es mayor que el espesor de la capa interna, teniendo la película multicapa un espesor de 1 µm a 100 µm, teniendo la película multicapa una tasa de transmisión de oxígeno menor que 10.800 cc/m²/24h medida de acuerdo con la norma ASTM D 3985-05.

2. La película multicapa de la reivindicación 1, en donde el espesor de cada capa externa es mayor que el espesor de la capa interna.

3. La película multicapa de cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en donde la capa interna tiene un espesor menor que o igual al 20% del espesor total de la película.

4. La película multicapa de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, que tiene una tasa de transmisión de oxígeno de 5.000 a 9,000 cc/m²/24h medida de acuerdo con la norma ASTM D 3985-05.

5. La película multicapa de cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde el componente de la capa interna es un homopolímero de propileno que tiene una densidad de 0,88-0,92 g/cc medida usando la norma ASTM D792-00, Método B, un índice de fusión de 1,0-2,1 g/10 min medido usando la norma ASTM D-1238-04, condición 230°C/2,16 kg, y una cristalinidad de 40-60%, y cada una de las capas externas consiste en un polietileno lineal de baja densidad que es un copolímero de etileno/octeno que tiene una densidad de 0,91-0,93 g/cc medida usando la norma ASTM D792-00, Método B, un índice en masa fundida de 0,1-10 g/10 min medido usando la norma ASTM D-1238-04, condición 190°C/2,16 kg, y una cristalinidad de 40-50%.

6. La película multicapa de cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde el componente de la capa interna es un copolímero de propileno/etileno que tiene una densidad de 0,85-0,95 g/cc medida usando la norma ASTM D792-00, Método B, un índice de fluidez de 0,1-2,0 g/10 min medido usando la norma ASTM D-1238-04, condición 230°C/2,16 kg, y una cristalinidad de 20-40% y cada una de las capas externas consiste en un polietileno lineal de baja densidad que es un copolímero de etileno/octeno que tiene una densidad de 0,91-0,93 g/cc medida usando la norma ASTM D792-00, Método B, un índice de fluidez de 0,1-10 g/10 min medido usando la norma ASTM D-1238-04, condición 190°C/2,16 kg, y una cristalinidad de 40-50%.

7. La película multicapa de cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde el componente de la capa interna es un polietileno de alta densidad que es un copolímero de etileno/buteno que tiene una densidad de 0,94-0,97 g/cc medida usando la norma ASTM D792-00, Método B, un índice en masa fundida de 0,1-10 g/10 min medido usando la norma ASTM D-1238-04, condición 190°C/2,16 kg, y una cristalinidad de 40-60% y cada una de las capas externas consiste en un polietileno lineal de baja densidad que es copolímero de etileno/octeno que tiene una densidad de 0,91-0,93 g/cc medida usando la norma ASTM D792-00, Método B, un índice en masa fundida de 0,1-10 g/10 min medido usando la norma D-1238-04, condición 190°C/2,16 kg, y una cristalinidad de 40-50%.

8. Un método para producir ensilado en balas, que comprende:

envolver una película de empaquetado alrededor de una bala de un cultivo de forraje, en donde la película comprende una película multicapa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-7;

formar, con la película de empaquetado, una barrera hermética al aire alrededor de la bala; y

evitar, con la barrera, que menos de 10.800 cc/m²/24 horas de oxígeno se ponga en contacto con la bala.

9. El método de la reivindicación 8, que comprende estirar la película de empaquetado durante el empaquetado.