



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 361 734**

51 Int. Cl.:
C08J 5/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02750164 .2**

96 Fecha de presentación : **19.07.2002**

97 Número de publicación de la solicitud: **1412420**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.04.2004**

54 Título: **Películas de polietileno con propiedades físicas mejoradas.**

30 Prioridad: **19.07.2001 US 306600 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
21.06.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
21.06.2011

73 Titular/es: **Univation Technologies L.L.C.**
Suite 1950, 5555 San Felipe
Houston, Texas 77056, US

72 Inventor/es: **Farley, James, M.;**
Szul, John, F. y
McKee, Matthew, Gary

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 361 734 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 polietileno con propiedades físicas mejoradas

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a películas que presentan un equilibrio superior de propiedades físicas y a un polietileno catalizado con metaloceno usado para preparar las películas que es más fácil de procesar que las poliolefinas y/o polietilenos producidos con el catalizador de metaloceno previo. Las películas se producen con polietilenos que tienen una distribución de composición (DC) relativamente ancha y una distribución de peso molecular (DPM) relativamente ancha.

Antecedentes

10 Se conocen interpolímeros de etileno catalizados con metaloceno que tienen propiedades de procesamiento y de película mejoradas tales como resistencia al impacto por caída de dardo (dardo). Sin embargo, ninguno de los cuerpos de conocimiento existentes alcanza el equilibrio de propiedades físicas, las propiedades moleculares y la facilidad de procesamiento tratada en este documento. Se sabe que el polietileno lineal de baja densidad catalizado por Ziegler-Natta (Z-N LLDPE) convencional tiene rigidez buena como se expresa por el módulo secante al 1% y buena resistencia
15 al desgarro de Elmendorf.

Sin embargo, el conocimiento convencional en la técnica de las películas de polietileno es que aumentando la orientación en la dirección de la máquina (DM) en películas durante la fabricación de estas películas disminuirán propiedades físicas tales como la resistencia al desgarro en DM.

20 En este punto, en Polymer Engineering and Science, mediados de octubre de 1994, vol. 34, n° 19, los autores tratan el procesamiento de las relaciones de propiedades estructurales en la película soplada de polietileno. Los autores sugieren que se encuentra que el desgarro de Elmendorf en DM está inversamente relacionado con la relación de reducción y el encogimiento en DM.

Además, en Polymer, 41 (2000) 9205-9217, los autores sugieren que a altas tasas de extensión en DM un mayor número de moléculas se orientará a lo largo de DM antes de la aparición de cristalización, y que esto es perjudicial
25 desde una perspectiva del rendimiento del desgarro en DM.

Los componentes del catalizador de metaloceno pueden combinarse para formar composiciones de mezclas como se describen en la publicación PCT W0 90/03414 publicada el 5 de abril de 1990. También pueden usarse metalocenos mixtos como se describen en las patentes de EE.UU. n° 4.937.299 y 4.935.474 para producir polímeros que tienen una distribución de peso molecular ancha y/o una distribución de peso molecular multimodal.

30 El documento US 6.340.532 desvela películas contraídas hechas de LLDPE "pseudohomogéneo" preparado con un catalizador de Ziegler-Natta que tiene un componente de magnesio y un componente de titanio. La película contraída no comprende hafnio y tiene valores de desgarro en DM y en DT relativamente bajos.

35 El documento WO 84/02707 desvela un procedimiento para mejorar la resistencia al impacto y la resistencia de películas de LLDPE mediante laminado por compresión. Sin embargo, la relación de resistencia al desgarro en DM/DT siempre es inferior a 0,9.

El documento US 6.248.845 desvela la preparación de un gran número de polietilenos catalizados con hafnoceno. Sin embargo, las únicas películas preparadas se preparan usando un polímero producido por un catalizador que comprende tanto Zr como Hf. La relación de resistencia al desgarro en DM/DT de las películas obtenidas es muy inferior de 0,9.

40 El documento US 5.514.455 sugiere que una reducción en el calibre de las películas de polietileno produce un aumento en los valores de desgarro. Este documento emplea un catalizador de titanio-magnesio para la producción de polietileno e incluye residuos de titanio en el polietileno. Los valores notificados del desgarro de Elmendorf en dirección de la máquina (DM) con respecto al desgarro en la dirección transversal (DT) están en el intervalo de 0,1-0,3 para ejemplos inventivos.

45 El documento US 5.744.551 sugiere un equilibrio de la mejora de la propiedad del desgarro. Este documento también emplea un catalizador de titanio-magnesio para la producción de polietileno e incluye residuos de titanio en el polietileno. Además, las relaciones de desgarro en DM/DT están en el intervalo de 0,63-0,80 para ejemplos inventivos.

50 El documento US. 5.382.630 desvela mezclas de interpolímeros de etileno lineal preparadas a partir de componentes que pueden tener el mismo peso molecular, pero diferentes contenidos de comonomero, o los mismos contenidos de comonomero pero diferentes pesos moleculares, o contenidos de comonomero que aumentan con el peso molecular. El documento US 5.382.630 sugiere mezclas de polietileno multimodales para que pueda controlarse la resistencia al desgarro. Sin embargo, este documento sólo usa desgarro intrínseco, y no menciona nada sobre relaciones de desgarro

de Elmendorf en DM/DT y sobre ningún otro valor, excepto el desgarro intrínseco.

Por tanto, en los documentos US 6.242.545 y US 6.248.845, además de las solicitudes provisionales USSN 60/306.503 presentada el 19 de julio de 2001 y 60/306.903 presentada el 19 de julio de 2001, los titulares de las patentes/solicitantes de estos documentos informaron de la producción de tanto polietilenos de peso molecular estrecho de distribución de composición ancha como de polietilenos de distribución de peso molecular relativamente ancha de distribución de composición ancha. Sin embargo, estos documentos muestran una mejora en el desgarro en DM de la película colada, pero ninguna mejora apreciable para la película soplada.

Por tanto, existe una necesidad comercial de una película de poliolefina, más específicamente una película de polietileno soplada, que tenga alto desgarro en la dirección de la máquina (desgarro en DM) y/o alto desgarro en la dirección transversal (desgarro en DT) y/o alta resistencia al impacto por caída de dardo (dardo) hecha de un polietileno que es más fácil de procesar que los polietilenos lineales de baja densidad producidos con catalizador de metaloceno (mLLDPE) anteriores. En otras palabras, se desea tener la capacidad de procesamiento, la rigidez y la resistencia al desgarro de un ZN-LLDPE combinado con la resistencia al impacto por dardo de un mLLDPE

Resumen

Sorprendentemente, los inventores han descubierto ahora que películas que presentan tales propiedades físicas mejoradas son el resultado de un polietileno que se produce en un único reactor con un catalizador sustancialmente único. Tales propiedades físicas mejoradas son inesperadas y sorprendentes. Además, la resistencia al desgarro en DM de estas películas puede aumentarse aumentando la orientación en DM de estas películas durante su fabricación, que también es inesperada y sorprendente.

Los inventores contemplan una película que comprende un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), teniendo la película una relación de desgarro en DM con respecto a desgarro en DT, ambos determinados por ASTM D 1922, de $\geq 0,9$, o $\geq 1,0$, o $\geq 1,1$, o $\geq 1,2$, o $\geq 1,3$ para una película de $\leq 25 \mu\text{m}$, comprendiendo dicho LLDPE i) hafnio en una cantidad inferior a 5 ppm, ii) teniendo un CDBI o $\leq 55\%$ (CRYSTAF), y iii) una DPM de 2,5 a 7.

En otra realización los inventores contemplan que tales películas tendrán un desgarro en DM $\geq 13,78 \text{ g}/\mu\text{m}$ (350 g/milésima de pulgada) y un impacto por caída de dardo, como se determina por ASTM D-1709, $\geq 19,68 \text{ g}/\mu\text{m}$ (500 g/milésima de pulgada).

Realizaciones adicionales incluyen:

una película de poliolefina como se ha definido anteriormente que comprende un LLDPE en el que la película tiene un desgarro en DM $\geq 17,62 \text{ g}/\mu\text{m}$ (450 g/milésima de pulgada) y un impacto por caída de dardo $\geq 19,68 \text{ g}/\mu\text{m}$ (500 g/milésima de pulgada).

También se contempla una película de polietileno que comprende un LLDPE en el que la película tiene una relación directa entre el desgarro en DM y el encogimiento en DM o relación de reducción.

Breve descripción del dibujo

Estas y otras características, aspectos y ventajas de realizaciones de la invención de los inventores se entenderán mejor con referencia a la siguiente descripción, reivindicaciones adjuntas y el dibujo adjunto, en el que:

la Figura 1 muestra los datos representados como desgarro en DM frente a encogimiento en DM. Los datos de las películas de realizaciones de la presente invención se representan además de los datos de Polymer Engineering and Science, mediados de octubre de 1994, vol. 34, n° 19, para comparación.

Descripción detallada

En ciertas realizaciones de la invención de los inventores se contemplan películas que tienen un único equilibrio de desgarro en DM y en DT, y/o un desgarro en DM simultáneamente creciente con encogimiento en DM creciente.

Lo siguiente es una descripción detallada de ciertas combinaciones de técnicas de fabricación de polietileno, el uso de tales polietilenos así fabricados en películas y la fabricación de estas películas en artículos útiles tales como bolsas de basura o sacos de transporte para uso pesado, y el uso de estos artículos. Aquellos expertos en la materia apreciarán que pueden hacerse numerosas modificaciones a estas realizaciones sin apartarse del alcance de la invención de los inventores. Por ejemplo, aunque se tratan y se ejemplifican ciertas técnicas de extrusión de películas específicas usando ciertos polietilenos, también se contemplan otros polietilenos y parámetros de extrusión. Adicionalmente, aunque las bolsas de basura y los sacos de transporte para uso pesado están entre los usos para las realizaciones de las películas inventivas de los inventores, también se contemplan otros usos.

En la medida en que esta descripción es específica es únicamente con el fin de ilustrar ciertas realizaciones de la

invención y no debe considerarse como limitante de los presentes conceptos inventivos para estas realizaciones específicas.

La película de la invención puede tener un espesor total que oscila de $\geq 0,1$, o $\geq 0,2$, o $\geq 0,3$ milésimas de pulgada, ($\geq 2,5$, o $\geq 5,1$, o $\geq 7,6$ micrómetros) o ≤ 3 o $\leq 2,5$, o ≤ 2 , o $\leq 1,5$, o ≤ 1 , o $\leq 0,8$, o $\leq 0,75$, o $\leq 0,6$ milésimas de pulgada (≤ 76 o ≤ 64 , o ≤ 51 , o ≤ 38 , o ≤ 25 , o ≤ 20 , o ≤ 19 , o ≤ 15 micrómetros).

Componentes de catalizador y sistemas de catalizadores

Las realizaciones de la invención de los inventores incluyen el uso de un sistema de catalizadores del tipo metaloceno del metal de transición hafnio como se describe en los documentos US 6.242.545 y/o US 6.248.845. Las técnicas para la preparación del catalizador están incluidas en estos documentos y las técnicas también se ejemplifican por el Ejemplo 1 en este documento.

Adicionalmente, en otra realización, el procedimiento de la invención usa un catalizador de polimerización en una forma soportada, por ejemplo, depositado sobre, unido a, puesto en contacto con o incorporado dentro de, adsorbido o absorbido en o sobre, un soporte o vehículo. En otra realización, el metaloceno se introduce sobre un soporte suspendiendo un activador previamente soportado en aceite, un hidrocarburo tal como pentano, disolvente o no disolvente, luego añadiendo el metaloceno como un sólido mientras se agita. El metaloceno pueden ser sólidos finamente divididos. Aunque el metaloceno es normalmente de solubilidad muy baja en el medio diluyente, se encuentra que se distribuye sobre el soporte y es activo para la polimerización. Pueden usarse medios de solubilización muy baja tales como aceite mineral (por ejemplo, Kaydo® o Drakol®) o pentano. El diluyente puede separarse por filtración y el sólido restante muestra una capacidad de polimerización mucho mayor a la esperada si el catalizador se hubiera preparado por procedimientos tradicionales tales como poner en contacto el catalizador con metilaluminoxano en tolueno, poner en contacto con el soporte, seguido de eliminación del disolvente. Si el diluyente es volátil, tal como pentano, puede eliminarse a vacío o mediante purga con nitrógeno para proporcionar un catalizador activo. El tiempo de mezclado puede ser superior a 4 horas, pero tiempos más cortos son adecuados. Tales técnicas también se ejemplifican por el Ejemplo 23 en este documento.

Procedimiento de polimerización de la invención

Los compuestos de catalizadores y sistemas de catalizadores del tipo metaloceno del metal de transición hafnio de ligandos voluminosos sustituidos tratados anteriormente son aptos para la polimerización de monómeros, y opcionalmente uno o más comonómeros, en cualquier procedimiento de polimerización, fase en disolución, fase gaseosa o fase en suspensión.

En una realización, la invención de los inventores se refiere a reacciones de polimerización o copolimerización en fase en disolución, suspensión o gaseosa que implican la polimerización de uno o más de los monómeros que tienen de 2 a 30 átomos de carbono, o 2-12 átomos de carbono, o 2 a 8 átomos de carbono. La invención es muy adecuada para las reacciones de copolimerización que implican la polimerización de uno o más de los monómeros, por ejemplo, monómeros de alfa-olefina de etileno, propileno, 1-butenio, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno y olefinas cíclicas tales como ciclopenteno, y estireno o una combinación de los mismos. Otros monómeros pueden incluir monómeros de vinilo polares, diolefinas tales como dienos, polienos, monómeros de norborneno, norbornadieno, acetileno y aldehído. Generalmente se produce un copolímero de etileno.

En otra realización, el procedimiento de la invención se refiere a la polimerización de etileno y al menos un comonómero que tiene de 4 a 8 átomos de carbono. Los comonómeros pueden ser 1-butenio, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno y 1-octeno.

Normalmente, en un procedimiento de polimerización en fase gaseosa se emplea un ciclo continuo en el que en una parte del ciclo de un reactor, una corriente de gas de recirculación, conocida de otro modo como una corriente de recirculación o medio de fluidización, se calienta en el reactor mediante el calor de polimerización. Este calor se elimina en otra parte del ciclo mediante un sistema de enfriamiento externo al reactor (véanse, por ejemplo, las patentes de EE.UU. n° 4.543.399, 4.588.790, 5.028.670, 5.317.036, 5.352.749, 5.405.922, 5.436.304, 5.453.471, 5.462.999, 5.616.661 y 5.668.228, estando todas completamente incorporadas en este documento por referencia).

Generalmente, en un procedimiento en lecho fluidizado de gas para producir polímeros, una corriente gaseosa que contiene uno o más monómeros se recircula continuamente por un lecho fluidizado en presencia de un catalizador bajo condiciones reactivas. La corriente gaseosa se extrae del lecho fluidizado y se recircula de nuevo al reactor. Simultáneamente, el producto de polímero se extrae del reactor y se añade monómero fresco para sustituir el monómero polimerizado. La presión del reactor puede variar de 100 psig (680 kPag) - 500 psig (3448 kPag), o en el intervalo de 200 psig (1379 kPag) - 400 psig (2759 kPag), o en el intervalo de 250 psig (1724 kPag) - 350 psig (2414 kPag). La temperatura del reactor puede variar entre 60°C - 120°C, o 60°C - 115°C, o en el intervalo de 70°C - 110°C, o en el intervalo de 70°C - 95°C, o 70-90°C. La productividad del catalizador o el sistema de catalizadores está influenciada por la presión parcial del monómero principal. El porcentaje en moles del monómero principal, etileno, es el 25 - 90 por

ciento en moles, o el 50 - 90 por ciento en moles, o el 70 - 85 por ciento en moles, y la presión parcial del monómero está en el intervalo de 75 psia (517 kPa) - 300 psia (2069 kPa), o 100-275 psia (689 - 1894 kPa), o 150-265 psia (1034 - 1826 kPa), o 200-250 psia (1378 - 1722 kPa), que son condiciones normales en un procedimiento de polimerización en fase gaseosa.

- 5 La densidad aparente fijada para los polímeros producidos mediante el procedimiento de la invención está el intervalo de 10 - 35 lb/ft³ (160 - 561 kg/m³), o de 12 - 35 lb/ft³ (193 - 561 kg/m³), o de 14 - 32 lb/ft³ (224 - 513 kg/m³), o de 15 - 30 lb/ft³ (240 - 481 kg/m³).

- 10 Otros procedimientos en fase gaseosa contemplados mediante el procedimiento de la invención incluyen aquellos descritos en las patentes de EE.UU. n° 5.627.242, 5.665.818 y 5.677.375 y las publicaciones europeas EP-A-0 794 200, EP-A-0 802 202 y EP-B 634 421, estando todas completamente incorporadas en este documento por referencia.

- 15 Una realización del procedimiento de la invención es un procedimiento, un procedimiento en fase en suspensión o gaseosa, o un procedimiento en fase gaseosa, operado en ausencia sustancial de o esencialmente libre de cualquier secuestrante tal como trietilaluminio, trimetilaluminio, tri-isobutilaluminio y tri-n-hexilaluminio y cloruro de dietilaluminio y similares. Este procedimiento se describe en la publicación PCT WO 96/08520, que se incorpora completamente en este documento por referencia.

- 20 Un procedimiento de polimerización en suspensión usa generalmente presiones en el intervalo de 1 a 50 atmósferas e incluso mayores y temperaturas en el intervalo de 0°C a 200°C. En una polimerización en suspensión, una suspensión de polímero particulado sólido se forma en un medio de polimerización líquido al que se añaden etileno y comonómeros y frecuentemente hidrógeno junto con el catalizador. El líquido empleado en el medio de polimerización puede ser alcano o cicloalcano, o un hidrocarburo aromático tal como tolueno, etilbenceno o xileno. El medio empleado deberá ser líquido bajo las condiciones de polimerización y relativamente inerte. Puede emplearse medio de hexano o isobutano.

- 25 En una realización, una técnica de polimerización de la invención se refiere en lo sucesivo a un procedimiento en forma de partícula o en suspensión en el que la temperatura se mantiene por debajo de la temperatura a la que el polímero se disuelve. Tal técnica es muy conocida en la técnica, véase, por ejemplo la patente de EE.UU. n° 3.248.179. La temperatura en el procedimiento en forma de partícula está dentro del intervalo de 185°F (85°C) a 230°F (110°C). Dos procedimientos de polimerización para el procedimiento en suspensión son aquellos que emplean un reactor de bucle y aquellos que utilizan una pluralidad de reactores agitados en serie, en paralelo, o combinaciones de los mismos. Ejemplos no limitantes de procedimientos en suspensión incluyen procedimientos de bucle continuo o en tanques agitados. Por tanto, otros ejemplos de procedimientos en suspensión se describen en la patente de EE.UU. n° 4.613.484, que se incorpora completamente en este documento por referencia.

En una realización, el reactor utilizado en la presente invención puede producir más de 500 lb/h (227 kg/h) a 200.000 lb/h (90.900 kg/h) o más de polímero, o más de 1000 lb/h (455 kg/h), o más de 10.000 lb/h (4540 kg/h), o más de 25.000 lb/h (11.300 kg/h), o más de 35.000 lb/h (15.900 kg/h), o más de 50.000 lb/h (22.700 kg/h) o más de 65.000 lb/h (29.000 kg/h) a más de 100.000 lb/h (45.500 kg/h).

35 **Producto de polímero**

- Los polímeros usados en la presente invención normalmente tienen una densidad en el intervalo de 0,86 g/cc - 0,97 g/cc, o en el intervalo de 0,88 g/cc - 0,965 g/cc, o en el intervalo de 0,900 g/cc - 0,96 g/cc, o en el intervalo de 0,905 g/cc - 0,95 g/cc, o en el intervalo de 0,910 g/cc - 0,940 g/cc, o más de 0,910 g/cc, o más de 0,915 g/cc. Los polietilenos en 0,915 - 0,940 g/cc generalmente se consideran LLDPE. Los polímeros de la invención tienen una distribución de peso molecular, un peso molecular promedio en peso con respecto al peso molecular promedio en número (M_w/M_n), de 2,5 - 7, o 2,7 - 6, o 2,8 - 5. Por tanto, los polímeros de la invención tienen una distribución de composición polimodal ancha (CDBI) $\leq 55\%$, o $\leq 50\%$, o $\leq 45\%$, o $\leq 40\%$ como se determina por CRYSTAF. Los polímeros producidos mediante el procedimiento de la invención, particularmente en un procedimiento en fase en suspensión y gaseosa, contienen menos de 5 ppm de hafnio, generalmente menos de 2 ppm de hafnio, o menos de 1,5 ppm de hafnio, o menos de 1 ppm de hafnio. Adicionalmente, los inventores contemplan que los polietilenos de realizaciones de la invención de los inventores tengan de cantidades de pequeñas a ninguna de titanio, ≤ 5 ppm, o ≤ 3 ppm, o ≤ 1 ppm, o cero detectables por técnicas analíticas actuales.

- Los polímeros usados para hacer la película de la invención también son útiles en otras operaciones de formación tales como extrusión y coextrusión de hojas y fibras, además de moldeo por soplado, moldeo por inyección y moldeo por rotación. Las películas incluyen películas sopladas o coladas formadas por coextrusión o por laminación útiles como película contraída, película transparente, película estirada, películas sellantes, películas orientadas, envases para aperitivos, bolsas de uso pesado, sacos para comestibles, envases de alimentos horneados y congelados, envases médicos, embalajes industriales, membranas, etc. en aplicaciones en contacto con alimentos y en contacto sin alimentos. Las fibras incluyen operaciones de fibras hiladas por fusión, hiladas en disolución y fundidas y sopladas para uso en forma tejida o no tejida para hacer filtros, tejidos para pañales, prendas médicas, geotextiles, etc. Los artículos

extruídos incluyen tubos médicos, recubrimientos de alambres y cables, geomembranas y revestimientos de estanques. Los artículos moldeados incluyen construcciones de una única y múltiples capas en forma de botellas, tanques, artículos huecos grandes, recipientes rígidos para alimentos y juguetes, etc.

En una realización de la presente invención, el producto de polimerización es una resina de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) producida por la polimerización de etileno y un comonomero de alfa-olefina, o 1-hexeno, o 1-octeno, hasta el punto de un contenido incorporado de comonomero de alfa-olefina del 1 al 5% en moles, para una densidad de polímero de $\geq 0,915 \text{ g/cm}^3$ y un peso molecular promedio en peso de polímero ≥ 25.000 y tal copolímero de etileno-alfa-olefina se produce con un sistema de catalizadores cuyo componente de hafnoceno es al menos el 95% en moles, o más, de todo el componente del compuesto de metal de transición. En otra realización de la presente invención, las resinas de LLDPE así producidas por un sistema de catalizadores de la presente invención se convierten después en un artículo de película.

Extrusión de películas y propiedades de las películas

Tales resinas de LLDPE se extruyen más fácilmente en productos de película mediante técnicas de procesamiento de películas coladas o sopladas con menor carga de motor, mayor rendimiento y/o presión del cabezal reducida en comparación con resinas EXCEED™ (disponibles de ExxonMobil Chemical Co.) de índice de fusión comparable, tipo de comonomero y densidad. Tales resinas de LLDPE tienen, para un IF comparable, un mayor peso molecular promedio en peso y una DPM más ancha que una resina EXCEED™. La mejora en el equilibrio de propiedades del desgarro puede expresarse como una relación del desgarro en DM con respecto al desgarro en DT (Elmendorf). Para realizaciones de la invención de los inventores, esta relación será generalmente $\geq 0,9$, o $\geq 1,0$, o $\geq 1,1$, o $\geq 1,2$, o $\geq 1,3$. En otra realización se contemplan valores de desgarro en DM de $\geq 13,70 \text{ g/}\mu\text{m}$ (350 g/milésima de pulgada), o $\geq 15,66 \text{ g/}\mu\text{m}$ (400 g/milésima de pulgada), o $\geq 17,62 \text{ g/}\mu\text{m}$ (450 g/milésima de pulgada) o $\geq 19,68 \text{ g/}\mu\text{m}$ (500 g/milésima de pulgada). Se cree que el desgarro intrínseco, determinado usando el mismo ensayo que tanto para el desgarro en DM como en DT, pero preparada mediante moldeo por compresión de una placa, es generalmente mayor que el desgarro en DM para materiales de LLDPE. Sin embargo, en realizaciones de la invención de los inventores, el desgarro intrínseco dividido entre el desgarro en DM de Elmendorf será ≥ 1 , o $\geq 1,1$, o $\geq 1,2$, o $\geq 1,4$, o $\geq 1,6$. En otras realizaciones, la resistencia al impacto por caída de dardo (dardo) será $\geq 19,68 \text{ g/}\mu\text{m}$ (500 g/milésima de pulgada), en otras realizaciones este dardo se combinará con el excelente valor del desgarro en DM. En otras realizaciones, los parámetros de procesamiento usados durante la preparación de la película pueden usarse para mejorar las propiedades físicas, especialmente el desgarro en DM. Se sabe que parámetros tales como la temperatura de fusión (extrusión), la ranura de la boquilla, la relación de soplado (RS) y el calibre de la película final pueden influir en las propiedades de la película. La relación de reducción (RR) se define como:

$$RR = \frac{\text{ranura de la boquilla}}{\text{espesor de la película final} \times RS}$$

Las tensiones residuales puestas en la película como resultado de estas variables de extrusión pueden guardar una correlación con las mediciones del encogimiento. Normalmente hay una relación directa entre el encogimiento y la RR, y una relación inversa entre el encogimiento y el desgarro en DM. En realizaciones de la invención de los inventores, los inventores encuentran una relación directa entre el encogimiento y la RR, pero contrario a la técnica anterior e inesperadamente y sorprendentemente, los inventores encuentran una relación directa entre el desgarro en DM y el encogimiento en DM.

En tales realizaciones, el desgarro en DM será $\geq 19,68 \text{ g/}\mu\text{m}$ (500 g/milésima de pulgada), o $\geq 21,54 \text{ g/}\mu\text{m}$ (550 g/milésima de pulgada) y simultáneamente el encogimiento en DM será $\geq 70\%$, o $\geq 75\%$.

Adicionalmente, mientras que algunas mejoras de las propiedades físicas pueden observarse sobre película gruesa, superior a 3 milésimas de pulgada, usando otros polietilenos y formada sin usar las técnicas de extrusión de películas explicadas resumidamente en este documento, los inventores contemplan generalmente que películas comerciales que utilizan los polietilenos presentemente desvelados y las técnicas de extrusión, y los artículos hechos a partir de las mismas, tendrán un espesor de $25 \mu\text{m}$ (1 milésima de pulgada), o $\geq 2,5 \mu\text{m}$ (0,1 milésima de pulgada) o $\geq 5,0 \mu\text{m}$ (0,2 milésimas de pulgada). Las mejoras de las propiedades también pueden observarse a tasas de extrusión no comerciales bajas generalmente inaceptables. Sin embargo, las propiedades de la película de realizaciones de la invención de los inventores podrán obtenerse generalmente a $\geq 1,4$ (8), o $\geq 1,8$ (10) o $\geq 2,2$ (12) o $\geq 2,5$ (14), o $\geq 2,9$ (16), o $\geq 3,2$ (18) o más kilogramos (libras) de entrada de polímero por hora por cm (pulgada) de circunferencia de la boquilla.

Los LLDPE como se han descrito anteriormente, con hexeno como comonomero, presentarán un peso molecular promedio en peso de 25.000 - 200.000 a valores de IF correspondientes que oscilan entre 10 - 0,1 de IF, y el peso molecular promedio en peso oscila de 80.000 - 150.000, dentro de cuyo intervalo el índice de fusión oscila respectivamente de un valor de 3 - 0,5. Para tales resinas de LLDPE, la relación de índice de fusión (RIF definida por I_{21}/I_2 descrito en este documento) es ≥ 20 o ≤ 40 , 40, y o ≥ 25 o ≥ 35 .

Las ranuras de la boquilla típicas oscilan de 0,75 - 3,00 mm (30 - 120 milésimas de pulgada), o 1,50 - 2,75 mm (60 - 110 milésimas de pulgada). Las temperaturas de fusión oscilan de 177 - 288°C (350 - 550°F), o 199 - 232°C (390 - 450°F). Las relaciones de reducción oscilan de 20 - 50, o aproximadamente 30 - 40.

- 5 Los inventores contemplan que ciertas condiciones de extrusión pueden usarse en una cantidad eficaz, en combinación o individualmente, para lograr una o más de las propiedades físicas tratadas en este documento. Por cantidad eficaz los inventores pretenden que con la orientación facilitada en este documento, acoplada con la habilidad ordinaria en la técnica de la extrusión, el experto pueda seleccionar condiciones para lograr estas propiedades.

Definiciones y protocolos de ensayo

Índice de fusión (IF)	g/10 min	ASTM D-1238, condición a 190°C
Densidad	g/cc	ASTM-D-1238
Impacto por caída de dardo F ₅₀	g y g/μm (g/milésima de pulgada)	ASTM D-1709
Desgarro de Elmendorf	g (g/μm (g/milésima de pulgada))	ASTM D-1922
Módulo secante (1%)	psi	ASTM D-790A
Encogimiento	%	Procedimiento de ensayo de Univation*

- 10 *Especímenes circulares para la medición del encogimiento se cortaron de la película usando una boquilla de 100 mm de diámetro. Las muestras están marcadas en sus direcciones respectivas. Las muestras se empolvieron con talco y se colocaron sobre una losa recubierta de talco precalentada. Entonces, la muestra se calienta usando una pistola de calor (modelo HG-501 A) durante aproximadamente 10-45 segundos o hasta que cese el cambio dimensional. Se informó de un promedio de tres especímenes. Obsérvese en las tablas que siguen que un número de encogimiento negativo indica la expansión de una dimensión después del calentamiento en comparación con su dimensión previa al calentamiento.

- 15 La resistencia del fundido se midió a 190°C usando un instrumento comercial (Rheotester 1000) de Goettfert, Alemania. Los datos de CRYSTAF se obtuvieron usando un instrumento comercial (modelo 200) de PolymerChar S. A., Valencia, España, usando una técnica explicada resumidamente en Macromol. Mater. Eng. 279, 46-51 (2000).

- 20 La DPM, o polidispersividad, es una característica muy conocida de polímeros. La DPM se describe generalmente como la relación del peso molecular promedio en peso (M_w) con respecto al peso molecular promedio en número (M_n). La relación de M_w/M_n puede medirse por técnicas de cromatografía de exclusión molecular (GPC) o indirectamente midiendo la relación de I₂₁ con respecto a I₂ (índice de fusión) como se describe en ASTM D-1238-F y ASTM D-1238-E, respectivamente.

Ejemplos

Ejemplo 1

Preparación del catalizador

- 30 Se sintetizó metaloceno de dicloruro de bis(n-propilciclopentadienil)hafnio según procedimientos muy conocidos en la técnica. Se añadieron 1140 cc de metilaluminoxano (MAO) de una disolución al 30% en peso en tolueno (obtenida de Albemarle Corporation, Baton Rouge, Luisiana) a un recipiente seco limpio de 7,57 l (2 galones) y se agitó a 60 rpm y 27°C (80°F) durante 15 min. Se añadieron 1500 cc adicionales de tolueno con agitación. El metaloceno (21,6 g) se disolvió en 250 cc de tolueno y el recipiente de transferencia se aclaró con 150 cc adicionales de tolueno. La mezcla de metaloceno/MAO se agitó a 120 rpm durante 1 hora. A continuación se añadieron 850 g de sílice, Davison 948 (W.R. Grace, Davison Chemical Division, Baltimore, Maryland, deshidratado a 600°C) y se agitaron durante 55 min. Entonces, el catalizador se secó a 68°C (155°F) durante 10 horas a la vez que se agitaba a 30 rpm.

Ejemplos 2-19

Producción de polímeros

- 35 Los Ejemplos 2-19 se polimerizan usando el catalizador en el Ejemplo 1 según las condiciones enumeradas en la Tabla I.

- 40 La resina granular se mezcló seca con 500 ppm de Irganox® (IR) (disponible de Ciba-Geigy) 1076, 2000 ppm de IR168 y 800 ppm de FX5920A (adyuvante de procesamiento de Dynamar) usando una mezcladora de doble cono. Algunas de las resinas que se muestran en la tabla contuvieron eurucamida y o ABT 2500 como lubricante y antiapelmazante,

respectivamente. Una mezcla madre blanca también se añadió a algunos ejemplos como una mezcla de TiO_2 al 50% en un soporte de polietileno. La peletización de las resinas se llevó a cabo en una mezcladora continua Farrel (4LMSD) usando una entrada específica de energía de 0,74 kJ/g (0,125 hp-h/lb). La tasa de salida fue 227 kg/h (500 lb/h) y la temperatura de fusión fue 226°C.

5 Producción de películas

Los Ejemplos 2-19 y los Ejemplos comparativos 20-22 se extruyeron en película usando una línea de películas sopladas Battenfield Gloucester de 2,5" (L:D 30:1) equipada con un boquilla oscilante de 6" y un anillo de aire Future Design®. La tasa de salida fue 85 kg/h (188 lb/hora) (1,8 kg/hora/cm de circunferencia de la boquilla (10 lb/hora/pulgada de circunferencia de la boquilla)). Se usa un perfil de temperatura de "joroba" estándar (en el que ZC es la zona de cilindro y las temperaturas son en °C (°F)):

ZC1 = 154 (310) / ZB2 = 204 (400) / ZC3 = 193 (380) / ZC4 = 176 (350) / ZC5 = 176 (350) / adaptador = 199 (390) / boquilla = 199°C (390°F)

Ejemplo 23

Preparación del catalizador

15 Se sintetizó metaloceno de dicloruro de bis(n-propilciclopentadienil)hafnio según procedimientos muy conocidos en la técnica. Se obtuvo metilaluminoxano sobre sílice (MOS) del centro de catalizadores comerciales de Univation Technologies en Mt. Belvieu, TX.

En una cámara sellada con guantes, 704 gramos de MOS (MAO sobre sílice) se midieron en un vaso de precipitados de 3 l. Se añadieron 3486 gramos del aceite mineral desgasificado Witco Kaydol® a la MOS y se mezclaron con una batidora manual Braun hasta que se dispersó uniformemente (~5 minutos). Entonces se añadieron 12,05 gramos de metaloceno de dicloruro de bis (n-propilciclopentadienil)hafnio y se mezclaron durante otros 10 minutos. El catalizador se formuló a una relación molar 118:1 de Al:Hf y 0,65% en peso de metal de transición de hafnio en los sólidos. La concentración de la suspensión final fue el 17% en peso de sólidos en aceite. La suspensión de metaloceno/MOS/aceite se transfirió de un vaso de precipitados al tanque de mezcla de laboratorio de catalizador mediante una bomba Hoke de 2 litros. La suspensión de metaloceno/MOS/aceite se mezcló durante aproximadamente 19 horas en el tanque de mezcla, la suspensión se descargó luego a una bomba de 2 l.

El aceite mineral se desgasificó en lotes de 3 galones. El matraz redondo de 3 galones consiste en un agitador, un tubo de burbujeo de gas sinterizado, una fuente de vacío y una fuente de calor. El vacío se aplicó sobre el matraz mientras que el aceite se burbujeaba con nitrógeno de alta pureza. Durante este tiempo, el aceite se calentó a 110°C. Todo el procedimiento dura 8-14 horas.

Ejemplos 24-26

Producción de polímeros

Los Ejemplos 24-26 se polimerizaron en un reactor de lecho fluidizado de 35,6 cm (14") de diámetro nominal usando el catalizador en el Ejemplo 23 según las condiciones enumeradas en la Tabla I. El catalizador en suspensión se transfirió de la bomba Hoke de 2 litros a un recipiente agitado inerte. El material se alimentó al reactor usando un alimentador de jeringuilla por un tubo de inyección de 0,5 cm (3/16"). Una alimentación de nitrógeno de 1,8 kg/h (4 lb/h) al tubo de inyección facilitó la dispersión apropiada del catalizador en el reactor. La composición del gas del reactor se monitorizó por CG y se mantuvo ajustando el monómero y las tasas de alimentación de inerte y la ventilación del reactor según se necesitara. La resina se descargó del reactor a un paquete de fibra en modo de lotes para mantener un peso de lecho de aproximadamente 50 kg (110 lb). Se alimentó una purga de nitrógeno húmedo al paquete de fibra a aproximadamente 2,27 - 4,55 kg/h (5 - 10 lb/h).

La resina granular se mezcló en seco con 500 ppm de IR1076, 2000 ppm de IR168 y 800 ppm de FX5920A usando una mezcladora de doble cono. La peletización de las resinas se llevó a cabo en una prensa extrusora de doble husillo de 57 mm de Werner & Pfleiderer ZSK. La tasa de salida fue 68 kg/h (150 lb/h) y la temperatura de fusión osciló de 205-219°C dependiendo del índice de fusión de la resina. El recuento de pellas fue 34-36 pellas/gramo.

Producción de películas

Los Ejemplos 24-26 y los Ejemplos comparativos 27-28 se extruyeron en película usando una línea de películas sopladas Battenfield Gloucester de 2,5" (L:D 30:1) equipada con una boquilla oscilante de 15,2 cm (6") y un anillo de aire Future Design®. La tasa de salida fue 85 kg/h (188 lb/h) (1,8 kg/h/cm de circunferencia de la boquilla (10 lb/h/pulgada de circunferencia de la boquilla)). Se usó un perfil de temperatura de "joroba" estándar:

ZC1 = 154 (310) / ZB2 = 204 (400) / ZC3 = 193 (380) / ZC4 = 176 (350) / ZC5 = 176 (350) / adaptador = 199 (390) /

boquilla = 199°C (390°F)

Propiedades de la película

Las propiedades de la película se muestran en la Tabla II para los Ejemplos 2-19 y los Ejemplos comparativos 20-22. Los ejemplos comparativos son polietilenos producidos con catalizador de metaloceno, el Ejemplo 20 es Exceed® 1018 CA y el Ejemplo comparativo 21 es Exceed EDC 313. El Ejemplo comparativo 22 es un Z-N LLDPE comercial, NTX 0-95, todos disponibles de ExxonMobil Chemical Company. La tabla muestra claramente para los Ejemplos 2-19 que las relaciones de desgarro en DM/desgarro en DT son todas superiores a 0,9, con un valor de desgarro en DM absoluto de al menos 13,70 g/μm (350 g/milésima de pulgada).

Similarmente, en la Tabla III, Ejemplos 24-26, las relaciones DM/DT están todas por encima de 1,0, con valores de dardo superiores a 19,68 g/μm (500 g/milésima de pulgada), a diferencia de los Ejemplos comparativos 27-28. El Ejemplo comparativo 27 es un mLLDPE comercialmente disponible de ExxonMobil Chemical Company (mismo grado que el Ejemplo comparativo 20). El Ejemplo comparativo 28 es un mLLDPE comercialmente disponible de Dow Chemical Company, Elite® 5400.

Tabla I

Ejemplos	2-19	24	25	26
Tasa de producción kg/b, (lb/h)	68 (150)	12 (27)	14 (31)	18 (40)
Hidrógeno (ppm)	293	311	300	301
Presión parcial de C2 kPa (psia)	17,4 (252)	16,1 (234)	16,0 (233)	16,6 (240)
Relación de concentraciones de C6/C2	0,015	0,021	0,023	0,022
Temperatura (°C)	76,7	76,3	76,3	76,3
Tiempo de residencia (h)	4,1	3,9	3,4	2,7

Tabla II

	Ej. 2	Nº 3	Ej. nº 4	Ej. nº 5	Ej. nº 6	Ej. nº 7	Ej. nº 8	Ej. nº 9	Ej. nº 10	Ej. nº 11	Ej. nº 12	Ej. nº 13	Ej. nº 14	Ej. nº 15	Ej. nº 16	Ej. nº 17	Ej. nº 18	Ej. nº 19	Comp. 20	Comp. 21	Comp. 22
Ranura de la boquilla	60	60	60	60	60	45	90	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
Temperatura del fundido °C (°F)	202 (396)	203 (397)	202 (396)	202 (396)	202 (396)	202 (396)	202 (395)	200 (392)	204 (400)	203 (397)	203 (397)	203 (397)	202 (396)	202 (396)	202 (396)	202 (396)	202 (396)	202 (395)	205 (401)	203 (397)	222 (432)
Temperatura interna de la boquilla °C (°F)	202 (395)	201 (394)	199 (390)	199 (390)	199 (390)	202 (396)	199 (391)	199 (390)	199 (390)	206 (402)	204 (400)	204 (399)	200 (392)	202 (396)	203 (397)	203 (398)	85 (188)	203 (397)	208 (406)	204 (400)	217 (422)
Salida kg/h (lb/h)	86 (189)	86 (190)	85 (188)	85 (188)	85 (188)	86 (189)	89 (189)	69 (151)	102 (225)	85 (187)	87 (191)	85 (188)	85 (187)	86 (190)	86 (190)	85 (188)	2,5	188	190	188	186
RS	2,5	2,5	2,0	2,0	3,0	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
FLH	18	21	21	21	18	21	19	14	23	19	19	19	19	19	19	19	3% de	19	24	24	25
Comentarios											900 ppm de lubri- cante	900 ppm de lubri- cante	900 ppm de lubri- cante	900 ppm de lubri- cante	900 ppm de lubri- cante	3% de MM	MM	900 ppm de lubri- cante	450 ppm de lubri- cante	1400 ppm de lubri- cante	1400 ppm de lubri- cante
CHARACTERIZACIÓN																					
IF (I2)	0,79																				1,00
HLMI (I21)	22,9																				25,5
RIF (I21/I2)	29,0																				25,5
Densidad de la resina (g/cc)	0,9195																				0,9226
Resistencia del fundido (cN)	5,4																				4,6
Módulo secante al 1% (psi)																					
MOD_SEC_DM	28.280	29.370	28.590	28.900	27.460	28.140	29.280	28.170	28.960	28.660	28.130	27.570	27.860	25.890	26.170	26.040	26.500	26.810	24740	22290	23510
MOD_SEC_DT	36.210	36.540	35.080	40.620	33.030	36.590	36.460	35.320	36.740	36.870	33.510	34.560	33.740	29.640	29.683	30.070	30.310	29.670	27450	24210	25570
Desgarro de Elmendorf	29,2	30	14	36	18	24,4	29,2	22	32	28	25,6	24,4	28,8	264	28,4	27,2	26,8 (670)	650	310	250	400
DES_ELM_DM g/μm	(730)	(750)	(350)	(900)	(450)	(610)	(730)	(550)	(800)	(700)	(640)	(610)	(720)	(660)	(710)	(680)	33,2 (830)				
(g/milésima de pulgada)	23,6	24	21,6	30,4	20,4	23,2	26	23,2	24,4	(700)	25,6	26,4	24,4	28,4	29,2	27,6	0,81	710	500	420	760
DES_ELM_DT g/μm	(590)	(600)	(540)	(760)	(510)	(580)	(650)	(580)	(610)	(610)	(640)	(660)	(610)	(710)	(730)	(690)		0,92	0,62	0,60	0,53
(g/milésima de pulgada)	1,24	1,25	0,65	1,18	0,88	1,05	1,12	0,95	1,31		1,00	0,92	1,18	0,93	0,97	0,99	270				
Desgarro en DM/DT																					
Caída de dardo (procedimiento A)	520	420	680	170	690	610	250	470	350	350	410	360	330	540	470	320	450	520	390	490	350
(g)	710	(570,400)	(880)	230	1030	830	330	620	490	460	540	480	(520)	700	590	430	14,75 (0.59)	660	530	630	460

	Ej. 2	Nº 3	Ej. nº 4	Ej. nº 5	Ej. nº 6	Ej. nº 7	Ej. nº 8	Ej. nº 9	Ej. nº 10	Ej. nº 11	Ej. nº 12	Ej. nº 13	Ej. nº 14	Ej. nº 15	Ej. nº 16	Ej. nº 17	Ej. nº 18	Ej. nº 19	Comp. 20	Comp. 21	Comp. 22
(g/milésima de pulgada)	18,25 (0,73)	18,75 (0,75)	18,5 (0,74)	18 (0,72)	16,75 (0,67)	18,25 (0,73)	18,5 (0,74)	18,75 (0,75)	18 (0,72)	18,75 (0,75)	19 (0,76)	18,75 (0,75)	18,25 (0,73)	19,5 (0,78)	20 (0,8)	18,5 (0,74)	78 -25	19,75 (0,79)	18,25 (0,73)	19,5 (0,78)	19,25 (0,77)
<u>Calibre um</u>																					
(milésimas de pulgada)	75 -20	74 -24	68 -21	79 -45	74 -9	74 -24	76 -27	73 -17	74 -26	75 -28	76 27	76 -23	71 -23	74 -25	75 -25	76 -24		74 -23	56 -14	54 -11	62 -16
<u>Encodimiento (%)</u>																					
DM																					
DT																					

Tabla III

	Ejemplo nº 24	Ejemplo nº 25	Ejemplo nº 26	Ej. comp. nº 27	Ej. comp. nº 28
Ranura de la boquilla	60	60	60	60	60
Temperatura del fundido °C (°F)	204 (400)	206 (403)	206 (403)	206 (403)	203 (397)
Temperatura interna de la boquilla °C (°F)	206 (402)	208 (406)	201 (394)	205(401)	202 (396)
Salida kg/h (lb/h)	86 (190)	85 (188)	86 (190)	87 (192)	85 (188)
RS	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
FLH	20	20	23	25	22
CARACTERIZACIÓN					
IF (I2)	0,82	0,6	0,97	1,04	1,03
HLMI (I21)	23,2	18,16	29,4	17,2	29,8
RIF (I21/I2)	28,3	30,3	30,3	16,5	28,9
Resistencia del fundido (cN)	5,5	6,8	5,4		
Densidad de la resina (g/cc)	0,9194	0,9165	0,9201	0,9184	0,9169
Módulo secante al 1% MPa (psi)					
MOD_SEC_DM	214,6 (31130)	184,4 (26740)	215 (31180)	171,8 (24920)	180,9 (26240)
MOD_SEC_DT	263,2 (38180)	207,7 (30130)	272,4 (39510)	193,1 (28010)	203,7 (29550)
Desgarro intrínseco g/μm (g/milésima de pulgada)	12,8 (320)	12,4 (310)	13,6 (340)	14 (350)	18,4(460)
Desgarro en DM / desgarro intrínseco	2,00	2,0-2,2	1,80	0,80	1,00
<u>Desgarro de Elmendorf</u>	-	-	-		
DES_ELM_DM g/μm (g/milésima de pulgada)	25,6 (640)	26,8 (25,2) (670 (630))	24(600)	11,2(280)	18 (450)
DES_ELM_DT g/μm (g/milésima de pulgada)	24,4 (610)	22,4 (560)	23,2 (580)	18,4 (460)	27,2 (680)
Relación DM/DT	1,05	1,13-1,20	1,03	0,61	0,66
<u>Caída de dardo (Procedimiento A)</u>	-	-	-		
(g)	480	650	520	480	460
g/μm (g/milésima de pulgada)	25,6 (640)	35,6 (890)	27,6 (690)	26 (650)	24,8 (620)
<u>Calibre μm (milésimas de pulgada)</u>	18,75 (0,75)	18,75 (0,75)	18,75 (0,75)	18,5 (0,74)	18,5 (0,74)
-	-	-	-		
<u>Encogimiento (%)</u>	-	-	-		
DM	71	78	67	55	77
DT	-20	-22	-19	-4	-26

Tabla IV

	Ejemplo nº 24	Ejemplo nº 25	Ejemplo nº 26	Ej. comp. nº 27	Ej. comp. nº 28
CARACTERIZACIÓN					
IF (I2)	0,82	0,6	0,97	1,04	1,03
RIF (I21/I2)	28,3	30,3	30,3	16,5	28,9
Resistencia del fundido (cN)	5,5	6,8	5,4		
Densidad de la resina (g/cc)	0,9194	0,9165	0,9201	0,9184	0,9169
DATOS DE PROCEDIMIENTO					
Salida (lb/h)	86 (190)	85(188)	86(190)	87 (192)	85(188)
ESO g/kJ (lb/HP-h)	1,85 (10,96)	1,81 (10,32)	2,07 (11,79)	1,83 (10,44)	2,09 (11,92)
Presión del cabezal MPa (psi)	25,58 (3710)	28,68 (4160)	23,92 (3470)	26,34 (3820)	23,03 (3340)
Presión de boquilla MPa (psi)	17,51 (2540)	20 (2900)	16 (2320)	17,38 (2520)	15,44 (2240)
Carga de motor (amps)	68,3	71,4	64,0	72,4	63,1
Temperatura interna de la boquilla °C (°F)	206 (402)	208(406)	201 (394)	205 (401)	202 (396)
Temperatura del fundido °C (°F)	204 (400)	206 (403)	206 (403)	206 (403)	203 (397)
Velocidad del husillo (rpm)	59,7	59,9	59,7	59,7	58,9
Velocidad de la línea (fpm)	235	233	232	232	229
Calibre µm (milésimas de pulgada)	18,75 (0,75)	18,75 (0,75)	18,75 (0,75)	19 (0,76)	18,75 (0,75)
FLH m (pulgadas)	0,508 (20)	0,508 (20)	0,584 (23)	0,635 (25)	0,559 (22)
Aire (%)	76,7	77,9	63,0	63,0	63,2

Reivindicaciones

1. Una película que comprende: un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) que tiene una relación de desgarro en DM con respecto al desgarro en DT, ambos determinados por ASTM D 1922, $> 0,9$ para una película de $\leq 25 \mu\text{m}$, en la que dicho LLDPE se obtiene usando un sistema de catalizadores del tipo metalloceno del metal de transición hafnio, y en la que dicho LLDPE
 - i. comprende hafnio en una cantidad inferior a 5 ppm,
 - ii. tiene un CDBI $\leq 55\%$ (CRYSTAF), y
 - iii. una DPM de 2,5 a 7.
2. La película de la reivindicación 1, en la que dicha relación es $\geq 1,0$.
3. La película de la reivindicación 1, en la que dicha relación es $\geq 1,1$.
4. La película de las reivindicaciones 1-3, en la que dicha película tiene un desgarro en DM, como se determina por ASTM D 1922, $\geq 13,78 \text{ g}/\mu\text{m}$ y un impacto por caída de dardo, como se determina por ASTM D-1709, $\geq 19,68 \text{ g}/\mu\text{m}$.
5. Una película de poliolefina según la reivindicación 4, en la que la película tiene un desgarro en DM, como se mide por ASTM D 1922, $\geq 15,75 \text{ g}/\mu\text{m}$.
6. Una película según la reivindicación 4, en la que dicha película tiene un desgarro en DM, como se mide por ASTM D 1922, $\geq 17,62 \text{ g}/\mu\text{m}$.
7. Una película de polietileno según la reivindicación 4, teniendo dicha película un desgarro en DM, como se determina por ASTM D-1922, $\geq 19,68 \text{ g}/\mu\text{m}$.
8. Una película según la reivindicación 7, en la que dicha película tiene un desgarro en DM, como se mide por ASTM D 1922, $\geq 21,65 \text{ g}/\mu\text{m}$.

FIG 1

