



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 640**

51 Int. Cl.:

B32B 3/28 (2006.01)

B29C 55/18 (2006.01)

B21D 17/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07855167 .8**

96 Fecha de presentación : **14.12.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2099606**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.09.2009**

54

Título: **Películas, artículos preparados a partir de ellas, y métodos de obtención.**

30

Prioridad: **29.12.2006 US 877893 P**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.10.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.10.2011

73

Titular/es: **DOW GLOBAL TECHNOLOGIES L.L.C.**
2040 Dow Center
Midland, Michigan 48674, US

72

Inventor/es: **Patel, Rajen y**
Saavedra, Jose

74

Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 365 640 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, artículos preparados a partir de ellas, y métodos de obtención.

Antecedentes de la Invención

5 La invención se refiere a películas que contienen segmentos estirados, y los cuales son particularmente adecuados en aplicaciones de película retráctil ("shrink film") y de película de cobertura de suelo ("mulch film"). Estas películas muestran contracción excepcional por debajo del más alto punto de fusión del polímero o mezcla de polímero usado para formar tales películas.

10 Películas retráctiles orientadas, que presentan contracción por debajo del más alto punto de fusión de la película, actualmente se producen usando procesos elaborados, tales como procesos de orientación biaxial, "double bubble" o "tenter frame",. Tales procesos producen película completamente estirada, es decir, el área entera de la película está estirada/orientada. Tales películas generalmente también están hechas de poliolefinas, principalmente usando polietilenos lineales de baja densidad (LLDPE, del Inglés "Linear Low Density Polyethylene"). Tales procesos biaxiales elaborados son muy laboriosos y caros, que producen película retráctil orientada cara. Estas películas se usan para retractilar libros, disco compacto (CD), juguetes, donde la alta claridad, y una apariencia de envoltorio
15 tensa, hacen de los productos envueltos más atractivos al consumidor. Sin embargo, hay una necesidad de desarrollar película retráctil orientada eficaz en coste que tenga amplias aplicaciones, usando dispositivos de orientación más sencillos.

20 Hay otra clase de películas retráctiles, conocidas como películas retráctiles sopladas, las cuales se producen usando procesos estándares de película soplada. Tales películas retráctiles sopladas se usan en recubrimiento ("overwrap") de bebida, empaquetado retráctil y otras aplicaciones. Para obtener una deseada contracción en dirección cruzada (CD, del Inglés "Cross Direction"), generalmente se usan mezclas LDPE/LLDPE para producir películas sopladas, aunque el uso de LDPE en la formulación de mezcla reduce las propiedades mecánicas, tales como propiedades de punzamiento, perforación y desgarro. Por lo tanto, hay una necesidad de desarrollar película retráctil eficaz en coste para aplicaciones de recubrimiento de bebida y empaquetado retráctil, y en las cuales la película está hecha principalmente, o totalmente, de resinas de LLDPE para propiedades mecánicas mejoradas (mientras que mantiene suficiente orientación CD para la apropiada contracción de la película).

30 El documento de Patente U.S. 4.153.751 describe un proceso y aparato para estirar de manera selectiva las porciones incrementales de una película de material que comprende una mezcla de un polímero orientable termoplástico y una segunda fase incompatible, seleccionada entre un polímero incompatible o material inorgánico, o una matriz de polímero que tiene un relleno inorgánico. La película se introduce dentro de la línea de contacto ("nip") de los rodillos de interdigitación, con el control concomitante de la velocidad de película a sustancialmente la velocidad idéntica de la velocidad de superficie de los rodillos, para formar lámina de material o película microporosa de baja densidad y opaca.

35 El documento de Patente U.S. 4.251.585 describe un proceso para estirar biaxialmente una lámina formada tubularmente de material termoplástico en las primeras y segundas estaciones, y donde las primeras y segundas estaciones se proporcionan con conjuntos de rollos que generalmente tienen muescas sinusoidalmente formadas, perpendiculares y paralelos, respectivamente, al eje de cada conjunto de rollos, para producir bolsas de resistencia a la tracción de ruptura de tira mejorada. Véase también el documento de patente U.S. 4.144.008.

40 El documento de Patente U.S. 4.368.565 describe un montaje de rodillo con muescas comprendido de dos de tales rodillos con muescas, y donde cada rodillo con muescas está comprendido de una pluralidad de discos que tienen diámetros variantes, y colocados sobre un eje, formando de ese modo un rodillo con muescas de componentes de muescas auto centradas. El montaje de rodillo puede contener rodillos con muescas en relación de interdigitación o entrelazamiento para el estiramiento lateral de porciones incrementales de un sustrato termoplástico orientable.

45 El documento de Patente U.S. 4.223.059 describe un entramado no tejido ("non-woven") de fibras sintéticas que están selectivamente estiradas en porciones incrementales en una primera y segunda estación, y donde las estaciones primera y segunda tienen conjuntos de rollos que tienen muescas, que son paralelas y perpendiculares, respectivamente, al eje de cada conjunto de rollos. Estos rollos con muescas se pueden usar para formar un entramado biaxialmente estirado. Véase también el documento de Patente 4.285.100.

50 El documento de Patente U.S. 4.116.892 describe un proceso, y producto producido, para el estiramiento selectivo de porciones incrementales de un sustrato de un material termoplástico, seleccionado entre un polímero orientable termoplástico, o una mezcla de copolímero termoplástico orientable, y el cual se mezcla un polímero incompatible o material inorgánico. El sustrato se estira en pares de rodillo con muesca. Las mezclas estiradas producen láminas opacas, de baja densidad y porosas.

55 El documento de Patente U.S. 4.350.655 describe un proceso para el estiramiento en frío, a alta tensión de estiramiento, y a baja proporciones de elasticidad, de una película de una mezcla de polímero termoplástico orientable sintético, y al menos 50 por ciento en peso de un relleno inorgánico revestido, seleccionado entre

carbonato de calcio, arcillas y óxido de titanio, y revestido con un éster de ácido graso de silicio y titanio, para formar una película termoplástica altamente porosa.

El documento de Patente 4.289.832 describe un aparato para el estiramiento selectivo de un sustrato revestido o impregnado de un polímero termoplástico, o mezclas de los mismos, para formar una película microporosa impregnada del mismo.

El documento de Patente U.S. 5.691.035 describe un material entramado, el cual presenta un comportamiento como elástico a lo largo de al menos un eje, cuando se somete a una elongación aplicada y posteriormente liberada. El material entramado incluye una red capaz de ser tensada que tiene al menos dos regiones visualmente distintas de las mismas composiciones de material. La primera región experimenta una deformación a nivel molecular, y la segunda región inicialmente experimenta una deformación sustancialmente geométrica, cuando el material entramado se somete a una elongación aplicada en una dirección sustancialmente paralela al eje de elongación. Véase también los documentos de Patente U.S. 5.518.801; Patente U.S. 5.151.092; Patente U.S. 6.394.652.

El documento de Patente U.S. 5.723.087 describe un material entramado, el cual presenta un comportamiento como elástico a lo largo de al menos un eje, cuando se somete a una elongación aplicada y posteriormente liberada. El material entramado contiene una red capaz de ser tensada que tiene al menos dos regiones visualmente distintas de la misma composición de material. La primera región experimenta una deformación a nivel molecular, y la segunda región inicialmente experimenta una deformación sustancialmente geométrica, cuando el material entramado se somete a una elongación aplicada en una dirección sustancialmente paralela al eje de elongación. Véase también el documento de Patente U.S. 5.518.801.

El documento de Patente U.S. 6.605.172 describe un método de modificación de las características físicas de un entramado, el cual implica pasar el entramado entre al menos un par de rollos interengranados para estirar incrementalmente el entramado de película, y a continuación retirar la red estirada de manera incremental de entre los rollos bajo tensión. El entramado modificado tiene transpiración e impermeabilidad a líquido deseable, así como extensibilidad y una superficie de textura como de tela, suave.

El documento de Patente U.S. 4.438.167 describe un proceso para la producción de un tejido poroso, que tiene al menos 100.000 perforaciones en superficie por 6,4516 cm² (pulgada cuadrada). El tejido poroso se prepara mediante el estiramiento biaxial, a temperaturas ambiente, de una lámina de un sustrato de película de fibra compuesta formado mediante calandrado por calor de un laminado de un entramado o fibras tejidas o no tejidas, que tienen elongación residual de al menos 40 por ciento, y película polimérica sintética que constituye al menos 20 por ciento, en volumen, del sustrato de película de fibra compuesta. El estiramiento del sustrato de película de fibra compuesta se efectúa mediante la interdigitación de rodillos con muescas.

El documento de Patente U.S. 5.650.214 describe un material entramado suave que presenta comportamiento como elástico a lo largo de al menos un eje, cuando se somete a una elongación aplicada y posteriormente liberada. El material entramado contiene una red capaz de ser tensada que tiene una pluralidad de primeras regiones y una pluralidad de segundas regiones de la misma composición de material. Una porción de las primeras regiones se extiende en una primera dirección, mientras que el resto se extiende en una segunda dirección, perpendicular a la primera dirección, para cruzarse una con otras. La primera región forma un límite completamente alrededor de las segundas regiones. Las segundas regiones incluyen una pluralidad de elementos como costillas levantadas.

El documento de Patente U.S. 5.205.650 describe un material de película polimérica termoplástica orientable con al menos una zona estirada, en la cual el material se ha estirado en una primera dirección, y con zonas no estiradas adyacentes.

El documento de Patente U.S. 5.865.926 describe un laminado microporoso como tela de entramado fibroso no tejido y película termoplástica, y preparado mediante laminación de una composición de película moldeable microporosa y un entramado fibroso no tejido, seguido de estiramiento incremental para formar el laminado microporoso como tela.

El documento de Patente U.S. 6.818.083 describe un método para producir una hoja laminada que tiene una capa de película y una capa de tejido. El método incluye la etapa de unión de una capa de la película a una capa del tejido para formar una hoja laminada, de modo que la hoja laminada incluya al menos una región de alta unión, donde la fuerza de la unión entre las capas de película y tejido es mayor que las otras regiones de la hoja laminada. El método incluye además la etapa de estiramiento de la hoja laminada, de modo que las regiones de alta unión son o bien no estiradas o solamente parcialmente estiradas.

El documento de Patente U.S. 6.811.943 describe un método de producción de una hoja laminada microporosa que tiene una primera capa de película y una segunda capa. La primera capa de película incluye un iniciador de poro, y se une a la segunda capa para formar una hoja laminada. A continuación, se estira la hoja laminada, usando al menos un estirador de entrelazamiento en CD, y al menos una unidad de estiramiento MDO.

La Solicitud de Patente Europea N° EP 1 482 005 A2 describe productos de película microporosa permeable a vapor húmedo, y los cuales pueden actuar como barreras a líquidos. Los polímeros termoplásticos se mezclan por fusión,

y contienen 35 por ciento a 45 por ciento, en peso, de un polietileno de baja densidad lineal, y 3 por ciento a 10 por ciento, en peso, de un polietileno de baja densidad, 40 por ciento a 55 por ciento, en peso, de partículas de relleno de carbonato de calcio, y 2 por ciento a 6 por ciento, en peso, de un polímero tribloque de estireno.

5 El documento de Patente U.S. 5.151.092 describe artículos absorbentes que tienen un rasgo de sobrante elástico que comprende una zona de interconexión, una primera bisagra flexural, que une la zona de panel de interconexión con un montaje de contención, un resorte elástico, y una segunda zona de bisagra flexural, que une el resorte elástico con la zona de panel de interconexión.

10 El documento de Patente U.S. 6.394.652 describe una bolsa flexible que comprende al menos una lámina de material de lámina flexible, ensamblado para formar un recipiente semi-cerrado que tiene una abertura definida por una periferia. La bolsa es expandible en respuesta a fuerzas ejercidas por sus contenidos contenidos para proporcionar un incremento en el volumen.

15 Películas adicionales, láminas, artículos y/o aparatos de fabricación se describen en uno o más de las siguientes documentos de: Patente U.S. N° 6.645.691; Patente U.S. N° 4.723.393; Patente U.S. N° 5.006.380; Patente U.S. 5.246.110; Patente U.S. N° 7.013.621; Patente U.S. N° 6.706.288; Solicitud de Patente Europea N° EP 0628593A1; Publicación Internacional N° WO 01/96104; Publicación Internacional N° WO 03/070455; Publicación Japonesa N° 2001-114379 (Abstracto); Publicación Japonesa N° 2001-002162 (Abstracto); y Publicación Japonesa N° 60-060733 (Abstracto).

20 Sin embargo, ninguna de estas referencias proporciona una película de poliolefina eficaz en coste que se pueda usar en aplicaciones de contracción, con contracción excepcional por debajo del punto de fusión de la composición usada para formar la película, y con propiedades mecánicas mejoradas. Por lo tanto, hay una necesidad de desarrollar película retráctil de bajo coste para aplicaciones de recubrimiento y empaquetado retráctil, y en los cuales la película está hecha principalmente, o totalmente, de resinas de poliolefina, tales como resinas de LLDPE, con propiedades mecánicas mejoradas (mientras que mantiene suficiente orientación CD para apropiada contracción de película). Además, hay una necesidad de tales películas que son no-porosas, y las cuales se pueden usar en
25 ambientes al aire libre. Algunas de estas necesidades y otras se han encontrado mediante la siguiente invención.

Compendio de la Invención

La invención proporciona una película que comprende al menos una capa, en la que la al menos una capa comprende un área superficial, y en la que el área superficial comprende una pluralidad de segmentos estirados, y
30 en la que cada segmento estirado es, independientemente, al menos 2,54 cm (una pulgada) de longitud, y en la que la al menos una capa está formada de una composición que comprende una o más poliolefinas, y en la que el peso combinado de la una o más poliolefinas es mayor del 90 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición.

La invención también proporciona un proceso para preparar una película que comprende al menos una capa, comprendiendo dicho proceso la formación de una película, y
35 estirando incrementalmente la película para formar una pluralidad de segmentos estirados dentro de un área superficial de la película, y en la que cada segmento estirado es, independientemente, al menos 2,54 cm (una pulgada) de longitud, y en la que la al menos una capa está formada de una composición que comprende una o más poliolefinas, y en la que el peso combinado de la una o más poliolefinas es mayor del 90 por ciento en peso, basado en el peso
40 total de la composición.

Breve Descripción de los Dibujos

La Figura 1A representa un esquema de un par de rollos (cada componente 1 indicado) en un montaje de interdigitación, y orientado para estirar la película (componente 2) en la dirección mecánica. El montaje y los componentes no están dibujados a escala.

45 La Figura 1B representa un esquema de un rollo (componente 1) usado en el montaje de interdigitación mostrado en la Figura 1A. Los dientes (cada componente 3) sobre el rollo están todos alineados para estirar la película en la dirección de la máquina. El rodillo y los componentes de dientes no están dibujados a escala.

La Figura 2A representa un esquema de un par de rollos (cada componente 4 indicado) en un montaje de interdigitación, y orientados para estirar la película (componente 6) en la dirección cruzada. El montaje y los
50 componentes no están dibujados a escala.

La Figura 2B representa un esquema de un rollo (componente 4) usado en el montaje de interdigitación mostrado en la Figura 2A. Los dientes (cada componente 5) sobre el rollo están todos alineados para estirar la película en la dirección cruzada. El rollo y los componentes de dientes están dibujados a escala.

5 La Figura 3 representa dos películas estiradas. Una película representa el estiramiento en solamente una dirección (MD o CD), y la otra película representa el estiramiento en ambas direcciones MD y CD. Tal como se muestra en esta figura, para cada película, las regiones estiradas están indicadas por áreas blancas. Las regiones no estiradas (o regiones sustancialmente no estiradas) están indicadas por las áreas grises. Las películas y configuraciones estiradas no están dibujadas a escala. Además, las regiones estiradas y las regiones sustancialmente no estiradas generalmente no tienen la misma anchura.

10 La Figura 4 representa dientes de entrelazamiento (cada componente 8) sobre un par de rodillos (cada componente 7). La distancia, indicada por el número 9, es la Intensidad de compromiso (DOE, del Inglés "Depth of Engagement").

Descripción Detallada de la Invención

Visión General

15 La invención proporciona película retráctil o de exposición ("display") biaxialmente o uniaxialmente orientada, formada por interdigitación de las películas, tales como las películas sopladas o fundidas en dirección de la máquina (MD, del Inglés "Machine Direction") y/o dirección cruzada (CD). Tales películas también pueden someterse a interdigitación en una dirección diagonal a la dirección de la máquina de la película. Tales películas orientadas son útiles para retractilar diversos paquetes (por ejemplo, libros, disco compacto, bebidas y otros artículos de fabricación) y objetos que usan un túnel retráctil. Tales películas también se pueden usar como una película de embalaje regular.

20 Las películas están formadas de poliolefinas u otros polímeros adecuados. La película orientada también puede consistir en pequeñas cantidades de rellenos (generalmente menos del 10 por ciento en peso) para modificar la óptica (por ejemplo, para producir una película no transparente) o para modificar las propiedades superficiales. La película también puede contener otros aditivos adecuados, incluyendo, pero no limitado a, antioxidantes, aditivos mejoradores del deslizamiento y antiestáticos.

25 En particular, la invención proporciona una película que comprende al menos una capa, en la que al menos una capa comprende un área superficial, y en la que el área superficial comprende una pluralidad de segmentos estirados, y

en la que cada segmento estirado es, independientemente, al menos 2,54 cm (una pulgada) de longitud, y

30 en la que la al menos una capa está formada de una composición que comprende una o más poliolefinas, y en la que el peso combinado de la una o más poliolefinas es mayor del 90 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición.

Los ejemplos de poliolefinas (o polímeros basados en olefinas) incluyen, pero no se limitan a, polímeros basados en etileno y polímeros basados en propileno.

35 En una realización, la al menos una capa está formada de una composición que comprende uno o más polímeros basados en etileno. En otra realización, la al menos una capa está formada de una composición que comprende uno o más polímeros basados en propileno.

40 En una realización, la al menos una capa está formada de una composición que comprende una o más poliolefinas, y en la que el peso combinado de la una o más poliolefinas es mayor del 95 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición.

En una realización de la invención, cada segmento estirado es, independientemente, de al menos 12,7 cm (cinco pulgadas) de longitud. En otra realización más, cada segmento estirado es, independientemente, de al menos 25,4 cm (diez pulgadas) de longitud. En otra realización, los segmentos estirados, en cualquier dirección, son todos de la misma longitud. En otra realización, cada segmento estirado es continuo a lo largo de la superficie de la película.

45 En una realización de la invención, el área superficial es rectangular en forma, y cada segmento estirado recorre toda la longitud del área superficial. En otra realización más, el área superficial es rectangular en forma, y cada segmento estirado recorre todo el ancho del área superficial. En otra realización de la invención, el área superficial es rectangular en forma, y cada segmento estirado, independientemente, recorre toda la longitud o todo el ancho del área superficial.

50 En una realización de la invención, cada segmento estirado está orientado a lo largo de la dirección de la máquina de la película. En otra realización más, cada segmento estirado está orientado a lo largo de la dirección cruzada de la película. En otra realización, cada segmento estirado está orientado a lo largo de la diagonal de la película. En otra realización de la invención, cada segmento estirado está, independientemente, orientado a lo largo de la dirección de la máquina o de la dirección cruzada de la película.

- En una realización de la invención, más del 50 por ciento de los segmentos estirados (basado en el número total de los segmentos estirados) están orientados a lo largo de la dirección de la máquina de la película, y menos del 50 por ciento de los segmentos estirados (basado en el número total de los segmentos estirados) están orientados a lo largo de la dirección cruzada de la película. En otra realización más, menos del 50 por ciento de los segmentos estirados (basado en el número total de segmentos estirados) están orientados a lo largo de la dirección de la máquina de la película, y más del 50 por ciento de los segmentos estirados (basado en el número total de los segmentos estirados) están orientados a lo largo de la dirección cruzada de la película. En otra realización más, el 50 por ciento de los segmentos estirados (basado en el número total de los segmentos estirados) están orientados a lo largo de la dirección de la máquina de la película, y el 50 por ciento de los segmentos estirados (basado en el número total de los segmentos estirados) están orientados a lo largo de la dirección cruzada de la película.
- En una realización, la película está orientada solamente en la dirección CD. En otra realización, la película está orientada solamente en la dirección MD. En otra realización, la película está orientada tanto en las direcciones CD como MD.
- En una realización de la invención, los segmentos estirados se forman mediante el estiramiento de la película a una temperatura por debajo del más alto punto de fusión de la composición usada para formar la al menos una capa. En otra realización, los segmentos estirados se forman mediante el estiramiento de la película a una temperatura dentro de 50°C por debajo del más alto punto de fusión de la composición usada para formar la al menos una capa (capa de poliolefina).
- En una realización, los segmentos estirados se forman mediante el estiramiento de la película a una temperatura dentro de 50°C por debajo del más alto punto de fusión de la película. El más alto punto de fusión de una composición o película se puede determinar por Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC, del Inglés "Differential Scanning Calorimetry").
- En una realización de la invención, la película comprende menos del 10 por ciento en peso de un relleno, preferiblemente menos del 5 por ciento en peso de un relleno, y más preferiblemente menos del 1 por ciento en peso de un relleno, basado en el peso total de la película. En otra realización, la película no contiene un relleno.
- En una realización, la película comprende menos del, o igual al, 50 por ciento en peso de un polietileno de baja densidad (LDPE, del Inglés "Low Density Polyethylene"), más preferiblemente menos del, o igual al, 25 por ciento en peso de un LDPE, y más preferiblemente menos del, o igual al, 5 por ciento en peso de un LDPE, basado en el peso total de la película. En otra realización más, la película no contiene un LDPE.
- En una realización de la invención, el grosor promedio de la película es menor de, o igual a, 1.000 micras, preferible menor de, o igual a, 500 micras, y más preferiblemente menor de, o igual a, 100 micras. En otra realización, la película inventiva tiene un grosor promedio mayor de, o igual a 10 micras, preferiblemente mayor de, o igual a 15 micras, y más preferiblemente mayor de, o igual a 20 micras. En otra realización, el grosor promedio es mayor de, o igual a, 50 micras.
- El grosor de película se determina a partir de la densidad de película medida o conocida (en g/cc), el peso de película, la longitud de película, y la anchura de película, tal como sigue:
- (i) peso de película (en gramos)=(longitud (cm) x anchura (cm) x grosor (cm)) x densidad (en g/cc); y
 - (ii) grosor de película (cm)=(peso)/(longitud x anchura x densidad).
- El grosor promedio es el promedio de los grosores de película determinados para diversas muestras de película, y generalmente a partir de cinco muestras de película.
- En una realización de la invención, la película comprende al menos dos capas.
- En otra realización, la película comprende al menos tres capas.
- En otra realización, la película comprende al menos cinco capas.
- En otra realización, la película comprende al menos siete capas.
- En otra realización, la película comprende al menos nueve capas.
- En otra realización, la película consiste en una capa.
- En otra realización, la película consiste en dos capas.
- En otra realización, la película consiste en tres capas.
- En otra realización, la película consiste en cinco capas.
- En otra realización, la película consiste en siete capas.

En otra realización, la película consiste en nueve capas.

En una realización, el área superficial total de los segmentos estirados comprende más del 50 por ciento del área superficial total de la película. En otra realización, el área superficial total de los segmentos estirados comprende menos del 50 por ciento del área superficial total de la película.

- 5 En una realización de la invención, la película tiene un peso base menor de 100 g/m², preferiblemente menor de 80 g/m², más preferiblemente menor de 60 g/m², e incluso más preferiblemente menor de 40 g/m².

10 En una realización de la invención, la película comprende además una capa barrera. En una realización adicional, la capa barrera está formada de una composición que comprende al menos un polímero seleccionado entre poliamidas, cloruro de polivinilideno (por ejemplo, polímeros SARAN™), alcohol de polivinilo, poliéster o combinaciones de los mismos.

En una realización, la capa barrera está formada de una composición que comprende una poliamida. En una realización adicional, la poliamida es policaprolactam. En otra realización, la poliamida es poli(hexametilen adipamida). En otra realización, la poliamida comprende unidades poliméricas derivadas de diamina de hexametileno, ácido adípico y caprolactam.

- 15 En una realización de la invención, la película está formada de una película formada mediante un proceso de extrusión o un proceso de coextrusión.

En una realización de la invención, la película tiene una densidad de 0,870 g/cc a 0,960 g/cc, preferiblemente de 0,875 g/cc a 0,955 g/cc, y más preferiblemente de 0,890 g/cc a 0,940 g/cc, e incluso más preferiblemente de 0,900 g/cc a 0,935 g/cc.

- 20 En una realización de la invención, la al menos una capa de la película, tal como se ha discutido anteriormente, está formada de una composición que comprende además un aditivo seleccionado entre estabilizadores de UV, antioxidantes primarios, antioxidantes secundarios, agentes mejoradores del deslizamiento, agentes antibloqueo, pigmentos o combinaciones de los mismos.

25 En una realización de la invención, la al menos una capa está formada de una composición que comprende un interpolímero de etileno/α-olefina o una mezcla de los mismos. En otra realización, la al menos una capa está formada de una composición que comprende un interpolímero de etileno/α-olefina. En otra realización, el interpolímero de etileno/α-olefina comprende un copolímero formado de monómeros seleccionados entre etileno y 1-octeno, etileno y 1-buteno, etileno y 1-hexeno, etileno y 1-penteno, etileno y 1-hepteno, etileno y propileno, etileno y 4-metilpenteno-1 o mezclas de los mismos. Más preferiblemente los monómeros se seleccionan entre etileno y 1-octeno, etileno y 1-buteno, etileno y 1-hexeno, etileno y propileno.

30 En una realización, el interpolímero de etileno/α-olefina tiene un índice de fusión (I₂) mayor de, o igual a, 0,01 g/10 min, preferiblemente mayor de, o igual a, 0,05 g/10 min, y más preferiblemente mayor de, o igual a, 0,3 g/10 min. En otra realización, el interpolímero de etileno/α-olefina tiene un índice de fusión (I₂) menor de, o igual a, 20 g/10 min, preferiblemente menor de, o igual a, 15 g/10 min, y más preferiblemente menor de, o igual a, 10 g/10 min, e incluso más preferiblemente menor de, o igual a, 5 g/min. El índice de fusión (I₂) se mide de acuerdo con ASTM D-1238 (190°C/2,16 kg).

35 En una realización, el interpolímero de etileno/α-olefina tiene un índice de fusión (I₂) de 0,01 g/10 min a 20 g/10 min, preferiblemente de 0,1 g/10 min a 10 g/10 min, y más preferiblemente 0,5 g/10 min a 5 g/10 min. El índice de fusión (I₂) se mide de acuerdo con ASTM D-1238 (190°C/2,16 kg).

- 40 En una realización, el interpolímero de etileno/α-olefina tiene una densidad mayor de, o igual a, 0,885 g/cc, preferiblemente mayor de, o igual a, 0,890 g/cc, y más preferiblemente mayor de, o igual a, 0,895 g/cc. En otra realización, el interpolímero de etileno/α-olefina tiene una densidad menor de, o igual a, 0,945 g/cc, preferiblemente menor de, o igual a, 0,940 g/cc, y más preferiblemente menor de, o igual a, 0,935 g/cc.

45 En una realización, el interpolímero de etileno/α-olefina tiene una densidad de 0,890 g/cc a 0,940 g/cc, preferiblemente de 0,885 g/cc a 0,935 g/cc, y más preferiblemente de 0,880 g/cc a 0,930 g/cc.

En una realización, el interpolímero de etileno/α-olefina es un interpolímero lineal homogéneamente ramificado o un interpolímero sustancialmente lineal homogéneamente ramificado. Las α-olefinas adecuadas incluyen α-olefinas C3-C20, preferiblemente α-olefinas C3-C10, y más preferiblemente α-olefinas C3-C6, e incluso más preferiblemente propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

- 50 En una realización, el interpolímero de etileno/α-olefina se produce usando un catalizador de sitio único. En una realización adicional, el interpolímero de etileno/α-olefina se produce usando un catalizador de metaloceno. En otra realización, el interpolímero de etileno/α-olefina se produce usando un catalizador de metaloceno en una polimerización en disolución, una polimerización en fase gaseosa, o una polimerización en suspensión ("slurry").

- 5 En una realización, el interpolímero de etileno/ α -olefina es un interpolímero heterogéneamente ramificado. En otra realización, el interpolímero de etileno/ α -olefina se produce usando un catalizador Ziegler-Natta. En otra realización, el interpolímero de etileno/ α -olefina es un LLDPE. Las α -olefinas adecuadas incluyen α -olefinas C3-C20, preferiblemente α -olefinas C3-C10, y más preferiblemente α -olefinas C3-C6, e incluso más preferiblemente propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.
- El interpolímero de etileno/ α -olefina puede comprender una combinación de dos o más realizaciones adecuadas tal como se describe en la presente memoria.
- 10 En una realización de la invención, la al menos una capa está formada de una composición que comprende un interpolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado, y un interpolímero de etileno/ α -olefina lineal homogéneamente ramificado o un interpolímero de etileno/ α -olefina sustancialmente lineal homogéneamente ramificado. En otra realización, la al menos una capa está formada de una composición que comprende un interpolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado, y un interpolímero de etileno/ α -olefina sustancialmente lineal homogéneamente ramificado. En otra realización, la composición está formada de una mezcla en el reactor. En otra realización más, la composición está formada de una mezcla post reactor. Las α -olefinas adecuadas incluyen α -olefinas C3-C20, preferiblemente α -olefinas C3-C10, y más preferiblemente α -olefinas C3-C6, e incluso más preferiblemente propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. Cada interpolímero de etileno/ α -olefina puede comprender una combinación de dos o más realizaciones adecuadas tal como las descritas en la presente memoria.
- 15 En una realización de la invención, la película tiene un valor de turbidez de menos del 30 por ciento, y preferiblemente menos del 20 por ciento.
- 20 En una realización de la invención, la contracción de la película es de al menos el 10 por ciento, a 100°C, en la(s) dirección(es) MD y/o CD. En una realización adicional, la contracción en la dirección CD es al menos del 10 por ciento, y preferiblemente al menos del 15 por ciento. En otra realización de la invención, la contracción de la película es al menos del 10 por ciento, a 110°C, en la(s) dirección(es) MD y/o CD. En una realización adicional, la contracción en la dirección CD es al menos del 10 por ciento, y preferiblemente al menos del 15 por ciento. En otra realización de la invención, la contracción de la película es al menos del 10 por ciento, a 120°C, en la(s) dirección(es) MD y/o CD. En una realización adicional, la contracción en la dirección CD es al menos del 10 por ciento, y preferiblemente al menos del 15 por ciento.
- 25 En una realización de la invención, la película después de ser estirada a una temperatura de película inferior al más alto punto de fusión de la película, mantiene una densidad dentro del 10 por ciento de su densidad inicial, preferiblemente dentro del 5 por ciento de su densidad inicial, y más preferiblemente dentro del 2 por ciento de su densidad inicial.
- 30 En una realización de la invención, la película tiene una tensión de contracción de más de 344,74 kPa (50 psi) en MD y/o una tensión de contracción de al menos 68,948 kPa (10 psi) en CD, cada una medida al más alto punto de fusión de la película.
- 35 En una realización, la película tiene una tensión de contracción de al menos 137,896 kPa (20 psi) en CD, y más preferiblemente al menos 344,74 kPa (50 psi) en CD.
- 40 En una realización de la invención, la película inventiva está formada de una película soplada o una película fundida. En otra realización, la película está formada de una película soplada. En otra realización, la película está formada de una película fundida.
- En una realización de la invención, la película inventiva está formada de una película formada mediante un proceso de extrusión o un proceso de coextrusión. En otra realización, la película inventiva está formada de una película formada a partir de un proceso de extrusión. En otra realización, la película inventiva está formada de una película formada a partir de un proceso de coextrusión.
- 45 En una realización, la película inventiva se forma en un proceso de fabricación de película en línea. En otra realización, la película inventiva se forma fuera de la línea de un proceso de fabricación de película.
- 50 En una realización, la película inventiva tiene un porcentaje de estiramiento en cualquier dirección de estiramiento desde 5 por ciento a 300 por ciento, preferiblemente desde 10 por ciento a 200 por ciento, incluso más preferiblemente desde 10 por ciento a 150 por ciento, y lo más preferiblemente desde 10 por ciento a 100 por ciento. La dirección estirada preferida es MD y/o CD.
- En una realización, la película inventiva no es una película transpirable. En otra realización, la película tiene un WVTR (del Inglés "Water Vapor Transmission Rate", "Índice de Transmisión de Vapor de Agua"), de menos de 300 gm/m²/día, preferiblemente menos de 200 gm/m²/día, y más preferiblemente menos de 100 gm/m²/día.
- 55 Una película inventiva puede comprender una combinación de dos o más realizaciones tales como las descritas en la presente memoria.

La invención también proporciona una película retráctil que comprende al menos un componente formado a partir de una película inventiva.

La invención también proporciona una película de cobertura de suelo que comprende al menos un componente formado a partir de una película inventiva.

- 5 La invención también proporciona un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de una película inventiva.

La invención también proporciona un envoltorio que comprende al menos un componente formado a partir de una película inventiva.

- 10 La invención también proporciona un artículo que ha sido retractilado usando una película inventiva. En una realización adicional, el artículo se retractila por debajo de una temperatura de película de 140°C, preferiblemente 130°C, y más preferiblemente 120°C.

Un artículo inventivo, que incluye, pero no se limita a, películas y envoltorios, puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como las descritas en la presente invención.

- 15 La invención también proporciona un proceso para preparar una película que comprende al menos una capa, comprendiendo dicho proceso la formación de una película, y

el estiramiento de manera incremental de la película para formar una pluralidad de segmentos estirados dentro de un área superficial de la película, y

en la que cada segmento estirado es, independientemente, al menos 2,54 cm (una pulgada) de longitud, y

- 20 en la que la al menos una capa está formada de una composición que comprende una o más poliolefinas, y en la que el peso combinado de la una o más poliolefinas es mayor del 90 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición.

En una realización, la película se estira usando al menos un par de rollos de entrelazamiento con muescas.

En una realización, la película se forma mediante un proceso de extrusión de película fundida. En otra realización más, la película se forma mediante un proceso de extrusión de película fundida.

- 25 En una realización, la película se calienta antes de estirarse. En una realización adicional, la película se calienta mediante un par de calentadores de contacto. En otra realización más, la película se calienta a una temperatura por debajo del más alto punto de fusión de la película.

En una realización, la película, después del estiramiento en la dirección cruzada, se extiende en plano por medios de abrazaderas de tensor o rollos soporte curvados.

- 30 Un proceso inventivo puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como las descritas en la presente memoria.

La rigidez de la película retráctil sometida a interdigitación formada a partir de la poliolefina se puede controlar mediante la elección de la densidad de resina de poliolefina (por ejemplo, teniendo una densidad de 0,86 g/cc a 0,965 g/cc). Esta novedosa película retráctil sometida a interdigitación puede ser una película monocapa o multicapa, dependiendo de los requerimientos de propiedades. Por ejemplo, en una película multicapa, se puede poner resina HDPE en el núcleo, y resina LLDPE en la piel, para obtener propiedades de contracción y óptica deseadas. Se puede integrar resina LDPE dentro de las resinas de cualquier capa, si es necesario, por ejemplo, para mejorar la óptica.

- 40 Se puede controlar el coeficiente de fricción de la película sometida a interdigitación añadiendo agente mejorador del deslizamiento y antibloqueante apropiado. También se puede pintar, o pigmentar con pigmentos o TiO₂, una novedosa película retráctil sometida a interdigitación para dar una apariencia deseada.

La película sometida a interdigitación inventiva se puede usar en las aplicaciones de película retráctil de claridad al detalle, actualmente dominada por película retráctil orientada por "double bubble".

- 45 La película sometida a interdigitación también se puede usar en aplicaciones de película retráctil industrial y de película retráctil de recubrimiento de bebida ("empaquetado retráctil"), actualmente dominado por película retráctil soplada por calor, mono o multicapa, que comprende resina LDPE (en su mayor parte mezclas de resinas LDPE con LLDPE y HDPE). Una ventaja de la película retráctil sometida a interdigitación inventiva es que se puede obtener las propiedades de contracción deseadas sin la adición de una resina LDPE, como es el caso para la película retráctil soplada por calor. Además, esta película retráctil sometida a interdigitación inventiva presenta una contracción deseada a temperatura de contracción inferior, traducándose en ahorros de energía y/o índices de producción más
- 50

rápidos. Tales películas retráctiles son más fáciles y más baratas de producir, en comparación con los procesos elaborados tales como los procesos de orientación biaxial “double bubble” o “tenter frame”.

Materiales para la Película

5 La(s) capa(s) de película se pueden preparar a partir de una diversidad de polímeros termoplásticos. Los polímeros representativos incluyen las resinas naturales o sintéticas, tales como, pero no se limitan a, copolímeros de bloqueo de estireno; gomas, poliolefinas, tales como polietileno, polipropileno y polibuteno; copolímeros de acetato de etileno/vinilo (EVA, del Inglés “Ethylene/Vinyl Acetate”); copolímeros de ácido acrílico de etileno (EAA, del Inglés “Ethylene Acrylic Acid”); copolímeros de acrilato de etileno (EMA, EEA, EBA); polibutileno; polibutadieno; nylons; policarbonatos; poliésteres; óxido de polietileno; óxido de polipropileno; interpolímeros de etilen-propileno, tales como goma de etilen-propileno y gomas de monómero de etilen-propileno-dieno; polietileno clorinado; vulcanatos termoplásticos; polímeros de etilacrilato de etileno (EEA, del Inglés “Ethylene Ethylacrylate”); interpolímeros de etilen estireno (ESI, del Inglés “Ethylene Styrene Interpolymers”); poliuretanos; así como poliolefinas funcionalmente modificadas; tales como polímeros de olefina modificados por injerto de anhídrido maléico o injerto de silano; y combinaciones de dos o más de estos polímeros. En una realización, la película comprende al menos un polímero basado en etileno y/o al menos un polímero basado en propileno

A. Polímeros Basados en Etileno para usarse en la Película.

Los polímeros basados en etileno para usarse en al menos una capa de la película incluyen homopolímeros de etileno e interpolímeros basados en etileno, cada uno como el único componente de polímero o como el principal (más del 50 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición usada para formar la capa de película) componente de polímero en una mezcla. Tales polímeros incluyen polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de alta densidad (HDPE, del Inglés “High Density Polyethylene”), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de ultra baja densidad (ULDPE, del Inglés “Ultra Low Density Polyethylene”), polietileno de muy baja densidad (VLDPE, del Inglés “Very Low Density Polyethylene”), polímeros de etileno lineales homogéneamente ramificados, polímeros de etileno sustancialmente lineales homogéneamente ramificados y polímeros de etileno lineales heterogéneamente ramificados y combinaciones de los mismos. La cantidad de uno o más de estos polímeros, si los hay, en una composición de película, variará dependiendo de las propiedades deseadas, los otros componentes y del tipo de polietileno(s).

Los polímeros adecuados también incluyen mezclas de los polímeros basados en etileno heterogéneos y homogéneos (“polietileno compuesto”), los cuales se pueden usar para las composiciones de película de la presente invención, tales como los descritos por Kolthammer et al., en los documentos de Patente U.S.-A 5.844.045; 5.869.575 y 6.448.341. Se pueden preparar mezclas de los polímeros basados en etileno homogéneamente ramificados y heterogéneamente ramificados mediante técnicas de mezclado post reactor o mediante un mezclado en el reactor. Los ejemplos incluyen las resinas ELITE™ disponibles en “The Dow Chemical Company”.

Los comonómeros adecuados útiles para la polimerización con etileno incluyen, pero no se limitan a, monómeros insaturados de manera etilénica, dienos o polienos conjugados o no conjugados. Ejemplos de tales comonómeros incluyen las α -olefinas C_3 - C_{20} , tales como propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno. Los comonómeros preferidos incluyen etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, los dos últimos de los cuales son especialmente preferidos. Otros monómeros adecuados incluyen estireno, estirenos halo o alquil sustituidos, tetrafluoroetilenos, vinilbenzociclobutanos, butadienos, isoprenos, pentadienos, hexadienos, octadienos y cicloalquenos, por ejemplo, ciclopenteno, ciclohexeno y cicloocteno.

Generalmente, el etileno está copolimerizado con una α -olefina C_3 - C_{20} . Los comonómeros preferidos incluyen α -olefinas C_3 - C_8 , y preferiblemente propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno, y más preferiblemente propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. En una realización adicional, la α -olefina está presente en una cantidad desde más de 0 a 10 por ciento en mol, preferiblemente desde 0,1 a 8 por ciento en mol, y más preferiblemente desde 0,5 a 6 por ciento en mol, basado en los moles totales de monómeros polimerizables.

Los términos “homogéneo” y “homogéneamente ramificado” se usan en referencia a interpolímeros de etileno/ α -olefina, en los cuales el comonómero de α -olefina está distribuido al azar dentro de una molécula de polímero dada y sustancialmente todas las moléculas de polímero tienen la misma relación entre etileno y comonómero.

Los interpolímeros basados en etileno homogéneamente ramificados que se pueden usar en la práctica de esta invención incluyen interpolímeros de etileno lineales homogéneamente ramificados e interpolímeros de etileno sustancialmente lineales homogéneamente ramificados.

Incluidos entre los interpolímeros de etileno lineales homogéneamente ramificados son polímeros de etileno, los cuales carecen de ramificación de cadena larga (o cantidades medibles de ramificación de cadena larga), pero tienen ramificaciones de cadena corta, derivadas del comonómero polimerizado dentro del interpolímero, y las cuales se distribuyen homogéneamente, ambas dentro de la misma cadena de polímero, y entre diferentes cadenas de polímero. Es decir, los interpolímeros de etileno lineales homogéneamente ramificados carecen de ramificación de cadena larga, justo como es el caso para los polímeros lineales de polietileno de baja densidad o polímeros de

polietileno lineales de alta densidad, y se producen usando procesos de polimerización de distribución de ramificación uniforme, tal como se describe, por ejemplo, por Elston en el documento de Patente U.S. 3.645.992. Los ejemplos comerciales de los interpolímeros de etileno/ α -olefina lineales homogéneamente ramificados incluyen polímeros TAFMER™ suministrados por “The Mitsui Chemical Company”, polímeros EXACT™ y EXCEED™ suministrados por “Exxon Mobil Chemical Company”.

Los interpolímeros basados en etileno sustancialmente lineales son polímeros de etileno homogéneamente ramificados que tienen ramificación de cadena larga. Las ramificaciones de cadena larga tienen la misma distribución de comonomero como la cadena central del polímero, y puede tener aproximadamente la misma longitud que la longitud de la cadena central del polímero. La longitud de carbono de una ramificación de cadena larga es mayor que la longitud de carbono de una ramificación de cadena corta formada a partir de la incorporación de un comonomero dentro de la cadena central del polímero. La ramificación de cadena larga se determina mediante el uso de Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^{13}C , y se cuantifica usando el método de Randall (Rev. Macromol. Chem. Phys., 1989, C29 (2y3), p. 285-297), la descripción de la cual se incorpora en la presente memoria como referencia.

Generalmente, “sustancialmente lineal” significa que el polímero mayoritario está sustituido, en promedio, con 0,01 ramificaciones de cadena larga por 1.000 carbonos totales (incluyendo tanto los carbonos de la cadena central como de la ramificación) a 3 ramificaciones de cadena larga por 1.000 carbonos totales. Algunos polímeros están sustituidos con 0,01 ramificaciones de cadena larga por 1.000 carbonos totales, a 1 ramificación de cadena larga por 1.000 carbonos totales, o desde 0,05 ramificaciones de cadena larga por 1.000 carbonos totales a 1 ramificación de cadena larga por 1.000 carbonos totales, o desde 0,3 ramificaciones de cadena larga por 1.000 carbonos totales a 1 ramificación de cadena larga por 1.000 carbonos totales.

Los ejemplos comerciales de interpolímeros basados en etileno sustancialmente lineales incluyen los polímeros ENGAGE™ (disponibles en “The Dow Chemical Company”), y los polímeros AFFINITY™ (disponibles en “The Dow Chemical Company”).

Los interpolímeros basados en etileno sustancialmente lineales forman una clase única de polímeros de etileno homogéneamente ramificados. Difieren sustancialmente de la clase bien conocida de los interpolímeros de etileno lineales homogéneamente ramificados, convencionales, descritos por Elston en el documento de Patente U.S. 3.645.992, y, además, no están en la misma clase que los polímeros de etileno lineales polimerizados por catalizador Ziegler-Natta heterogéneos convencionales (por ejemplo, polietileno de ultra baja densidad (ULDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), o polietileno de alta densidad (HDPE), producidos, por ejemplo, usando la técnica descrita por Anderson et al., en el documento de Patente U.S. 4.076.698); ni están en la misma clase que polietilenos, altamente ramificados, iniciados por radicales libre, de alta presión, tal como, por ejemplo, polietileno de baja densidad (LDPE), copolímeros de ácido acrílico de etileno (EAA) y copolímeros de acetato de etileno vinilo (EVA).

Los interpolímeros de etileno sustancialmente lineales o lineales homogéneamente ramificados se caracterizan porque tienen una estrecha distribución de peso molecular (M_w/M_n). Para los interpolímeros de etileno sustancialmente lineales y lineales, la distribución de peso molecular, M_w/M_n , es por ejemplo, generalmente menos de, o igual a, 3,5 preferiblemente menos de, o igual a, 3, y más preferiblemente desde 1,5 a 3,5 e incluso más preferiblemente desde 2 a 3. Todos los valores individuales y subrangos desde aproximadamente 1 a 5 o desde 1,05 a 5 se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria.

La distribución de las ramificaciones de comonomero para los interpolímeros basados en etileno sustancialmente lineales y lineales homogéneos se caracterizan por su SCBDI (del Inglés, “Short Chain Branch Distribution Index”, “Índice de Distribución de Ramificación de Cadena Corta”) o CDBI (del Inglés, “Composition Distribution Branch Index”, “Índice de Ramificación de Distribución de Composición”), y se define como el tanto por ciento en peso de las moléculas de polímero que tienen un contenido de comonomero dentro del 50 por ciento del contenido de comonomero molar total mediano. El CDBI de un polímero se calcula a partir de los datos obtenidos a partir de las técnicas conocidas en la técnica, tales como, por ejemplo, Fraccionación de Elución Creciente de Temperatura (abreviado en la presente memoria como “TREF”, del Inglés “Temperature Rising Elution Fractionation”), tal como se describe, por ejemplo, por Wild et al., Journal of Polymer Science, Poly. Phys. Ed., Vol. 20, p. 441 (1982), o en los documentos de Patente U.S.-A N° 4.798.081 y 5.008.204. El SCBDI o CDBI para los polímeros lineales homogéneamente ramificados o los polímeros sustancialmente lineales homogéneamente ramificados es preferiblemente mayor del 50 por ciento, más preferiblemente mayor del 70 por ciento, e incluso más preferiblemente mayor del 90 por ciento.

Se conocen los interpolímeros basados en etileno sustancialmente lineales homogéneamente ramificados usados en la composición de película de la invención, y ellos, y su método de preparación, se describen en, por ejemplo, en los documentos de Patente U.S.-A N° 5.272.236; 5.278.272 y 5.703.187.

En la presente invención también se pueden usar los interpolímeros basados en etileno lineales heterogéneamente ramificados. Los interpolímeros basados en etileno lineales heterogéneos incluyen, pero no se limitan a, copolímeros de etileno y una o más α -olefinas C_3 a C_8 . Los homopolímeros de etileno también se pueden preparar usando los

5 mismos catalizadores que se usan para preparar los sistemas heterogéneos, tales como catalizadores Ziegler-Natta. Tanto la distribución del peso molecular, como la distribución de la ramificación de cadena corta, que surge de la copolimerización de la α -olefina, son relativamente amplias, en comparación con los interpolímeros basados en etileno lineales homogéneamente ramificados y sustancialmente lineales homogéneamente ramificados. Los polímeros de etileno lineales heterogéneos se pueden producir en un proceso en disolución, suspensión ("slurry"), o en fase gaseosa usando un catalizador Ziegler-Natta, y son bien conocidos por aquellos expertos en la técnica. Por ejemplo, véase el documento de Patente U.S.-A N° 4.339.507.

10 Los interpolímeros basados en etileno lineales heterogéneamente ramificados difieren de los interpolímeros basados en etileno homogéneamente ramificados, principalmente en su distribución de ramificación de comonomero. Por ejemplo, los interpolímeros heterogéneamente ramificados tienen una distribución de ramificación, en la cual las moléculas de polímero de diferentes pesos moleculares tienen variancia significativa en la relación de etileno y comonomero. Los interpolímeros basados en etileno heterogéneamente ramificados generalmente se preparan con un sistema catalizador Ziegler/Natta. Estos interpolímeros lineales carecen de ramificación de cadena larga (o cantidades medibles de ramificaciones de cadena larga).

15 Los interpolímeros basados en etileno heterogéneamente ramificados incluyen, pero no se limitan a, polietileno lineal de media densidad (LMDPE, del Inglés "Linear Medium Density Polyethylene"), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de muy baja densidad (VLDPE), y polietileno de ultra baja densidad (ULDPE). Los polímeros comerciales incluyen polímeros DOWLEX™, polímero ATTANE™ y polímeros FLEXOMER™ (todos de "The DOW Chemical Company"), y polímeros ESCORENE™ (de "Exxon Mobil").

20 En una realización, las capas exteriores (piel) de la película cada una están formadas de una composición que comprende un polímero basado en etileno, y una capa interior de la película está formada de una composición que comprende un polímero basado en etileno, y preferiblemente un HDPE.

En una realización, el polímero basado en etileno tiene un índice de fusión de 0,01 a 20 g/10 min, preferiblemente de 0,1 a 10 g/10 min, y más preferiblemente de 0,2 a 5 g/10 min.

25 En una realización, el polímero basado en etileno tiene una densidad de 0,87 g/cc a 0,96 g/cc, preferiblemente de 0,88 g/cc a 0,95 g/cc, y más preferiblemente de 0,89 a 0,94 g/cc.

Un polímero basado en etileno puede tener una combinación de dos o más realizaciones adecuadas tal como se describe en la presente memoria.

B. Polímeros basados en Propileno para usar en Películas

30 Los polímeros basados en propileno adecuados para usarse en al menos una capa de la película incluyen homopolímeros de propileno, interpolímeros basados en propileno, así como copolímeros de reactor de polipropileno (RCP, del Inglés "Reactor Copolymers of Polypropylene"), los cuales pueden contener de 1 a 20 por ciento en peso de etileno o un comonomero de α -olefina de 4 a 20 átomos de carbono. El interpolímero basado en propileno puede ser un copolímero al azar o de bloqueo, o un terpolímero basado en propileno, y otros interpolímeros.

35 Los comonomeros adecuados para la polimerización con propileno incluyen: etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-unideceno, 1-dodeceno, así como un 4-metil-1-penteno, 4-metil-1-hexeno, 5-metil-1-hexeno, vinilciclohexano y estireno. Los comonomeros preferidos incluyen: etileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, y más preferiblemente etileno.

40 Opcionalmente, el polímero basado en propileno comprende monómeros que tienen al menos dos enlaces dobles, los cuales son preferiblemente dienos o trienos. Los comonomeros de dieno y trieno adecuados incluyen: 7-metil-1,6-octadieno; 3,7-dimetil-1,6-octadieno; 5,7-dimetil-1,6-octadieno; 3,7,11-trimetil-1,6,10-octatrieno; 6-metil-1,5-heptadieno; 1,3-butadieno; 1,6-heptadieno; 1,7-octadieno; 1,8-nonadieno; 1,9-decadieno; 1,10-undecadieno; norborneno; tetraciclododeceno; o mezclas de los mismos; y preferiblemente butadieno; hexadienos; y octadienos; y lo más preferiblemente 1,4-hexadieno; 1,9-decadieno; 4-metil-1,4-hexadieno; 5-metil-1,4-hexadieno; 45 dicitopentadieno; y 5-etiliden-2-norborneno (ENB).

Los comonomeros insaturados adicionales incluyen 1,3-butadieno, 1,3-pentadieno; norbornadieno; dicitopentadieno; compuestos aromáticos de vinilo C_8 - C_{40} , que incluyen estireno, o-, m-, y p-metilestireno, divinilbenceno, vinilbifenil, vinilnaptaleno; y compuestos aromáticos de vinilo C_8 - C_{40} sustituido con halógeno, tales como cloroestireno y fluoroestireno.

50 Los interpolímeros basados en propileno adecuados incluyen: propileno/etileno, 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.

55 Los polímeros basados en propileno adecuados se forman por medios dentro de las especialidades en la técnica, por ejemplo, usando catalizadores de sitio único (metalloceno o geometría constreñida) o catalizadores Ziegler Natta. El propileno y los comonomeros opcionales, tales como etileno o monómeros de alfa-olefina, se polimerizan bajo

condiciones dentro de la especialidad de la técnica, por ejemplo, tal como las descritas por Galli et al., *Angew. Macromol. Chem.*, Vol. 120, 73 (1984), o por E.P. Moore, et al. en *Polypropylene Handbook*, Hanser Publishers, Nueva York, 1996, particularmente las páginas 11-98. Los polímeros de polipropileno incluyen polipropileno de homopolímero KF 6100 de Shell; copolímero de polipropileno KS 4005 de Solvay; terpolímero de polipropileno KS 300 de Solvay; y resinas de polipropileno INSPIRE™ disponibles en "The Dow Chemical Company".

El polímero basado en propileno usado en la presente invención puede ser de cualquier distribución de peso molecular (MWD, del Inglés "Molecular Weight Distribution"). Los polímeros basados en propileno de amplio o estrecho MWD se forman por medios dentro de la especialidad en la técnica. Los polímeros basados en propileno que tienen un estrecho MWD se pueden proporcionar ventajosamente mediante reducción de la viscosidad o mediante grados de reactor de fabricación (no viscosidad reducida) usando catálisis de sitio único, o mediante ambos métodos.

El polímero basado en propileno puede ser grado de reactor, de viscosidad reducida ("visbroken"), ramificado o acoplado para proporcionar índices de nucleación y cristalización aumentados. El término "acoplado" se usa en la presente memoria para referirse a polímeros basados en propileno que se modifican por reología, de modo que presentan un cambio en la resistencia del polímero fundido para fluir durante la extrusión (por ejemplo, en el extrusor inmediatamente antes del troquel anular). Mientras que la "reducción de viscosidad" es en la dirección de la escisión de cadena, "acoplado" es en la dirección de enlace cruzado o entrecruzamiento. Como un ejemplo de acoplamiento, se añade un agente de acoplamiento (por ejemplo, un compuesto de azida) a un polímero de polipropileno de índice de flujo de fusión relativamente alto, de modo que después de la extrusión, la composición de polímero basado en propileno resultante alcance un índice de flujo de fusión sustancialmente inferior al índice de flujo de fusión inicial (MFR, del Inglés "Melt Flow Rate"). Preferiblemente, para polipropileno acoplado o ramificado, la relación entre MFR posterior y MFR inicial es menor que, o igual, a 0,7:1, más preferiblemente menor de, o igual a, 0,2:1.

Los polímeros basados en propileno ramificados adecuados para usarse en la presente invención están comercialmente disponibles, por ejemplo de Montell North American, bajo las designaciones comerciales PROFAX PF-611 y PF-814. Alternativamente, se pueden preparar polímeros basados en propileno ramificados o acoplados adecuados por medios, dentro de la especialidad de la técnica, tal como mediante el tratamiento con peróxido o rayo de electrón, por ejemplo como se describe por DeNicola et al., en el documento de Patente N° 5.414.027 (el uso de radiación de alta energía (ionización) en una atmósfera de oxígeno reducida); el documento EP 0 190 889 para Himont (irradiación por rayo de electrón de polipropileno isotáctico a temperaturas inferiores); el documento de Patente US N° 5.464.907 (Azko Nobel NV); el documento EP 0 754 711 (Solvay, tratamiento con peróxido); y la solicitud de Patente US N° 09/133.576, presentada el 13 de Agosto, 1998 (agentes de acoplamiento de azida). Cada una de estas patentes/solicitudes está totalmente incorporada en la presente memoria como referencia.

Los interpolímeros de propileno/ α -olefina, que contienen al menos el 50 por ciento en mol, y generalmente más del 50 por ciento en mol, de propileno polimerizado (basado en los moles totales de monómeros polimerizables), caen dentro de la invención. Los polímeros basados en polipropileno adecuados incluyen polímeros VERSIFY™ (The Dow Chemical Company) y polímeros VISTAMAXX™ (Exxon Mobil Chemical Co.), polímeros LICOCENE™ (Clariant), polímeros EASTOFLEX™ (Eastman Chemical Co.), polímeros REXTAC™ (Hunstman), y polímeros VESTOPLAST™ (Degussa). Otros polímeros adecuados incluyen copolímeros e interpolímeros de bloqueo de α -olefinas de propileno y otros copolímeros e interpolímeros de bloqueo basados en propileno conocidos en la técnica.

Los comonómeros preferidos incluyen, pero no se limitan a, etileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno, dienos no conjugados, polienos, butadienos, isoprenos, pentadienos, hexadienos (por ejemplo, 1,4-hexadieno), octadienos, estireno, estireno halo-sustituido, estireno alquil sustituido, tetrafluoroetilenos, vinilbenciclobuteno, nafténicos, cicloalquenos (por ejemplo, ciclopenteno, ciclohexeno, cicloocteno) y mezclas de los mismos. Generalmente y preferiblemente, el comonómero es un etileno o una α -olefina C4-C20. Los comonómeros preferidos incluyen etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno, y más preferiblemente, incluyen etileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, y más preferiblemente, etileno.

En otra realización, el polímero basado en propileno es un interpolímero de propileno/ α -olefina, el cual tiene una distribución de peso molecular menor de, o igual a, 5, y preferiblemente menor de, o igual a, 4, y más preferiblemente menor de, o igual a 3. Más preferiblemente el interpolímero propileno/ α -olefina tiene una distribución de peso molecular de 1,2 a 5, y más preferiblemente de 1,3 a 4,5, y más preferiblemente de 1,5 a 4. En otra realización, la distribución de peso molecular es menor de aproximadamente 3,5, preferiblemente menor de aproximadamente 3,0. Todos los subrangos y valores individuales de 1,2 a 5 están incluidos en la presente memoria y descritos en la presente memoria.

En otra realización, los polímeros basados en propileno comprenden unidades derivadas de propileno en una cantidad de al menos 60, preferiblemente al menos 80, y más preferiblemente al menos 85, por ciento en peso del interpolímero. La cantidad típica de unidades derivadas de etileno en los interpolímeros de propileno/etileno es al menos de 0,1, preferiblemente al menos 1, y más preferiblemente al menos de 5 por ciento en peso, y la máxima cantidad de unidades derivadas del etileno presente en estos interpolímeros, generalmente no es superior a 35, preferiblemente no superior a 30, y más preferiblemente no superior a 20, por ciento en peso del interpolímero (basado en el peso total de monómeros polimerizables). La cantidad de unidades derivadas de comonómero(s)

insaturado(s) adicional(es), si los hay, es generalmente al menos de 0,01, preferiblemente al menos de 1, y más preferiblemente al menos de 5, por ciento en peso, y la cantidad máxima típica de unidades derivadas de los comonomero(s) insaturado(s) adicional(es) generalmente no excede 35, preferiblemente no excede 30, y más preferiblemente no excede 20, por ciento en peso del interpolímero (basado en el peso total de los monómeros polimerizables). El total combinado de unidades derivadas de etileno y cualquier comonomero insaturado adicional generalmente no excede 40, preferiblemente no excede 30, y más preferiblemente no excede 20, por ciento en peso del interpolímero (basado en el peso total de monómeros polimerizables).

En una realización, el polímero basado en propileno tiene un índice de flujo de fusión (MFR) de 0,5 a 20 g/10 min, preferiblemente de 1 a 15 g/10 min, y más preferiblemente de 2 a 10 g/10 min (ASTM D-1238; 230°C/2,16 kg).

En una realización, el polímero basado en propileno tiene una densidad de 0,87 a 0,91 g/cc, y preferiblemente de 0,88 a 0,90 g/cc.

En una realización, los polímeros basados en propileno se producen usando un catalizador de ligando de heteroarilo, con centro de metal en combinación con uno o más activadores, por ejemplo, un alumoxano. En ciertas realizaciones, el metal es uno o más de hafnio y zirconio. Más específicamente, en ciertas realizaciones del catalizador, se ha encontrado que se prefiere el uso de un metal de hafnio en comparación con un metal de zirconio para catalizadores de ligando de heteroarilo. Los catalizadores en ciertas realizaciones son composiciones que comprenden el ligando y el precursor de metal, y, opcionalmente, pueden incluir además un activador, combinación de activadores o paquete de activador.

Un catalizador usado para producir los polímeros basados en propileno pueden incluir además catalizadores que comprenden complejos de ligando-hafnio auxiliares, complejos de ligando-zirconio auxiliares, y opcionalmente activadores, los cuales catalizan las reacciones de polimerización y copolimerización, particularmente con monómeros que son olefinas, diolefinas u otros compuestos insaturados. Se pueden usar los complejos de zirconio y los complejos de hafnio. Los complejos de metal-ligando pueden estar en un estado neutro o cargado. La relación entre ligando y metal también puede variar, siendo la relación exacta dependiente de la naturaleza del ligando y del complejo metal-ligando. El complejo o complejos metal-ligando pueden tomar diferentes formas, por ejemplo, pueden ser monoméricos, diméricos o de un orden incluso superior. Las estructuras adecuadas de catalizador y los ligandos asociados están descritos en el documento de Patente 6.919.407, columna 16, línea 6 a columna 41, línea 23, el cual se incorpora en la presente memoria como referencia. En una realización adicional, el polímero basado en propileno comprende más del 50 por ciento en peso de propileno (basado en la cantidad total de monómeros polimerizables) y al menos 5 por ciento en peso de etileno (basado en la cantidad total de monómero polimerizable), y tiene picos de RMN ¹³C, que corresponden a un error regional, a aproximadamente 14,6 y 15,7 ppm, y los picos son de aproximadamente igual intensidad (por ejemplo, véase el documento de Patente U.S. 6.919.407, columna 12, línea 64 a columna 15, línea 51).

Los polímeros basados en propileno se pueden producir mediante cualquier proceso de polimerización conveniente. En una realización, se administran los reactivos del proceso, por ejemplo, (i) propileno, (ii) etileno y/o uno o más comonomeros insaturados adicionales, (iii) catalizador y (iv), opcionalmente, disolvente y/o un regulador del peso molecular (por ejemplo, hidrógeno), a un único vaso de reacción de cualquier diseño adecuado, por ejemplo, tanque agitado, circuito o lecho fluidizado. Se ponen en contacto los reactivos del proceso dentro del vaso de reacción, bajo condiciones apropiadas (por ejemplo, disolución, suspensión ("slurry"), fase gaseosa, suspensión, alta presión), para formar el polímero deseado, y a continuación la salida del reactor se recupera durante el procesamiento posterior a la reacción. Toda la salida del reactor se puede recuperar de una vez (como en el caso de un reactor de paso único o por lote), o se puede recuperar en forma de una corriente de purga, la cual forma solamente una parte, generalmente una parte menor, de la masa de reacción (como en el caso de un reactor de proceso continuo, en el cual se purga una corriente de salida del reactor, al mismo índice al cual se añaden los reactivos, para mantener la polimerización en condiciones de estado fijo). La "masa de reacción" significa los contenidos dentro de un reactor, generalmente durante, o posterior a, la polimerización. La masa de reacción incluye reactivos, disolvente (si lo hay), catalizador, y productos y subproductos. El disolvente recuperado y los monómeros no reaccionados se pueden volver a reciclar al vaso de reacción. Las condiciones de polimerización adecuadas están descritas en el documento de Patente U.S. 6.919.407, columna 41, línea 23 a columna 45, línea 43, incorporado en la presente memoria como referencia.

Un polímero basado en propileno puede tener una combinación de dos o más realizaciones adecuadas tal como las descritas en la presente memoria.

C. Aditivos

Se pueden añadir estabilizador y antioxidantes a una formulación de polímero para proteger la resina final de la degradación, causada por las reacciones con oxígeno, la cual se induce mediante tales cosas como calor, luz o catalizador residual de los materiales en crudo. Los antioxidantes están comercialmente disponibles en Ciba Specialty Chemicals, e incluyen Irganox® 565, 1010 y 1076, los cuales son antioxidantes fenólicos entorpecidos. Estos son antioxidantes primarios, los cuales actúan como carroñeros de radicales libres, y se pueden usar solos o en combinación con otros antioxidantes, tales como antioxidantes de fosfito, como Irgafos® 168, también disponible

5 en Ciba Specialty Chemicals. Los antioxidantes de fosfito se consideran antioxidantes secundarios, generalmente no se usan solos, y principalmente se usan como descomponedores de peróxido. Otros antioxidantes disponibles incluyen, pero no se limitan a, Cyanox® LTDP, disponible en Cytec Industries en Stamford, Conn., y Ethanox® 1330, disponible en Albermarle Corp. en Baton Rouge, Louisiana. Muchos otros antioxidantes están disponibles para usarse por sí mismo, o en combinación con otros de dichos antioxidantes. Otros aditivos de polímero incluyen, pero no se limitan a, absorbentes de luz ultravioleta, agentes antiestáticos, pigmentos (tales como negro de carbono y dióxido de titanio), tintes, agentes nucleantes, agentes mejoradores de deslizamiento de los rellenos, retardantes del fuego, plastificantes, ayudantes del procesamiento, lubricantes, estabilizadores, inhibidores del humo, agentes del control de la viscosidad y agentes antibloqueantes.

10 En una realización, una composición que comprende además un aditivo seleccionado entre el grupo que consiste en estabilizadores de UV, antioxidantes primarios, antioxidantes secundarios, aditivos mejoradores del deslizamiento, agentes antibloqueo, pigmentos, rellenos y combinaciones de los mismos.

15 En una realización, una composición que comprende además un aditivo seleccionado entre el grupo que consiste en estabilizadores de UV, antioxidantes primarios, antioxidantes secundarios, aditivos mejoradores del deslizamiento, agentes antibloqueo, pigmentos, y combinaciones de los mismos.

Proceso para la Formación de Composiciones de Película de la Invención

20 Se puede preparar una película de la invención mediante la selección de los polímeros adecuados para la producción de cada capa; formación de una película de cada capa, y, en el caso de películas multicapas, el pegado de las capas, o coextrusión o fusión de una o más capas. Deseablemente, las capas de la película se pegan de manera continua sobre el área interfacial entre películas.

25 Para cada capa, generalmente, es adecuado mezclar por extrusión los componentes y cualquiera de los aditivos adicionales tales como mejoradores del deslizamiento, antibloqueo, y ayudantes del procesamiento del polímero. El mezclado por extrusión se debería llevar a cabo de una manera, tal que se alcance un grado adecuado de dispersión. Los parámetros del mezclado por extrusión necesariamente variarán dependiendo de los componentes. Sin embargo, generalmente la deformación del polímero total, es decir, el grado de mezcla, es importante, y está controlado mediante, por ejemplo, el diseño de la hélice y la temperatura de fusión. La temperatura de fusión durante la formación de la película dependerá de los componentes de la película.

30 Después de la mezcla por extrusión, se forma una estructura de película. Las estructuras de película se pueden producir mediante técnicas de fabricación convencionales, por ejemplo, películas sopladas, película fundida, extrusión, coextrusión o laminación de hoja o película fundida. Los procesos de extrusión de burbuja convencionales (también conocidos como procesos de película fundida por calor) están descritos, por ejemplo, en The Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, Tercera Edición, John Wiley & Sons, Nueva York, 1981, Vol. 16, pp. 416-417 y Vol. 18, pp. 191-192.

35 En el documento U.S. 6.723.398 (Chum et al.) se describen otras técnicas de fabricación de película. Las técnicas de procesamiento posterior, tales como tratamiento por radiación y tratamiento por corona, especialmente para aplicaciones de pintura, también se pueden conseguir con los materiales de la invención. La película producida a partir de la invención también se puede curar con silano, o los polímeros usados para producir el artículo inventivo se pueden injertar después de la fabricación (tales como polímeros injertados con anhídrido maléico, incluyendo técnicas descritas en los documentos U.S. 4.927.888 (Strait et al.), U.S. 4.950.541 (Tabor et al.), U.S. 4.762.890 (Strait et al.), U.S. 5.346.963 (Hughes et al.), U.S. 4.684.576 (Tabor et al.).

40 La película sometida a interdigitación puede ser perforada y las láminas de película se pueden mandar a un convertidor para la fabricación de bolsa. Se pueden perforar las láminas de película, después del estiramiento, usando métodos conocidos de la técnica. La forma y tamaño de las perforaciones, y la cantidad de perforaciones dependerán del uso final de la composición de película.

45 Las láminas de la composición de película se pueden pegar mediante sellado por calor o mediante el uso de un adhesivo. El sellado por calor se puede efectuar usando técnicas convencionales, que incluyen, pero no se limitan a, una barra caliente, calentamiento por impulso, soldadura lateral, soldadura ultrasónica, u otros mecanismos de calentamiento alternativos como los anteriormente discutidos.

50 Las composiciones de película de los procesos anteriormente mencionados se pueden producir a cualquier grosor dependiendo de la aplicación. Generalmente, las películas inventivas tienen un grosor promedio menor de, o igual a, 1.000 micras, preferiblemente menor de, o igual a, 500 micras, y más preferiblemente menor de, o igual a, 100 micras. En una realización preferida, las películas tienen un grosor promedio de 5 a 300 micras, preferiblemente de 10 a 200 micras, más preferiblemente de 15 a 100 micras.

55 Ejemplos de algunas películas inventivas incluyen, pero no se limitan a, películas de capa única, películas de dos capas, películas de tres capas y películas de cinco capas.

En una realización, una película inventiva comprende al menos tres capas, o al menos cinco capas con una capa interna formada a partir de una composición que comprende al menos un polímero seleccionado entre poliamida, cloruro de polivinilideno, alcohol de etilen vinilo (EVOH, del Inglés "Ethylene Vinyl Alcohol"), poliéster o combinaciones de los mismos.

5 Ejemplos de poliamidas incluyen, pero no se limitan a, Nylon 6 y Nylon 6,6.

Ejemplos comerciales de cloruro de polivinilideno incluyen, pero no se limitan a, polímeros SARAN™ (disponibles en "The Dow Chemical Company").

Ejemplos comerciales de alcoholes de etilen vinilo incluyen, pero no se limitan a, polímeros EVAL (disponibles en "EVAL company of North America").

10 Ejemplos de poliésteres incluyen, pero no se limitan a, tereftalato de polietileno (PET, del Inglés "Polyethylene Terephthalate") y naftalato de polietileno (PEN, del Inglés "Polyethylene Napthalate").

En una realización, la capa interna está formada de una composición que comprende una poliamida. En una realización adicional, la poliamida se selecciona entre Nylon 6, Nylon 6,6 o combinaciones de los mismos. En otra realización, la poliamida comprende unidades poliméricas derivadas de diamina de hexametileno, ácido adípico y caprolactam.

15

En una realización, la capa interna de una película de cinco capas está formada de una composición que comprende una poliamida, y la capa interna es adyacente a dos adhesivos de coextrusión, cada uno formado de una composición que comprende un polímero basado en etileno injertado con ácido carboxílico y/o un polímero basado en etileno injertado con anhídrido, tal como, por ejemplo, AMPLIFY™ GR205 (disponible en "The Dow Chemical Company"). En una realización adicional, la composición del adhesivo de coextrusión también comprende un polímero basado en etileno de baja densidad lineal, tal como, por ejemplo, ATTANE™ 4201 (disponible en "The Dow Chemical Company"). En una realización adicional, cada adhesivo de coextrusión está formado de una composición que comprende 10-30 por ciento en peso de un polímero basado en etileno injertado con ácido carboxílico y/o un polímero basado en etileno injertado con anhídrido, tal como, por ejemplo, AMPLIFY™ GR250; y 70-90 por ciento en peso de un polímero basado en etileno de baja densidad lineal, tal como, por ejemplo, ATTANE™ 4201. Cada porcentaje en peso está basado en el peso total de la composición.

20

25

En una realización, la capa interna de una película de cinco capas está formada de una composición que comprende una poliamida, y la capa interna es adyacente a dos adhesivos de coextrusión, cada uno formado de una composición que comprende un polímero basado en etileno injertado con un ácido carboxílico y/o un anhídrido, tal como, por ejemplo, AMPLIFY™ GR205 (disponible en "The Dow Chemical Company"). En una realización adicional, cada capa externa está formada de una composición que comprende un polímero basado en etileno de baja densidad lineal, tal como, por ejemplo, ATTANE™ 4201 (disponible en "The Dow Chemical Company").

30

En una realización, la capa interna de una película de cinco capas está formada de una composición que comprende una poliamida, y la capa interna es adyacente a dos adhesivos de coextrusión, cada uno formado de una composición que comprende un polímero basado en etileno injertado con ácido carboxílico y/o un polímero basado en etileno injertado con anhídrido, tal como, por ejemplo, AMPLIFY™ GR205 (disponible en "The Dow Chemical Company"). En una realización adicional, la composición de adhesivo de coextrusión también comprende un polímero basado en etileno de baja densidad lineal, tal como, por ejemplo, ATTANE™ 4201 (disponible en "The Dow Chemical Company"). En una realización adicional, cada adhesivo de coextrusión está formado de una composición que comprende 10-30 por ciento en peso de un polímero basado en etileno injertado con ácido carboxílico y/o un polímero basado en etileno injertado con anhídrido, tal como, por ejemplo, AMPLIFY™ GR205; y 70-90 por ciento en peso de un polímero basado en etileno de baja densidad lineal, tal como, por ejemplo, ATTANE™ 4201. Cada porcentaje en peso se basa en el peso total de la composición. En otra realización, cada capa externa está formada de una composición que comprende un polímero basado en etileno de baja densidad lineal, tal como, por ejemplo, ATTANE™ 4201 (disponible en "The Dow Chemical Company").

35

40

45

En una realización, la película de cinco capas tiene la siguiente configuración de película: poliolefina al 35%/ adhesivo de coextrusión al 10%/ poliamida al 10%/ adhesivo de coextrusión al 10%/poliolefina al 35%. Los porcentajes representan el grosor de película basado en el grosor total de la película.

El grosor de una capa de película se puede determinar, tal como se conoce en la técnica, a partir de relaciones en masa de cada composición de capa de los extrusores usados para formar una película multicapa, y el grosor final de la película multicapa. Para cada capa de película, se determina la densidad del estado sólido de cada composición, y el flujo de masa (kg/hr) del extrusor asociado se conoce a partir de los suministradores gravimétricos comúnmente usados. A partir de estos dos parámetros, se puede determinar el flujo volumétrico de la composición de cada capa. Se puede determinar la relación en volumen de cada capa a partir del flujo de volumen de la capa individual dividida por los flujos de volumen totales de todas las composiciones de capa. Para un grosor y anchura de película totales constantes, la proporción de grosor para cada capa es la misma que la proporción del volumen.

50

55

- También se puede determinar el grosor de una capa de película, tal como se conoce en la técnica, mediante técnicas microscópicas, tal como microscopía óptica o microscopía electrónica. Como ejemplo, se corta perpendicularmente una rebanada fina de la película en el plano de la película tal como sigue. La película se enfría en nitrógeno líquido en un recipiente de micrótopo. A continuación, la cuchilla del micrótopo corta diversas rebanadas de aproximadamente 10 a 15 micras de grosor. A continuación, se observan estas rebanadas con un microscopio óptico. A continuación un programa informático puede medir, sobre la imagen proyectada, el grosor de cada capa. Esto se puede realizar en diferentes puntos y entonces se puede tomar el promedio. Las capas claramente se distinguen mediante su diferente contraste.
- 5 En una realización, la película de cinco capas se estira solamente en la dirección CD.
- 10 En otra realización, la película de cinco capas se estira solamente en la dirección MD.
- En otra realización, la película de cinco capas se estira en tanto la dirección CD como MD.
- En una realización, la película de cinco capas está formada de una película soplada.
- En otra realización, la película de cinco capas está formada de una película fundida.
- En otra realización, la película de cinco capas está formada de una película sometida a extrusión.
- 15 La película de cinco capas puede tener una combinación de dos o más realizaciones como las descritas en la presente memoria.
- En una realización, una película de tres capas tiene la siguiente configuración de película: polímero basado en etileno sustancialmente lineal homogéneamente ramificado al 10-30%/ poliolefina al 80-40%/ polímero basado en etileno sustancialmente lineal homogéneamente ramificado al 10-30%. Los porcentajes representan el porcentaje del grosor de película basado en el grosor total de la película.
- 20 En una realización, una película de tres capas tiene la siguiente configuración de película: polímero basado en etileno lineal homogéneamente ramificado al 10-30%/ poliolefina al 80-40%/ polímero basado en etileno lineal homogéneamente ramificado al 10-30%. Los porcentajes representan el porcentaje del grosor de película basado en el grosor total de la película.
- 25 En una realización, una película de tres capas tiene la siguiente configuración de película: polímero basado en etileno sustancialmente lineal y lineal homogéneamente ramificado al 10-30%/ poliolefina al 80-40%/ polímero basado en etileno sustancialmente lineal y lineal homogéneamente ramificado al 10-30%. Los porcentajes representan el porcentaje del grosor de película basado en el grosor total de la película.
- En una realización, la poliolefina es un polímero basado en etileno
- 30 En una realización, la película de tres capas se estira solamente en la dirección CD.
- En otra realización, la película de tres capas se estira solamente en la dirección MD.
- En otra realización, la película de tres capas se estira en tanto la dirección CD como MD.
- En una realización, la película de tres capas está formada de una película soplada.
- En otra realización, la película de tres capas está formada de una película fundida.
- 35 En otra realización la película de tres capas está formada de una película sometida a extrusión.
- La película de tres capas puede tener una combinación de dos o más realizaciones como las descritas en la presente memoria.

Interdigitación

- 40 Las películas se someten a un proceso de estiramiento interdigitado usando un montaje de rodillo, comprendido de al menos dos rodillos, por ejemplo, véase Figuras 1 y 2. Ejemplos de montajes de interdigitación están descritos en los siguientes documentos de patentes U.S. 4.144.008; U.S. 4.368.565; U.S. 4.223.059; U.S. 4.350.655; U.S. 4.251.585; U.S. 4.153.751; U.S. 4.350.655; U.S. 4.438.167; U.S. 4.285.100; U.S. 4.289.832; y U.S. 5.865.926.
- Se pueden emplear un número de diferentes estiradores y técnicas para estirar la película. Algunas de estas técnicas están descritas en el documento de Patente U.S. 5.865.926, completamente. Tales montajes generalmente incluyen uno o más cilindros, uno o más medios de conducción, elementos del equipo, ejes y cojinetes. Cada rollo o rodillo puede tener un diámetro de 15,24 cm (6 pulgadas) a 60,96 cm (24 pulgadas).
- 45 Se pueden emplear los rodillos de entrelazamiento en la Dirección de la Máquina (MD), Dirección Cruzada (CD) o diagonales para producir las películas incrementalmente estiradas de la invención. En una realización, la película se

estira usando, por ejemplo, el rodillo de entrelazamiento MD y/o CD con un paso a través del estirador, con una intensidad de compromiso de rodillo de 0,127 cm (0,05 pulgadas) a 0.5842 cm (0,23 pulgadas), y a velocidades de aproximadamente 3657,6 m/h (200 fpm) a 9144 m/h (500 fpm) o más rápidas.

5 Ejemplos de una unidad de interdigitación para el estiramiento en MD y CD se muestran en las Figuras 1 y 2, respectivamente. Tales unidades de interdigitación consisten en conjuntos de equipos con dientes, tal como se muestra en la Figura 4, orientados en la dirección particular para el estiramiento en una dirección deseada. La unidad de interdigitación, tal como se muestra en la Figura 1, para el estiramiento en MD, y en la Figura 2, para el estiramiento en CD, estiraría solamente la parte de la película (en formas de "tiras" de áreas estiradas) en una dirección. Por lo tanto, tales películas sustancialmente orientadas de la actual invención no están completamente orientadas o estiradas. Se puede controlar el grado de estiramiento en la dirección de la máquina y la dirección cruzada, y la temperatura de estiramiento, para producir propiedades de contracción deseadas (ejemplo, contracción y fuerza de contracción) y propiedades físicas de película finales.

15 La interdigitación en la dirección de la máquina y/o dirección cruzada de una película, por ejemplo, una película soplada o una película fundida, se hace por debajo del más alto punto de fusión de la película, mediante el uso de conjunto de equipos, los cuales estiran segmentos de la película, a una temperatura de al menos 5°C por debajo del punto de fusión pico del polímero de más alta fusión usado en la formulación de película. Dicha unidad de interdigitación se puede acoplar con una línea de película fundida o soplada, para proporcionar un proceso de estiramiento en línea. El estiramiento de la película también se puede hacer fuera de línea.

20 La invención proporciona películas retráctiles orientadas o de embalaje, preparadas usando dicha unidad de interdigitación. Las películas están formadas de poliolefinas u otros polímeros adecuados. Tal como se ha discutido anteriormente, la película orientada, opcionalmente, también puede consistir en pequeñas cantidades de rellenos (generalmente menor de 10 por ciento en peso) para modificar las ópticas (por ejemplo, para hacer película no transparente) o para modificar propiedades superficiales. La película también puede contener otros aditivos adecuados, incluyendo, pero no limitado a, antioxidantes, aditivos mejoradores del deslizamiento y antiestáticos.

25 También se pueden obtener las películas retráctiles orientadas de la invención mediante el primer estiramiento de la película en la dirección de la máquina (MD) usando conjuntos de rollos, donde un segundo rodillo rota a una velocidad más rápida que un primer rodillo, y este diferencial en las velocidades permite el estiramiento de la película en la dirección de la máquina. Dicho proceso generalmente se denomina un proceso de "Orientación en Dirección de la máquina" o MDO (del Inglés "Machine Direction Orientation"). La proporción de estiramiento y temperatura puede estar lista, tal como se desee, para evitar calibre de película desigual. A continuación, se puede estirar la película orientada en MD en la dirección cruzada (CD) usando el rodillo con muescas interdigitado para obtener la contracción en CD deseada. Si se desea, el estiramiento en CD se puede hacer primero usando un rollo con muescas interdigitado, y el estiramiento en MD se puede hacer, o bien usando un rodillo con muescas interdigitado o un proceso de Orientación en Dirección de la Máquina (conjunto de rollos de estirar).

35 La contracción en MD y en CD de dicha película sometida a interdigitación se puede modificar, por ejemplo, cambiando la Intensidad de Compromiso (DOE), o diseñando un conjunto diferente de rollos con un tono y anchura de cuchilla diferentes. La "Intensidad de Compromiso (DOE)" es una variable relacionada con la cantidad de solapamiento entre los dientes de entrelazamiento sobre dos conjuntos de rodillos, y controla el grado de estiramiento. Por lo tanto, se puede diseñar o "afinar" las propiedades de contracción de la película, tal como se desee, cambiando las posiciones del rollo tal como se ha descrito anteriormente. Por ejemplo, se sabe que para película de recubrimiento de bebida o película retráctil de bandeja, se necesita solamente contracción en CD aproximadamente al 10 por ciento. No se desea mayor contracción en CD en tales aplicaciones para preservar el "ojo de buey". Se puede incrementar la contracción de la película sometida a interdigitación incluso más vía una segunda etapa de enrollamiento en anillo en la dirección de la máquina y en dirección cruzada, si se desea.

45 En otra realización, la película inventiva tiene un porcentaje de estiramiento en cualquier dirección de estiramiento de 5 por ciento a 300 por ciento, preferiblemente de aproximadamente 10 por ciento a 200 por ciento, incluso más preferiblemente de aproximadamente 10 por ciento a 150 por ciento y lo más preferiblemente de 10 por ciento a 100 por ciento. La dirección estirada preferida es MD y/o CD.

50 El "tanto por ciento de estiramiento" se mide poniendo una marca de longitud conocida, L₀, (por ejemplo, 5 cm) en la dirección de estiramiento, antes de que la película pase a través de los rollos con muescas de entrelazamiento. La longitud de la marca, L, se mide después de que la película se estire de manera incremental usando rollos con muescas de entrelazamiento. A continuación, se calcula el por ciento de estiramiento usando la fórmula estándar ((L-L₀)/L₀)*100).

55 En una realización preferida, la película inventiva no es una película transpirable y tiene un WVTR (Índice de Transmisión de Vapor de Agua) de menos de 300 gm/m²/día, preferiblemente menos de 200 gm/m²/día, y más preferiblemente menos de 100 gm/m²/día. El WVTR se mide a 23°C y HR (humedad relativa) al 90%.

Aplicaciones

5 En una realización, una película retráctil, monoaxialmente orientada, sometida a interdigitación formada de una poliolefina, y orientada en dirección cruzada (CD) solamente, usando el par de rollos con muescas, se puede usar como una película de cobertura de suelo. La contracción en CD de dicha película de cobertura de suelo orientada sometida a interdigitación a aproximadamente 60°C-80°C es muy ventajosa para mantener la película ceñida sobre las hileras de tierra plantada. Si las películas de cobertura de suelo se pierden, debido a las altas temperaturas del campo, entonces los fuertes vientos pueden causar que la película se agite y se rasgue. La película de cobertura de suelo también puede contener pigmentos, tales como carbón negro, y otros aditivos, si son necesarios para la protección de UV. Una película de cobertura de suelo puede también comprender una o más capas barreras, tal como se describe a continuación.

10 Otra aplicación potencial es en la contracción sobre películas retráctiles. Hay muchas aplicaciones donde varios fardos de productos se embolsan en una película retráctil primaria, la cual, de nuevo, se embolsa en una bolsa retráctil secundaria. Es deseable para la segunda bolsa retráctil tener una temperatura de contracción inferior, para evitar que la película se pegue a la película retráctil primaria interior. Las películas sometidas a interdigitación que se contraen por debajo del punto de fusión de la película pueden ayudar a evitar los problemas de pegado a las películas retráctiles primarias.

15 La película multicapa retráctil, biaxialmente orientada, sometida a interdigitación con una capa que presenta una barrera de oxígeno, barrera de humedad u otros tipos de barreras, tales como barrera de bromuro de metilo, se puede usar en retractilar artículos alimenticios sensibles, tales como pescado o piezas de carne, para prolongar el tiempo de almacenamiento. Los polímeros barrera, tales como SARAN™ (Marca registrada de "The Dow Chemical Company"), alcoholes de polivinilo, Nylon (poliamidas), y otros, se pueden usar en una capa barrera de la película retráctil, sometida a interdigitación, multicapa.

20 La película retráctil, biaxialmente orientada, sometida a interdigitación hecha de resinas de poliolefinas, preferiblemente resinas de polietileno, y más preferiblemente resinas LLDPE que tienen una densidad de 0,915 g/cc a 0,940 g/cc, también se pueden usar potencialmente en aplicación de envoltorio de palé con cubierta retráctil ("shrink Hood"). La contracción a baja temperatura de dicha película puede ser una ventaja de ahorro de energía potencial, y proporcionar un envoltorio apretado del palé. Potencialmente, se pueden usar las resinas LLDPE de bajo índice de fusión, y las películas sopladas hechas de ellas, para producir películas retráctiles sometidas a interdigitación para mejorar la resistencia.

25 La película retráctil, biaxialmente orientada, sometida a interdigitación hecha de resinas de poliolefinas, preferiblemente resinas de polietileno, preferiblemente resinas LLDPE que tienen una densidad de 0,915 a 0,940 g/cc, se pueden usar en las aplicaciones de empaquetado retráctil, o para aplicaciones de recubrimiento de bebida. En alguna de estas aplicaciones, se desea bajo nivel de contracción en CD para conseguir la apropiada formación de "ojo de buey" para la integridad del paquete. Se pueden modificar las propiedades retráctiles de la película retráctil sometida a interdigitación de esta invención cambiando la intensidad de compromiso, el tono de las cuchillas del rollo (distancia entre las cuchillas o dientes) o la densidad de resina inicial, entre otras cosas. Otra ventaja clave de la película retráctil de la presente invención es que la contracción en CD se obtiene a partir de película formada de resina LLDPE, sin necesidad de mezclar resina LDPE a alta presión en una resina LLDPE.

30 La película en rollo con muescas, sometida a interdigitación también se puede usar para producir bolsas de almacenamiento (por ejemplo, bolsas ZIPLOC de S.C. Johnson y Wax) con una reducción en el peso base de la bolsa, mientras que se mantiene un "sentimiento de grueso" de la bolsa. Dicha película también se puede usar en otras aplicaciones donde el "sentir más grueso" es una importante propiedad. Indicar que la película de rollo con muescas, sometida a interdigitación de la presente invención tiene grosor desigual, ya que la película, en contacto con el "diente" u "cuchilla" de los rollos, no se estira, o no se estira significativamente.

35 Las películas retráctiles industriales y de recubrimiento de bebida (actualmente producidas usando el proceso de película soplada, con películas que comprenden LDPE, debido a su ramificación de cadena larga para dar contracción en CD) también se pueden producir usando películas inventivas. Por ejemplo, película fundida o película soplada a partir de resina LLDPE al 100 por ciento en peso, basado en el peso suma de los componentes poliméricos, o una mezcla de resina LLDPE/LDPE, se puede estirar únicamente en la dirección cruzada, usando rodillos con muescas, sometidos a interdigitación. Tales películas presentan adecuada contracción en dirección de la máquina a temperatura por debajo del punto de fusión de la película, incluso antes de la etapa de estiramiento en dirección cruzada. A continuación, se puede obtener la contracción en CD deseada mediante estiramiento de dicha película (formada a partir de LLDPE al 100 por ciento en peso, o sus mezclas) en la dirección cruzada, usando unos rodillos con muescas sometidos a interdigitación tal como se describe en la presente memoria. Además, dichas películas se pueden estirar más en la dirección de la máquina usando un rodillo con muescas sometido a interdigitación para obtener contracción en MD por debajo del punto de fusión de la película.

Definiciones

Cualquier rango numérico enumerado en la presente memoria, incluye todos los valores desde el valor inferior hasta el valor superior, en incrementos de una unidad, estipulado que hay una separación de al menos dos unidades entre cualquier valor inferior y cualquier valor superior. Como ejemplo, si se plantea 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 debilitación, índice de fusión, etc., es entre 1 y 100, se tiene la intención que todos los valores individuales, tales como, 1, 2, 3, etc., y todos sus subrangos, tales como, 1 a 20, 55 a 70, 197 a 100, etc., estén expresamente enumerados en esta memoria. Para valores que son menores que uno, se considera que una unidad es 0,0001, 0,001, 0,01 o 0,1, tal como corresponda. Estos son solamente ejemplos de lo que específicamente se intenta, y todas las combinaciones posibles de valores numéricos entre el valor más bajo y el valor más alto enumerado, son para ser consideradas que están expresamente indicadas en esta solicitud. Se han proporcionado los rangos numéricos, tal como se ha discutido en la presente memoria, como referencia al grosor de la película, índice de fusión, densidad y otras propiedades.
- 5
- 10 Los términos “segmento estirado” o “segmentos estirados”, tal como se usa en la presente memoria, se refieren a un área de estiramiento incremental dentro de la superficie de película. La película se estira al nivel molecular en respuesta a la deformación aplicada entre las muescas de dos rollos de entrelazamiento.
- El término “montaje de interdigitación”, tal como se usa en la presente memoria, se refiere a un aparato de estiramiento que comprende al menos dos rollos o rodillos con muescas de entrelazamiento, o rollos o rodillos con
- 15 dientes de entrelazamiento.
- El término “entrelazamiento”, tal como se usa en la presente memoria, se refiere a la región solapada entre dos conjuntos de rollos o rodillos que contienen muescas o dientes.
- El término “película multicapa”, tal como se usa en la presente memoria, se refiere a una estructura de película con más de una hilera o capa.
- 20 El término “composición”, tal como se usa en la presente memoria, incluye una mezcla de materiales que comprende la composición, así como productos de reacción y productos de descomposición formados de los materiales de la composición.
- El término “polímero”, tal como se usa en la presente memoria, se refiere a un compuesto polimérico preparado mediante monómeros de polimerización, del mismo o de un tipo diferente. Por tanto, el término genérico polímero
- 25 abarca el término homopolímero, normalmente empleado para referirse a polímeros preparados a partir de únicamente un tipo de monómero, y el término interpolímero tal como se define más adelante.
- El término “interpolímero”, tal como se usa en la presente memoria, se refiere a polímeros preparados mediante la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. Por tanto, el término genérico interpolímero incluye copolímeros, normalmente empleados para referirse a polímeros preparados a partir de dos tipos diferentes de
- 30 monómeros, y polímeros preparados a partir de más de dos tipos diferentes de monómeros.
- El término “polímero termoplástico” o “composición termoplástica” y términos similares, significan un polímero o composición de polímero que es sustancialmente térmicamente extruible o deformable, no obstante se pueden requerir condiciones relativamente agresivas.
- 35 Los términos “mezclado” o “mezcla de polímero”, tal como se usa en la presente memoria, se refieren a una mezcla de dos o más polímeros. Dicha mezcla puede o no puede ser miscible. Dicha mezcla puede o no puede separarse en fase. Dicha mezcla puede o no puede contener una o más configuraciones de dominio, como las determinadas a partir de microscopio electrónico de transmisión, dispersión de luz, dispersión de rayo X y otros métodos conocidos en la técnica.
- El término, “polímero basado en etileno”, tal como se usa en la presente memoria, se refiere a un polímero que comprende más del 50 por ciento en mol de monómeros de etileno polimerizado, basado en los moles totales de
- 40 unidades monoméricas polimerizables, y opcionalmente, uno o más comonómeros polimerizados.
- El término, “polímero basado en propileno”, tal como se usa en la presente memoria, se refiere a un polímero que comprende más del 50 por ciento en mol de monómeros de propileno polimerizados, basado en los moles totales de unidades monoméricas polimerizables, y opcionalmente, uno o más comonómeros polimerizados.
- 45 El término, “interpolímero basado en etileno”, tal como se usa en la presente memoria, se refiere a un polímero que comprende más del 50 por ciento en mol de monómeros de etileno polimerizados, basado en los moles totales de unidades monoméricas polimerizables, y al menos un comonómero polimerizado.
- El término, “interpolímero basado en propileno”, tal como se usa en la presente memoria, se refiere a un polímero que comprende más del 50 por ciento en mol de monómeros de propileno polimerizados, basado en los moles
- 50 totales de unidades monoméricas polimerizables, y al menos un comonómero polimerizado.
- El término, “interpolímero de etileno/ α -olefina”, tal como se usa en la presente memoria, se refiere a un polímero que comprende más del 50 por ciento en mol de monómeros de etileno polimerizados, basado en los moles totales de unidades monoméricas polimerizables, una α -olefina polimerizada, y opcionalmente, al menos otro comonómero polimerizado.

El término, “interpolímero de propileno/α-olefina”, tal como se usa en la presente memoria, se refiere a un polímero que comprende más del 50 por ciento en mol de monómeros de propileno polimerizados, basado en los moles totales de unidades monoméricas polimerizables, una α-olefina polimerizada, y opcionalmente, al menos otro comonomero polimerizado.

- 5 El término “capa barrera”, es conocido en la técnica, y se refiere a una barrera al transporte de moléculas pequeñas y/o grandes. Una barrera puede ser específica a uno o más tipos de moléculas. Las capas barreras se pueden usar para dificultar o bloquear el transporte del vapor de agua, oxígeno, bromuro de metilo y otros compuestos.

Procedimientos de Ensayo

- 10 Los parámetros de ensayo específicos dentro de cada ensayo dependerán del polímero o mezcla de polímero usado. Alguno de los ensayos a continuación describe parámetros de ensayo que se indican como representativos de resinas de poliolefina. Los parámetros particulares de un ensayo no intentan limitar el alcance de esta invención. Aquellos expertos en la técnica entenderán las limitaciones de un conjunto particular de parámetros de ensayo, y serán capaces de determinar parámetros apropiados de otros tipos de polímeros y mezclas.

- 15 La densidad de los interpolímeros y homopolímeros de etileno, y otras poliolefinas se mide de acuerdo con ASTM D-792-00. ASTM D-792-00 también se puede usar para medir la densidad de otros polímeros como los indicados en este ensayo.

El índice de fusión (I_2) de los homopolímeros de etileno e interpolímeros basados en etileno se mide de acuerdo con ASTM D-1238-04, condición de 190°C/2,16 kg. El índice de flujo de fusión (MFR) de los homopolímeros de propileno e interpolímeros basados en propileno se mide de acuerdo con ASTM D-1238-04, condición de 230°C/2,16 kg.

- 20 Se pueden determinar las distribuciones de los pesos moleculares promedios y del peso molecular para los polímeros basados en etileno con un sistema cromatográfico que consiste en o bien un Modelo PL-210 de Polymer Laboratories o un Modelo PL-220 de Polymer Laboratories. La columna y los compartimentos de la cinta transportadora se operan a 140°C para polímeros basados en etileno. Las columnas son tres columnas de Polymer Laboratories, 10-micron, Mixed-B. El disolvente es 1,2,4 triclorobenceno. Las muestras se preparan a una concentración de 0,1 gramo de polímero en 50 mililitros de disolvente. El disolvente usado para preparar las muestras contiene 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT, del Inglés “Butylated Hydroxytoluene”). Las muestras se preparan mediante agitación ligeramente durante dos horas a 160°C. El volumen de inyección es de 100 microlitros, y el índice de flujo es de 1,0 mililitros/minuto. La calibración del conjunto de columna GPC se realiza con patrones de poliestireno de estrecha distribución de peso molecular, comprado a Polymer Laboratories (UK). Los pesos moleculares pico del patrón de poliestireno se convierten en pesos moleculares de polietileno usando la siguiente ecuación (tal 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.

- 35 Los cálculos del peso molecular equivalente de polietileno se realizan usando el programa informático Viscotek TriSEC, Versión 3.0. Los pesos moleculares para los polímeros basados en propileno se pueden determinar usando relaciones Mark-Houwink de acuerdo con ASTM D6474.9714-1, donde, para poliestireno, $a=0,702$ y $\log K=-3,9$, y para polipropileno, $a=0,725$ y $\log K=-3,721$. Para las muestras basadas en propileno, la columna y los compartimentos de la cinta transportadora se operan a 160°C.

- 40 Se puede determinar el tanto por ciento de cristalinidad para los polímeros basados en etileno y los polímeros basados en propileno mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC), usando un Calorímetro de Barrido Diferencial Modelo Q1000 de TA Instruments. Se corta una muestra de alrededor cinco a ocho miligramos de tamaño a partir del material a ensayar, y se coloca directamente en el platillo de DSC para el análisis. Para los materiales de peso molecular superior, se prensa normalmente una fina película a partir de la muestra. Las muestras a ensayar pueden, sin embargo, cortarse a partir de placas. Primero se calienta la muestra, a un índice de aproximadamente 10°C/min, a 190°C para los polímeros basados en etileno (230°C para polímeros basados en propileno), y se mantiene isotérmicamente durante tres minutos a esa temperatura para asegurar la fusión completa (el primer calentamiento). A continuación, se enfría la muestra, a un índice de 10°C por minuto, a -60°C para polímeros basados en etileno (-40°C para polímeros basados en propileno), y se mantiene así isotérmicamente durante tres minutos, después de los cuales, se calienta de nuevo (el segundo calentamiento), a un índice de 10°C por minuto, hasta la fusión completa. El termograma a partir de este segundo calentamiento se refiere a la “segunda curva de calentamiento”. Los termogramas se trazan como vatios/gramo frente a temperatura.

- 55 Se puede calcular el tanto por ciento de cristalinidad en los polímeros basados en etileno usando datos de calor de fusión, generados en la segunda curva de calor (el calor de fusión normalmente se informatiza automáticamente mediante el equipo DSC comercial típico, mediante la integración del área relevante bajo la curva de calor). La ecuación para las muestras basadas en etileno es: % Crist. = $(H_f/292 \text{ J/g}) \times 100$; y la ecuación para las muestras basadas en propileno es: % Crist. = $(H_f/165 \text{ J/g}) \times 100$. El “% Crist.” representa el tanto por ciento de cristalinidad y “ H_f ” representa el calor de fusión del polímero en Julios por gramo (J/g).

Se pueden determinar el(los) punto(s) de fusión (T_m) de los polímeros a partir de la segunda curva de calor obtenida a partir de DSC, tal como se ha descrito anteriormente. La temperatura de cristalización (T_c) se puede determinar a partir de la primera curva de enfriamiento.

5 El punto de fusión de una composición usada para formar una capa de película se puede determinar mediante DSC. La muestra (aproximadamente 5-8 mg) se coloca dentro de un recipiente de muestra de DSC, y el recipiente se sella. La muestra se calienta, a $10^\circ\text{C}/\text{min}$, desde 25°C a 280°C , bajo atmósfera de nitrógeno, para determinar la más alta temperatura pico de fusión. Además, el punto de fusión para un polímero o resina comercialmente disponible generalmente está enumerado en la información técnica sobre el producto.

10 El punto de fusión de una película se puede determinar mediante DSC. La muestra de película (aproximadamente 5-8 mg) se coloca dentro de un recipiente de muestra de DSC, y se sella el recipiente. La muestra se calienta, a $10^\circ\text{C}/\text{min}$, desde 25°C a 280°C , bajo atmósfera de nitrógeno, para determinar la más alta temperatura pico de fusión.

La contracción de la película se midió de acuerdo con ASTM D-2732-97.

La tensión de la película se midió de acuerdo con ASTM D-2838-97.

Experimental

15 Fabricación de la Película

Se produjo una película fundida, $50,8\ \mu\text{m}$ (2 mil) de grosor, a partir de una resina basada en etileno, ELITE™ 5230 (densidad de $0,916\ \text{g}/\text{cc}$, y MI de $4\ \text{g}/10\ \text{min}$; disponible en "The Dow Chemical Company"). El más alto punto de fusión de la película era de 122°C . Se estiró la película (interdigitación) a temperatura ambiente. Todas las muestras de película tenían segmento continuamente estirado a lo largo (MD) y ancho (CD) de las películas.

20 Cada película fundida se estiró usando rollos interengranados con muescas, los cuales estiraron incrementalmente la película en dirección de la máquina o cruzada a temperatura ambiente. El estiramiento de la película se hizo en dos etapas. Primero, la película se estiró incrementalmente usando un par de rollos interengranados con muescas en la dirección de la máquina (MD). Se marcó un elipsoide que tenía un eje longitudinal de 38 mm sobre la película, después del estiramiento, para medir el grado de estiramiento (orientación). El rollo interengranado con muescas en MD tenía un espacio de $3,52\ \text{mm}$ ($0,1385$ pulgadas) entre dos hojas (dientes planos). El grosor de las hojas era de $1,09\ \text{mm}$ (43 mil). Tal como se ha discutido anteriormente, la "Intensidad de Compromiso (DOE)" es una variable que controla el grado de estiramiento. A un DOE de $2,29\ \text{mm}$ ($0,09$ pulgadas), el eje longitudinal del elipsoide se estiró desde 38 mm a solamente 39 mm, indicando grado de estiramiento insignificante (y por lo tanto, insignificante contracción esperada por debajo del punto de fusión). Por lo tanto, se aumentó la DOE a $5,08\ \text{mm}$ ($0,2$ pulgadas), a

25

30 la cual el eje longitudinal del elipsoide se estiró desde 38 mm a 67 mm, indicando elongación o estiramiento total del 76 por ciento en la dirección de la máquina. Se recogió en un centro una película, la cual se estiró a DOE de $5,08\ \text{mm}$ ($0,2$ pulgadas) a temperatura ambiente.

Esta "película estirada en MD" posteriormente se estiró en la dirección cruzada (CD) usando otro par de rollos interengranados con muescas que tienen la configuración correcta de hojas (dientes) para estirar la película en la dirección cruzada. El rollo interengranado con muescas en CD tenía un espacio de $3,66\ \text{mm}$ ($0,144$ pulgadas) entre dos cuchillas (dientes planos). El grosor de la cuchilla era de $1,6\ \text{mm}$ (63 mil). Se estiró la "película estirada en MD" en la dirección cruzada usando una DOE de $5,08\ \text{mm}$ ($0,2$ pulgadas). Esta película sustancialmente orientada de manera biaxial, orientada usando dos pares de rollos interengranados con muescas a temperatura ambiente, se recogieron en un centro durante las evaluaciones apropiadas.

35

40 En el aparato de estiramiento anteriormente descrito, se estiró la película generalmente solamente en el área entre las hojas. El área de la película en contacto con la cuchilla no tiende a estirarse significativamente. Por lo tanto, esta película no está completamente estirada u orientada en las direcciones de la máquina y/o cruzada, pero además está sustancialmente estirada u orientada en las direcciones de la máquina y/o cruzada.

45 Las películas (por ejemplo, soplada, fundida o calandrada) a partir de una diversidad de polímeros sintéticos, tales como polímeros basados en etileno, preparados de catalizadores de sitio único o catalizadores Ziegler-Natta, polietilenos, tales como LDPE, LLDPE y HDPE, homopolímero y copolímeros de polipropileno, poliéster, nylon, poliestireno y otros) se pueden estirar sustancialmente (en línea o fuera de línea), o bien monoaxialmente o biaxialmente, para producir película retráctil, usando los rollos interengranados con muescas, tal como se ha descrito en la presente memoria. Tal como se ha descrito anteriormente, tales películas retráctiles son más fáciles y más

50

baratas de producir, en comparación con los procesos elaborados, tales como procesos de orientación biaxial de "double bubble" o "tenter frame".

Datos de Contracción y Tensión de Contracción en la Película Retráctil Orientada Sometida a interdigitación

55 Se ensayaron las propiedades de contracción en la película biaxialmente orientada, sometida a interdigitación, producida a partir de película fundida de ELITE™ 5230, usando dos pares de rollos interengranados con muescas, tal como se ha descrito anteriormente. Las Tablas 1 y 2 a continuación muestran la contracción en dirección de la

5 máquina (MD) y dirección cruzada (CD) y la tensión de contracción de la película, medidas en un baño de aceite caliente (tiempo de inmersión de 30 segundos). La película sometida a interdigitación tenía grosor desigual debido a la naturaleza del proceso de estiramiento. Por lo tanto, estas películas se caracterizan por un grosor promedio y/o peso base en gramos por metro cuadrado, GSM (del Inglés "Grams per Square Meter"). Se midió el peso base de la película estirada hasta ser de 19,6 GSM, y se calculó el grosor promedio para ser aproximadamente de 21,59 μm (0,85 mil) de grosor. Se midió la contracción de película de acuerdo con ASTM D-2732-97. Se midió la tensión de película de acuerdo con ASTM D-2838-97.

Tabla 1: Propiedades de Contracción

Temperatura Contracción (°C)	% Contracción (MD)	% Contracción (CD)
40	1,6	0
	1,6	-0,4
50	6	1,6
	6,5	-0,4
60	12,4	4,5
	12,9	1,1
70	15,4	5
	15,4	4
80	19,3	8,5
	18,8	9,4
90	25,2	16,3
	25,2	15,4
100	28,1	20,3
	28,6	18,8
110	34,5	24,2
	36	27,2
115	38,5	28,6
	39	30,1
120	45,4	30,6
	47,8	31,1

Tabla 2: Propiedades de Tensión de Contracción

Temperatura Contracción (°C)	Fuerza Contracción (MD) libras	Tensión Contracción (MD), psi	Fuerza Contracción (CD), libras	Tensión Contracción (CD), psi
100	0,19	225	0,098	116
	0,22	260	0,091	108
100	0,194	230	0,074	88
	0,175	207	0,083	98

10 (1 lb=0,4535 g; 1KPa=0,1450 psi)

Se puede ver que la película presentó alta contracción (% de contracción) en tanto MD como CD, así como por debajo del más alto punto de fusión de la película (122°C). La película también presentó alta tensión de contracción, similar a la de una película retráctil ligera producida usando un doble proceso de "double bubble". La tensión de contracción es mucho mayor que la generalmente obtenida para una película retráctil soplada por calor.

Tal como se ha discutido anteriormente, las películas inventivas presentan adecuadas propiedades de contracción a temperatura bien por debajo del punto de fusión de la película. Por lo tanto, tales películas no pueden experimentar “quemado a través” en un túnel retráctil. Sin embargo, dicha película retráctil sometida a interdigitación se puede tratar después con cruzamiento por radiación, si es necesario, para mejorar la resistencia al calor (resistencia al quemado a través de) de la película.

Ensayo de Túnel Retráctil

La película, tal como se ha descrito anteriormente, se sometió a ensayo de túnel retráctil en el retráctilado de cintas de video. La temperatura del túnel retráctil se mantuvo a 135°C (275°F), y la velocidad de la correa era aproximadamente de 182,88 m/h (10 ft/min). Se obtuvieron cintas de video bien retráctiladas a partir de la película inventiva con ópticas buenas (la película tenía aún patrón tipo “repujado”, originalmente presente en la película como resultado del proceso de interdigitación, usando rodillos con muescas). También se mantuvo la integridad del sello después de que el paquete pasara a través del túnel retráctil.

El coeficiente de fricción de la película retráctil sometida a interdigitación se puede controlar añadiendo el agente mejorador de deslizamiento y antibloqueo apropiado. La película retráctil sometida a interdigitación también se puede pintar o pigmentar con pigmentos o TiO₂ para dar una deseada apariencia de película. Se puede usar la película retráctil sometida a interdigitación en aplicaciones de película retráctil de claridad al detalle, actualmente dominadas por película retráctil orientada por “double bubble”.

Tal como se ha discutido, la película retráctil sometida a interdigitación también se puede usar en las aplicaciones de película retráctil industriales y película de recubrimiento de bebida (empaquetado retráctil), actualmente dominado por película retráctil soplada por calor mono o multicapa que comprende resina LDPE (mayormente mezclas de resinas LDPE con LLDPE y HDPE). Una ventaja de la película retráctil sometida a interdigitación es que se obtienen propiedades retráctiles deseadas, sin adición de resina LDPE, como es el caso para la película retráctil soplada por calor. También, la película retráctil sometida a interdigitación inventiva puede presentar contracción deseada a temperatura de contracción inferior, traduciendo en ahorros de energía o índices de producción más rápidos. Se puede aumentar la contracción de esta película sometida a interdigitación aún más vía una segunda etapa de enrollamiento en anillo en MD y CD, si se desea.

Experimentación Adicional

La experimentación adicional que usa películas fundidas formadas a partir de copolímeros de etileno/1-octeno catalizados por ZN tal como se enumera más adelante (todos disponibles en “The Dow Chemical Company”), y un polietileno de alta densidad.

DOWLEX™ 2247: MI=2,3 g/10 min; densidad=0,917 g/cc,

DOWLEX™ 2083: MI=2 g/10 min; densidad=0,925 g/cc,

DOWLEX™ 2036: MI=2,5 g/10 min; densidad=0,935 g/cc,

DOWLEX™ 2027: MI=4 g/10 min; densidad=0,941 g/cc, y

HDPE 89=MI=4,4 g/10 min; densidad=0,952 g/cc.

Se estiraron las películas (interdigitación) a temperatura ambiente. Las Dimensiones del Rodillo de Interdigitación se muestran en la Tabla 3. Todas las muestras de película tienen segmento continuamente estirado a lo largo (MD) y ancho (CD) de las películas.

Tabla 3: Dimensiones de Rodillo de Interdigitación

	Anchura de Cuchilla (in)	Distancia entre Cuchillas (in)	Anchura de Cuchilla (mm)	Distancia entre Cuchillas (mm)
Rollo MD	0,043	0,1385	1,0922	3,5179
Rollo CD	0,03	0,073	0,762	1,8542

En la Tabla 4 se muestran los resultados de la película. En esta tabla, los siguientes acrónimos y términos se definen tal como sigue: DOE=Intensidad de Equipo, BOW (del Inglés “Beverage Overwrap”=Recubrimiento de bebida y DB=Doble Burbuja. El término “Cobertura” se refiere a película de cobertura de suelo, y el término “Industrial” se refiere a película de retráctilado industrial.

Tal como se ha discutido anteriormente, todos los experimentos de interdigitación se hicieron a temperatura ambiente. Se marcó un elipsoide que tenía un eje longitudinal de 38 mm sobre la película antes del estiramiento

para medir el grado de estiramiento. Tal como se muestra en la Tabla 4, se estiraron con éxito muchas de las películas, y deberían presentar contracción por debajo del más alto punto de fusión de la película.

Aunque la invención se ha descrito en cierto detalle a través de las realizaciones específicas precedentes, este detalle es con el propósito principal de la ilustración. Un experto en la técnica puede realizar muchas variaciones y modificaciones, sin desviarse del espíritu y alcance de la invención, tal como se ha descrito en las siguientes reivindicaciones.

5

Tabla 4 Resultados de Película

Polímero	Calibre de Película*	Aplicac. Potencial	Grosor Película Final Promedio	DOE MD	DOE CD	% Estiramiento MD	% Estiramiento CD	Velocidad Rollo MD	Velocidad Rollo CD	
	µm (mil)		µm (mil)	cm (in)	cm (in)	(%)	(%)	m/h (ft/min)	m/h (ft/min)	
DOWLEX 2247	50,8 (2)	Retráctil de Bandeja	27,686 (1,09)	1,016 (0,14)	0.2032 (0,08)	63	37	731,52 (40)	1243,58 (68)	
DOWLEX 2083	50,8 (2)	Retráctil de Bandeja	27,432 (1,08)	1,016 (0,14)	0.2032 (0,08)	53	26	749,80 (41)	1234,44 (67,5)	
DOWLEX 2036	50,8 (2)	Retráctil de Bandeja	25,4 (1,00)	1,016 (0,14)	0.2032 (0,08)	57	37	749,80 (41)	1234,44 (67,5)	Agujeros
DOWLEX 2247	101,6 (4)	BOW	58,166 (2,29)	1,016 (0,14)	0,2159 (0,085)	43	32	762,60 (41,7)	1144,82 (62,6)	
DOWLEX 2083	101,6 (4)	BOW	58,42 (2,30)	1,016 (0,14)	0,2159 (0,085)	58	24	702,25 (38,4)	1115,56 (61)	
DOWLEX 2036	101,6 (4)	BOW	50,8 (2,00)	1,016 (0,14)	0,2159 (0,085)	58	29	479,43 (27,2)	841,248 (46)	Agujeros
DOWLEX 2247	50,8 (2)	Cober-tura	30,734 (1,21)	NA	0,27 (0,11)	NA	74	NA	1792,22 (98)	Agujeros
DOWLEX 2083	50,8 (2)	Cober-tura	33,782 (1,33)	NA	0,27 (0,11)	NA	-	NA	877,82 (48)	Agujeros
DOWLEX 2036	50,8 (2)	Cober-tura	30,734 (1,21)	NA	0,27 (0,11)	NA	97	NA	1572,76 (86)	Agujeros
DOWLEX 2027	50,8 (2)	Cober-tura	27,178 (1,07)	NA	0,27 (0,11)	NA	97	NA	1572,76 (86)	Agujeros
HDPE 8904	50,8 (2)	Cober-tura	-	NA	0,27 (0,11)	NA	97	NA	1572,76 (86)	Película rasgada a lo largo de MD, tomada no muestra
DOWLEX 2036	50,8 (2)	Cober-tura	31,242 (1,23)	NA	0,27 (0,11)	NA	84	NA	4023,36 (220)	Velocidad lineal máxima antes de agujeros

Tabla 4 (Continuación)

Polímero	Calibre de Película*	Aplicac. Potencial	Grosor Película Final Promedio	DOE MD	DOE CD	% Estiramiento MD	% Estiramiento CD	Velocidad Rollo MD	Velocidad Rollo CD	
	µm (mil)		µm (mil)	cm (in)	cm (in)	(%)	(%)	m/h (ft/min)	m/h (ft/min)	
DOWLEX 2036	101,6 (4)	BOW	66,294 (2,61)	0,27 (0,11)	0,1778 (0,07)	37	18	731,52 (40)	1042,41 (57)	Agujeros a 2286 m/h (125 ft/min)
DOWLEX 2083	101,6 (4)	BOW	70,866 (2,79)	0,27 (0,11)	0,1778 (0,07)	NM	8	1737,36 (95)	2267,71 (124)	No agujeros a 3163,82 m/h (173 ft/min)
DOWLEX 2247	101,6 (4)	BOW	67,818 (2,67)	0,27 (0,11)	0,1778 (0,07)	29	24	2377,44 (130)	3072,38 (168)	No agujeros hasta 4937,76 m/h (270 ft/min)
DOWLEX 2247	101,6 (4)	Industrial	54356 (2,14)	1,016 (0,14)	0,27 (0,11)	45	53	2633,47 (144)	4023,36 (220)	No agujeros
DOWLEX 2247	50,8 (2)	DB	-	1,016 (0,14)	0,27 (0,11)	45	58	2286 (125)	3584,44 (196)	No agujeros, muestra no tomada
DOWLEX 2036	50,8 (2)	Cober-tura	-	1,016 (0,14)	0,27 (0,11)	58	18			Velocidad lineal de 1280,16 m/h (70 ft/min)

NA=No Aplicable

NM=No Medido

*Calibre película antes de interdigitación

REIVINDICACIONES

1. Una película que comprende al menos una capa, en la que la al menos una capa comprende un área superficial, y en la que el área superficial comprende una pluralidad de segmentos estirados, y
 en la que cada segmento estirado es, independientemente, al menos de 2,54 cm (una pulgada) de longitud, y
 5 en la que la al menos una capa está formada de una composición que comprende una o más poliolefinas, y
 en la que el peso combinado de la una o más poliolefinas es mayor del 90 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición.
2. La película de la reivindicación 1, en la que el peso combinado de la una o más poliolefinas es mayor del 95 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición.
- 10 3. La película de la reivindicación 1, en la que cada segmento estirado es, independientemente, al menos de 12,7 cm (cinco pulgadas) de longitud.
4. La película de la reivindicación 1, en la que los segmentos estirados, en cualquier dirección, son todos de la misma longitud.
- 15 5. La película de la reivindicación 1, en la que el área superficial es rectangular en forma, y cada segmento estirado recorre la longitud entera del área superficial.
6. La película de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que los segmentos estirados se forman mediante estiramiento de la película a una temperatura por debajo del más alto punto de fusión de la composición usada para formar la al menos una capa.
- 20 7. La película de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que los segmentos estirados se forman mediante estiramiento de la película a una temperatura dentro de 50°C por debajo del más alto punto de fusión de la composición usada para formar la al menos una capa.
8. La película de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la película comprende menos del 10 por ciento en peso de un relleno, basado en el peso total de la película.
- 25 9. La película de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la película comprende además una capa barrera.
10. La película de la reivindicación 9, en la que la capa barrera está formada de una composición que comprende al menos un polímero seleccionado entre el grupo que consiste en poliamidas, cloruros de polivinilideno, alcoholes de polivinilo, poliésteres y combinaciones de los mismos.
- 30 11. La película de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la al menos una capa está formada de una composición que comprende un interpolímero de etileno/ α -olefina o una mezcla de los mismos.
12. La película de la reivindicación 11, en la que el interpolímero de etileno/ α -olefina tiene un índice de fusión (I_2) de 0,01 g/10 min a 20 g/10 min.
13. La película de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la contracción de la película es al menos del 10 por ciento, a 100°C, en la(s) dirección(es) MD y/o CD.
- 35 14. Una película retráctil que comprende al menos un componente formado de la película de cualquiera de las reivindicaciones precedentes.
15. Un artículo que comprende al menos un componente formado de la película de cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

FIG. 1A

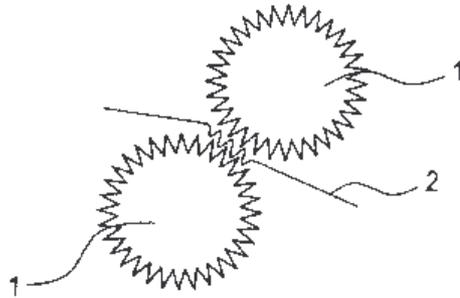


FIG. 1B

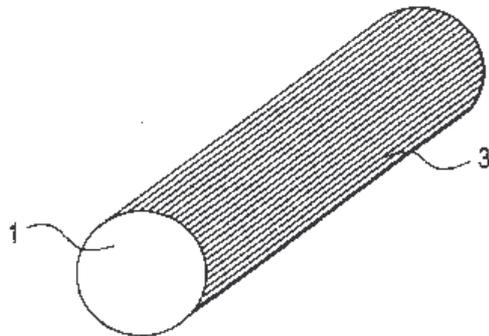


FIG. 2A

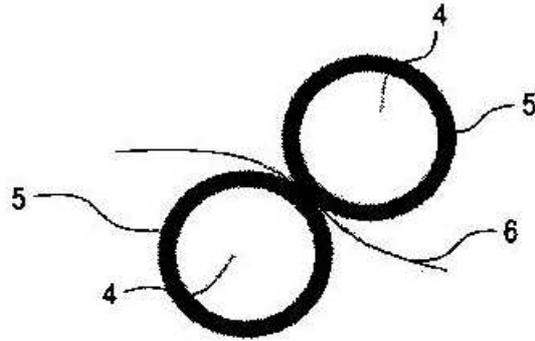


FIG. 2B

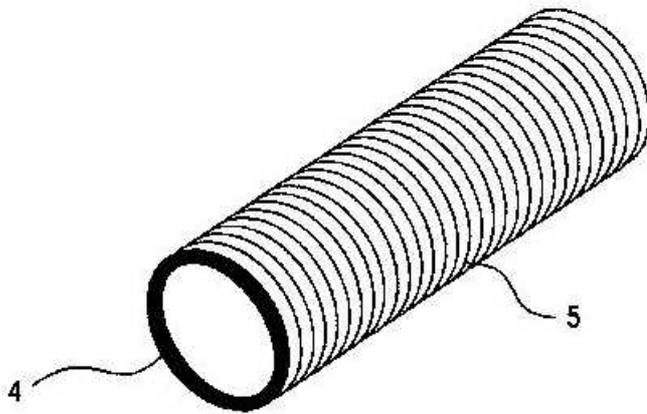


FIG. 3

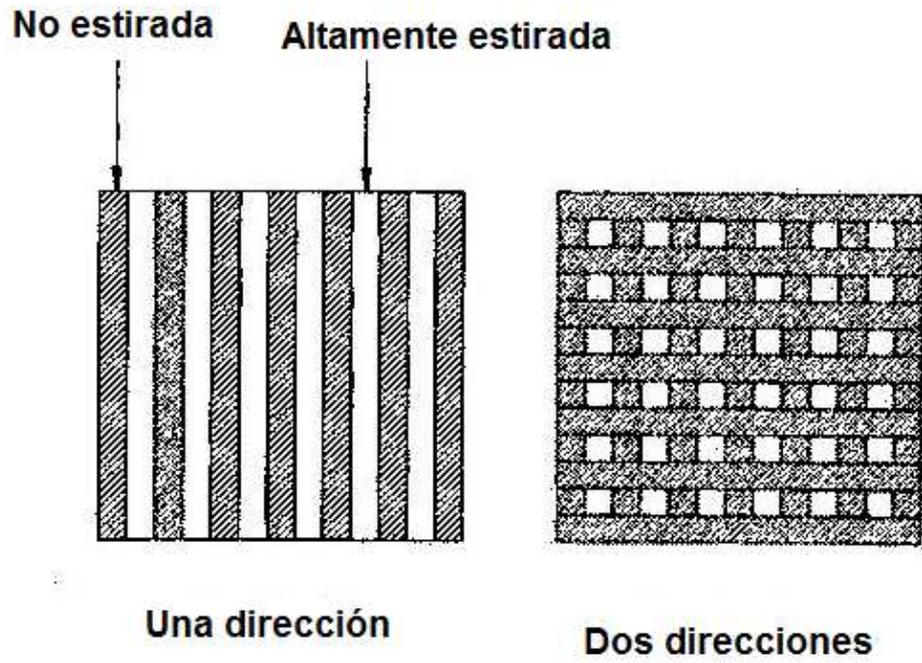


FIG. 4

