

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 523 399**

51 Int. Cl.:

B32B 27/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.11.2004 E 04812358 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.09.2014 EP 1697132**

54 Título: **Películas con resistencia al impacto superior y resistencia mejorada al fallo catastrófico bajo alta velocidad de deformación**

30 Prioridad:

18.12.2003 US 530778 P
22.06.2004 US 581917 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.11.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

LIANG, WENBIN;
RAMSEY, DAVID, B.;
DEKUNDER, STACI, A.;
SEHANOBISH, KALYAN;
NIETO, JESUS;
PRESA, JOHN, L. y
PIRTLE, SHAUN, E.

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 523 399 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 con resistencia al impacto superior y resistencia mejorada al fallo catastrófico bajo alta velocidad de deformación

5 El uso de películas termoplásticas para envolver por estirado para la envoltura de envases de productos, y en particular, la unificación de cargas paletizadas es una aplicación comercialmente significativa de películas de polímero, incluyendo genéricamente, al polietileno. La envoltura de una pluralidad de artículos para proporcionar una carga unitaria se puede lograr mediante una variedad de técnicas. En un procedimiento, la carga a envolver se coloca sobre una plataforma, o plataforma giratoria, que se hace girar y, al hacerlo, toma la película para envolver por estirado suministrada desde un rollo continuo. Al rollo de película se aplica una tensión de frenado de modo que la película se somete de forma continua a una fuerza de estirado o tensado, haciendo que la película envuelva en capas superpuestas a la carga que gira. Generalmente, la película para envoltura por estirado se suministra desde un rollo dispuesto verticalmente posicionado adyacente a la carga paletizada que gira. Son comunes velocidades de rotación de desde 5 a 50 revoluciones por minuto. A la finalización de la operación de envoltura, la plataforma giratoria se detiene por completo y la película se corta y une a una capa subyacente de película empleando un adhesivo de sellado, cinta adhesiva, adhesivos de pulverización, etc. Dependiendo de la anchura del rollo para envoltura por estirado, la carga a envolver se puede envolver con la película mientras el rollo de película dispuesto verticalmente permanece en una posición fija. Alternativamente, el rollo de película, por ejemplo, en el caso de relativamente estrechas anchuras de película y relativamente anchas cargas paletizadas, se puede hacer que el rollo se mueva en una dirección vertical a medida que se envuelve la carga, por lo que se consigue un efecto de envoltura en espiral sobre los productos envasados.

Otro método de envoltura que encuentra aceptación en la industria hoy en día es la envoltura a mano. En este método, la película se dispone de nuevo en un rollo, sin embargo, ésta se mantiene en la mano por el operario que camina alrededor de los productos a envolver, aplicando la película a los productos. El rollo de película usado de este modo se puede instalar sobre una herramienta para envolver de mano para facilidad de uso por el operario.

25 Históricamente, las películas para estirar de más alto rendimiento se han preparado con polietileno lineal de baja densidad fabricado usando un catalizador de metaloceno (m-LLDPE, del inglés metallocene-linear low density polyethylene), más a menudo con el m-LLDPE situado en una capa interior. Tales películas han mostrado una notablemente mejorada resistencia al impacto y al punzonamiento además de una mejorada claridad de la película con relación a las equivalentes fabricadas con más LLDPEs tradicionales fabricadas usando catalizadores de Ziegler-Natta. Las películas para estirar que emplean mayores cantidades (hasta 100 por ciento en peso) de m-LLDPE, ya sea como una capa discreta o capas, o como un componente de mezcla en una capa discreta o capas de una película para estirar de múltiples capas, propagan más fácilmente los defectos lo que conduce a la rotura de la banda. Esta propagación de los defectos, también denominada como fallo catastrófico de la película, ha impedido el desarrollo de estructuras de película que contenían concentraciones más altas de m-LLDPE para maximizar la tenacidad.

40 El Documento de Patente de Número EP-A2-0 785 065 describe una película para envoltura por estirado con capas superficiales y al menos una capa de núcleo o intermedia, que incluye al menos el 5 % y hasta el 80 % en peso (de la composición de la capa) de un polímero de propileno, preferiblemente de un homopolímero de propileno. Para la película como un todo, el contenido de propileno varía desde el 5 % al 65 % en peso (de la película). Al menos una de las capas del núcleo o intermedia contiene el polímero de propileno, que es preferiblemente un homopolímero o una mezcla de homopolímero con LLDPE. Las capas superficiales comprenden un polímero de etileno, preferiblemente una composición de LLDPE con pegajosidad. Estas películas tienen una mejorada resistencia al estiramiento, al desgarrar y al punzonamiento.

45 En consecuencia, se desean películas para estirar que presenten buena resistencia al punzonamiento y al impacto mientras que también presenten resistencia a la propagación de los defectos. Las películas de la presente invención tienen un estiramiento en el punto de rotura de al menos 200 por ciento, una resistencia al impacto por punzón de al menos 27,6 g/μm (700 g/mil) y un estiramiento en el punto de fallo catastrófico de al menos 95 por ciento del valor del estiramiento en el punto de rotura (CF, del inglés catastrophic failure, del 5 por ciento o menos). Según la presente invención, las películas comprenden preferiblemente al menos 3 capas y preferiblemente comprenden al menos 50 por ciento en peso de polímeros de polietileno.

La Figura 1 es un diagrama que muestra una trayectoria adecuada de película para un dispositivo de prueba para la determinación de parámetros tales como el estiramiento en el punto de rotura y el fallo catastrófico de películas.

55 Las películas de la presente invención son películas para estirar. En consecuencia, tendrán un estiramiento en el punto de rotura de al menos 200 por ciento. Preferiblemente, las películas tendrán un estiramiento en el punto de rotura de al menos 250 por ciento, más preferiblemente al menos 300 por ciento, y puede ser tan alto como 370 por ciento. Preferiblemente, la película para estirar comprende un componente de polímero homogéneo. Más preferiblemente, la película para estirar se fabrica a una velocidad de salida comercial, por ejemplo a una velocidad de al menos 1 kg/h/cm (6 libras/h/pulgada) de anchura de boquilla.

El estiramiento en el punto de rotura (o "US" del inglés ultimate stretch) se determina por el Banco de Pruebas Highlight disponible comercialmente de Highlight Industries, 2694 Prairie Street SW, Wyoming, MI 49509, en el que la película comienza a un 0 por ciento de estiramiento y se estira hasta que la película falla (conocido como el porcentaje de estiramiento en el punto de rotura) y se muestra y grafica por el banco de pruebas. Se debe entender que el estiramiento en el punto de rotura será dependiente del espesor de la película, y las preferencias indicadas anteriormente se corresponden a una película con un espesor de 0,0178 mm (0,7 mils). La Figura 1 muestra el diagrama de la trayectoria de la película para un dispositivo de pruebas de este tipo. En esta figura, las líneas de puntos en el mandril de la película indican que la película se puede alimentar en cualquier dirección (la película adherente y extensible de un solo lado se debe alimentar de forma que el lado adherente y extensible esté contra el primer rodillo de retorno). La línea continua (A) en el mandril de alimentación (que gira hacia la izquierda en la figura), indica la trayectoria preferida para las pruebas de Rotura, Calidad, Roturas/Rodillo y Retención en Rodillo, mientras que la línea de puntos (B) representa la trayectoria preferida para las pruebas de Punzonamiento y Retención.

Las películas de la presente invención pueden ser de hasta 0,0762 mm (3 mils) de espesor, preferiblemente en el intervalo de 0,0102 mm (0,4 mils) a 0,0254 mm (1,0 mil) de espesor y aún más preferido de 0,0178 mm (0,7 mils) de espesor.

Las películas de la presente invención tienen tres o más capas.

Las capas pueden ser de cualquier espesor deseado, y de cualquier composición polimérica deseada. Se debe entender que pueden ser idénticas dos o más de las capas, incluyendo capas adyacentes.

Las películas de la presente invención tendrán una relativamente alta resistencia al impacto por punzón. La resistencia al impacto por punzón se puede determinar usando la norma ASTM D-1709.

Las películas de la presente invención tendrán una resistencia al impacto por punzón de al menos 300 g, medida mediante la norma ASTM D-1709 (Punzón A) para una película de 0,0178 mm (0,7 mils).

Más preferiblemente, las películas tendrán un valor de resistencia al impacto por Punzón A de 400 g o más, y lo más preferiblemente 500 g o más para una película de 0,0178 mm (0,7 mils).

Aunque no se cree que la relación entre la resistencia al impacto por punzón y el espesor de la película sea lineal, para espesores distintos de 0,0178 mm (0,7 mils), generalmente se prefiere que la resistencia al impacto por punzón sea mayor de 16,9 g/μm (430 g/mil), más preferiblemente mayor de 22,4 g/μm (570 g/mil) y lo más preferiblemente mayor de 27,6 g/μm (700 g/mil).

Las películas de la presente invención también serán resistentes al fallo catastrófico. El fallo catastrófico se puede medir usando una Prueba de Punción con una Máquina de Prueba de Estiramiento en el Punto de Rotura de Highlight, usando el equipo fabricado por Highlight Industries, Inc. y llevando a cabo la prueba según los manuales de operación y la documentación de producto de la Máquina de Prueba de Estiramiento de Highlight. En este procedimiento, que también se hace referencia en el Registro de la Invención Legal US H2073 H como Prueba para la Resistencia a la Propagación de Defectos, las películas se estiran en cantidades crecientes para determinar el porcentaje de estiramiento en el punto de rotura. En algún porcentaje de estiramiento aumentado, se introduce un defecto en la Prueba de Punción con una Máquina de Prueba de Estiramiento de Highlight. A medida que se aumenta el porcentaje de estiramiento, en algún punto la película experimentará un fallo catastrófico que se inicia en el punto de punción, destruyendo la continuidad de la película. El porcentaje de estiramiento en el cual se observa el fallo catastrófico se denomina en la presente invención como "CS". Como se indica anteriormente, la Figura 1 muestra el diagrama de la trayectoria de la película para un dispositivo de este tipo.

La resistencia al fallo catastrófico se puede caracterizar usando la relación del porcentaje de estiramiento en el punto de rotura menos el porcentaje de estiramiento en el punto de fallo catastrófico dividido por el porcentaje de estiramiento en el punto de rotura. Esta relación, denominada en lo sucesivo como "CF", del inglés catastrophic failure, se expresa como un porcentaje y se define en la presente invención como: $100 \times (\text{US-CS}) / \text{US}$. Así, por ejemplo, si el estiramiento en el punto de rotura para una película fue del 300 por ciento y el estiramiento donde se observó el fallo catastrófico en la Prueba de Punción con Estiramiento de Highlight fue del 270 por ciento, la CF sería del 10 por ciento.

Las películas de la presente invención tienen una CF del 5 por ciento o menos, más preferiblemente una CF del 4 por ciento o menos y lo más preferiblemente una CF del 3 por ciento o menos.

En otro aspecto, la invención es una película para estirar con un estiramiento en el punto de rotura de al menos 200 por ciento, una resistencia al impacto por Punzón A de al menos 16,9 g/μm (430 g/mil) y una CF del 5 por ciento o menos, y que comprende al menos tres capas, en donde una capa no superficial comprende un polímero de propileno, y al menos otra capa comprende una composición de polímero de etileno, en donde la composición comprende:

(A) del 10 por ciento (en peso de la composición total) al 95 por ciento (en peso de la composición total) de al menos un interpolímero de etileno con:

(i) una densidad de 0,89 g/cm³ a 0,935 g/cm³,

(ii) un índice de fusión (I₂) de 0,001 g/10 minutos a 10 g/10 minutos,

5 (iii) una pendiente del coeficiente de endurecimiento por deformación mayor de o igual a 1,3, y

(iv) un Índice de Amplitud de Distribución de Composición (CDBI, del inglés Composition Distribution Breadth Index) mayor del 50 por ciento; y

10 (B) del 5 por ciento (en peso de la composición total) al 90 por ciento (en peso de la composición total) de al menos un polímero de etileno con una densidad de 0,93 g/cm³ a 0,965 g/cm³ y una fracción de polímero lineal, determinada usando el fraccionamiento por elución a temperatura creciente (TREF, del inglés temperature rising elution fractionation).

15 En otro aspecto adicional, la invención es una película para estirar con un estiramiento en el punto de rotura de al menos 200 por ciento, una resistencia al impacto por Punzón A de al menos 16,9 g/μm (430 g/mil) y una CF del 5 por ciento o menos, y que comprende al menos tres capas, en donde una capa no superficial comprende un polímero de propileno, y al menos otra capa comprende una composición de polímero de etileno, en donde la composición comprende:

(A) del 10 por ciento (en peso de la composición total) al 100 por ciento (en peso de la composición total) de al menos un interpolímero de etileno con:

(i) una densidad de 0,89 g/cm³ a 0,935 g/cm³,

20 (ii) un índice de fluidez (I₂) de 0,001 g/10 minutos a 10 g/10 minutos, preferiblemente de 0,001 g/10 minutos a 1 g/10 minutos, más preferiblemente de 0,001 g/10 minutos a 0,5 g/10 minutos,

(iii) una distribución de peso molecular, M_w/M_n, de 2 a 4, y

(iv) un Índice de Amplitud de Distribución de Composición (CDBI) mayor del 50 por ciento; y

25 (B) opcionalmente, del 5 por ciento o menos (en peso de la composición total) al 90 por ciento (en peso de la composición total) de al menos un polímero de etileno con una densidad de 0,93 g/cm³ a 0,965 g/cm³ y una fracción de polímero lineal, determinada usando el fraccionamiento por elución a temperatura creciente (TREF).

30 En otro aspecto adicional, la invención es una película para estirar con un estiramiento en el punto de rotura de al menos 200 por ciento, una resistencia al impacto por Punzón A de al menos 16,9 g/μm (430 g/mil) y una CF del 5 por ciento o menos, y que comprende al menos tres capas, en donde una capa no superficial comprende un polímero de propileno, y al menos otra capa comprende una composición de polímero de etileno, en donde la composición comprende:

35 (A) un interpolímero de etileno con una distribución de peso molecular, M_w/M_n, de menos de 3, y un estrecho índice de amplitud de distribución de composición (CDBI), definido como el porcentaje en peso de las moléculas del polímero con un contenido de comonomero dentro del 50 por ciento del contenido molar total medio de comonomero, que es mayor del 50 por ciento y un grado de ramificación menor de o igual a 2 metilos/1.000 átomos de carbonos del 15 por ciento (en peso) o menos, estando dicho interpolímero A presente en una cantidad de desde el 15 al 85 por ciento en peso basado en el peso combinado de los Componentes A y B; y

40 (B) un interpolímero con una distribución de peso molecular, M_w/M_n, de 3 o más y una amplia amplitud de distribución de composición y un grado de ramificación menor de o igual a 2 metilos/1.000 átomos carbonos del 10 por ciento (en peso) o más y un grado de ramificación mayor de o igual a 25 metilos/1.000 átomos de carbonos de desde el 25 por ciento (en peso) o menos presente en la composición del interpolímero, estando el interpolímero B presente en una cantidad de desde el 15 al 85 por ciento en peso basado en el peso combinado de los Componentes A y B.

45 Preferiblemente, las composiciones de etileno descritas en las tres últimas realizaciones comprenden una capa superficial.

50 Las películas se pueden fabricar a partir de cualquier polímero capaz de lograr las películas para estirar con las indicadas resistencias al impacto y resistencia al fallo catastrófico. En general, se prefiere que la película comprenda homopolímeros de polietileno o copolímeros, y preferiblemente dichos polímeros constituyen al menos el 50 por ciento en peso de la película. Los homopolímeros de polietileno incluyen todos los tipos de homopolímeros, incluyendo los homopolímeros producidos en fase gaseosa, en suspensión y en disolución. Los copolímeros de polietileno incluyen copolímeros de etileno/alfa-olefinas C₃-C₂₀, especialmente copolímeros de etileno/1-hexeno, copolímeros de etileno/4-metil-1-penteno, y copolímeros de etileno/1-octeno. Se pueden seleccionar de forma

5 ventajosa tipos de polietileno, ambos copolímeros y homopolímeros, para la combinación deseada de otras propiedades, tales como la claridad y la adherencia. Estos tipos de polietileno incluyen polietileno de metaloceno, tal como el descrito en los Documentos de Patente de los EE.UU. de números USP 5.278.272 y USP 5.272.236, así como el polietileno de Ziegler-Nata, tal como el descrito en el Documento de Patente de los EE.UU. de número USP 4.076.698, cuyas descripciones se incorporan a la presente invención por referencia. Por supuesto, un experto en la técnica de la fabricación de películas sabe que el peso molecular se elige para un rendimiento óptimo de la película, así como para las propiedades físicas deseadas. Del mismo modo, también se selecciona densidad del polímero para el rendimiento, incluyendo la rigidez de película deseada. Se pueden usar diversas técnicas de fabricación de películas, tales como soplado, fundido y revestido por extrusión, aunque se prefiere la película fundida. Las "mezclas" de reactor in-situ también son útiles en las estructuras de película de la invención. Los materiales poliméricos se pueden describir como en los Documentos de Patente de los EE.UU. de Números USP 5.844.045 y USP 6.111.023, cuyas descripciones se incorporan a la presente invención por referencia.

10 Tales estructuras de película se pueden fabricar por técnicas de fabricación convencionales, por ejemplo extrusión de burbuja sencilla, procesos de orientación biaxial (tales como procesos de marcos tensores o procesos de doble burbuja), fundido simple/extrusión de lámina, coextrusión, laminación, etc. Los procesos de extrusión de burbuja simple convencionales (también conocidos como procesos de película soplada en caliente) se describen, por ejemplo, en The Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, Tercera Edición, John Wiley & Sons, Nueva York, 1981, Volumen 16, páginas 416-417 y Volumen 18, páginas 191-192, cuyas descripciones se incorporan a la presente invención por referencia. Los procesos de fabricación de película de doble orientación, tales como los descritos en el proceso de "doble burbuja" del Documento de Patente de los EE.UU. de Número US-A-3.456.044 (Pahlke), y el proceso descrito en el Documento de Patente de los EE.UU. de Número US-A 4.352.849 (Mueller), en los Documentos de Patente de los EE.UU. de Números US-A 4.820.557 y US-A 4.837.084 (ambos de Warren), en el Documento de Patente de los EE.UU. de Número US-A 4.865.902 (Golike et al.), en el Documento de Patente de los EE.UU. de Número US-A 4.927.708 (Herran et al.), en el Documento de Patente de los EE.UU. de Número US-A 4.952.451 (Mueller), y en los Documentos de Patente de los EE.UU. de Números US-A 4.963.419 y US-A-5.059.481 (ambos de Lustig et al.), cuyas descripciones se incorporan a la presente invención por referencia, también se pueden usar para fabricar las novedosas estructuras de película de esta invención.

15 En la presente invención también se pueden usar ventajosamente otros polímeros distintos de los polietilenos. Polímeros de propileno incluyen homopolímero de polipropileno y copolímeros, que incluyen copolímeros aleatorios y de impacto, tales como copolímeros de propileno/etileno y son particularmente adecuados para su uso en la presente invención. Son preferidos los polímeros de propileno con un módulo secante al 2 por ciento, medido por la norma ASTM D-882, de 10.342 bar (150.000 psi) y menos. Los polímeros de propileno incluyen los disponibles comercialmente de ExxonMobil (VISTAMAXXTM) y de The Dow Chemical Company (por ejemplo, INSPIRETM y VERSIFYTM). En ciertas aplicaciones, también puede ser deseable tener una o más capas de la estructura de película que comprenda un copolímero de bloques de estireno (tales como SBS, SEBS, SIS, SIBS, etc.), caucho de EPDM o EPR, o copolímeros multi-bloque tales como elastómeros termoplásticos basados en poliuretanos, poliéteres y poliamidas. En los polímeros de propileno útiles en esta invención, los polímeros comprenden al menos 20 25 30 35 40 45 50 por ciento (en peso) de unidades de monómero de propileno.

La película para estirar que comprende las composiciones descritas en el presente documento están también dentro del alcance de la invención, en donde al menos una capa no superficial (también conocida como una capa no externa) comprende al menos un polímero de propileno.

En otro aspecto, la invención es una película para estirar que comprende al menos una capa que comprende un polímero de etileno, en donde la película tiene una tensión de tracción en el punto de rotura de al menos 345 bar (5.000 psi) y un estiramiento en el punto de rotura de al menos 200 por ciento, una resistencia al impacto por Punzón A de al menos 16,9 g/μm (430 g/mil) y una CF del 5 por ciento o menos. Según la presente invención, la película contiene una capa no superficial que comprende al menos un polímero de propileno.

En otro aspecto adicional, la invención es una película para estirar que comprende al menos una capa que comprende un polímero de etileno, en donde la película tiene una tensión de tracción en el punto de rotura de al menos 345 bar (5.000 psi) y un estiramiento en el punto de rotura de al menos 200 por ciento y una CF del 5 por ciento o menos. Según la presente invención, la película contiene una capa no superficial que comprende al menos un polímero de propileno.

En las películas de múltiples capas se observó que la elección de las composiciones usadas para las capas internas parecía afectar a los valores de CF más de la composición del polímero para las capas superficiales. En la presente invención una o más capas del núcleo (o no superficiales) de la película comprenden un polietileno ramificado de forma heterogénea caracterizado por tener: una densidad de 0,9 g/cm³ a 0,96 g/cm³; un índice de fluidez de 0,5 g/10 minutos a 10 g/10 minutos, medido según la norma ASTM D-1238, condición 190 °C/2,16 kg; y una distribución de peso molecular de 2,5 a 4,5.

Ejemplos

5 Todas las muestras de película fundida se fabrican en una línea Egan de película fundida de 5 capas que consiste en extrusoras refrigeradas por aire de L/D 30:1 Modelo MAC 6530 de Egan, tres de 6,35 cm (2,5 pulgadas) y dos de 5,08 cm (2,0 pulgadas). Durante esta evaluación se usan un bloque de alimentación de paleta ajustable de 5 capas de Chloren y una boquilla colgante de revestimiento de calibre automático 5:1 de 91,4 cm (36 pulgadas) EPOCH III. Las temperaturas del cilindro de las extrusoras se ajustan en base a la resina y a las velocidades de bombeo para mantener una temperatura constante de fusión. Las temperaturas de la zona de la boquilla se corresponden con la temperatura de fusión del polímero, aproximadamente 274 °C (525 grados F). Las velocidades de la línea se controlan a 213 m/min (700 pies por minuto) por el microprocesador CMR 2000 mientras que el espesor de película (0,0178 mm (0.7 mils)) se mide usando un medidor de espesor de NDC. Las temperaturas de los rodillos de enfriamiento primario y secundario se mantienen a una temperatura constante de 21 °C (70 grados F). El hueco de aire se mantiene a aproximadamente 8,89 cm (3,5") para todas las muestras. Se usa una chuchilla de aire para fijar la película al rodillo de enfriamiento.

15 El porcentaje de estiramiento en la tracción en el punto de rotura y la carga de tracción en el punto de rotura se ensayan como se describe en la norma ASTM D-882. Los porcentajes de estiramiento en el punto de rotura y en el punto de fallo catastrófico se obtienen usando un banco de pruebas de Highlight fabricado por Highlight Industries, Inc. La resistencia al impacto por Punzón A se mide como se describe en la norma ASTM D-1709 y se prueba sobre una película sin estirar.

20 En los siguientes Ejemplos, la Resina A es un copolímero de etileno/1-octeno, que comprende 51 por ciento (en peso) de un componente de metaloceno con un índice de fluidez de 1,85 g/10 minutos y una densidad de 0,910 g/cm³ y 49 por ciento de un componente de Ziegler Natta con un índice de fluidez de 5,04 g/10 minutos y una densidad de 0,923 g/cm³; la composición final del polímero tiene un índice de fluidez de 4,0 g/10 minutos y una densidad de 0,916 g/cm³. Tales polímeros se pueden fabricar según los Documentos de Patente de los EE.UU. de Números USP 5.844.045, USP 5.869.575, y USP 6.448.341, cuyas descripciones se incorporan a la presente invención por referencia. El índice de fluidez se mide según la norma ASTM D-1238, condición 190 °C/2,16 kg y la densidad se mide según la norma ASTM D-792.

La Resina B es un polímero de etileno con una densidad de 0,918 g/cm³ y un índice de fluidez (190°C) de 3,5 g/10 minutos (norma ASTM D-1238), disponible comercialmente de ExxonMobil Company como Exceed™ 3518.

30 La Resina C es un homopolímero de polipropileno producido mediante el proceso Unipol de The Dow Chemical Company, con una densidad de 0,90 g/cm³ y un índice de fluidez (230 °C) de 8,7 g/10 minutos (norma ASTM D-1238).

35 La Resina D es una mezcla que comprende 85 por ciento en peso de Resina C y 15 por ciento de un plastómero de etileno producido mediante la Tecnología INSITE* de Dow, con una densidad de 0,87 g/cm³ y un índice de fluidez (190 °C) de 5,0 g/10 minutos (norma ASTM D-1238). Esta resina está disponible comercialmente de The Dow Chemical Company como AFFINITY™ EG8200.

La Resina E es polietileno lineal de baja densidad producido mediante el proceso en disolución, con una densidad de 0,941 g/cm³ y un índice de fluidez (190 °C) de 4,0 g/10 minutos (norma ASTM D-1238). Esta resina está disponible comercialmente de The Dow Chemical Company como DOWLEX™ 2027G.

40 Para los Ejemplos Comparativos 1 y 3 y los Ejemplos 1 y 2, se fabricaron una serie de películas que consistían en Resina A/Resina A/Capa de Núcleo/Resina A/Resina A con una relación de capas de 10/35/10/35/10. En el Ejemplo Comparativo 2, la película consistía en Resina B en la totalidad de las 5 capas. En el Ejemplo Comparativo 4, la película consistía en Resina E/Resina A/Resina A/Resina A/Resina A con una relación de capas de 10/35/10/35/10. Las propiedades de rendimiento de las películas se comparan en la Tabla I mostrada a continuación.

TABLA I

	Comp. 1	Comp. 2	Comp. 3	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Comp. 4
Composición de la Capa del Núcleo	Resina A	Resina B	Resina C	Resina D	Resina E	Resina A
Espesor-(mm, (mils))	0,0178 (0,7)	0,0178 (0,7)	0,0203 (0,8)	0,0178 (0,7)	0,0178 (0,7)	0,0178 (0,7)
US (porcentaje)	317	311	378	129	342	339
CS (porcentaje)	290	255	370	128	341	295

ES 2 523 399 T3

	Comp. 1	Comp. 2	Comp. 3	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Comp. 4
CF (porcentaje)	9	18	3	1	0	13
Punzón A (g)	850	820	208	668	306	178

5 El Ejemplo Comparativo 1 y el Ejemplo Comparativo 2 mostraron valores indeseablemente bajos de deformación en el punto de fallo catastrófico (CS) de <305 por ciento, y valores indeseablemente altos de fallo catastrófico (CF) (> 10 por ciento). El Ejemplo Comparativo 3 mostró una indeseablemente baja resistencia al impacto (<300 g). El Ejemplo 1 de esta invención mostró alta deformación en el fallo catastrófico (364 por ciento) y buena resistencia al impacto por punzón (668 g). El Ejemplo 2 de esta invención mostró alta deformación en el fallo catastrófico (341 por ciento) y aceptable resistencia al impacto por punzón (306 g).

REIVINDICACIONES

1. Una película para estirar con tres o más capas, en donde:
 - A) al menos una capa comprende un polietileno caracterizado por tener:
 - i) una densidad de $0,9 \text{ g/cm}^3$ a $0,96 \text{ g/cm}^3$;
 - 5 ii) un índice de fluidez de $0,5 \text{ g/10 minutos}$ a 10 g/10 minutos , medido según la norma ASTM D-1238, condición 190 °C/2,16 kg; y
 - iii) una distribución de peso molecular de 2,5 a 4,5; y
 - iv) un Índice de Amplitud de Distribución de Composición (CDBI) mayor del 50 por ciento, en donde CDBI se define como el porcentaje en peso de las moléculas del polímero con un contenido en comonomero dentro del 50 por ciento del contenido molar total medio de comonomero, y
 - 10 B) en donde al menos una capa no superficial comprende al menos un polímero de propileno; y
 - C) en donde la película para estirar se caracteriza por tener un estiramiento en el punto de rotura de al menos 200 %, una resistencia al impacto por Punzón A de al menos $16,9 \text{ g/}\mu\text{m}$ (430 g/mil) medido según la norma ASTM D-1709 y una CF del 5 % o menos,
 - 15 en donde CF se define como la relación del porcentaje de estiramiento en el punto de rotura menos el porcentaje de estiramiento en el punto de fallo catastrófico dividido por el porcentaje de estiramiento en el punto de rotura.
2. La película para estirar de la reivindicación 1, en donde la película comprende al menos 50 % en peso de polietileno.
- 20 3. La película para estirar de la reivindicación 1, en donde la película está en el intervalo de $0,0102$ a $0,0762 \text{ mm}$ ($0,4$ a 3 mils) de espesor.
4. La película para estirar de la reivindicación 3, en donde la película está en el intervalo de $0,0178 \text{ mm}$ a $0,0762 \text{ mm}$ ($0,7 \text{ mils}$ a 3 mils).
- 25 5. La película para estirar de la reivindicación 1, con una resistencia al impacto por Punzón A mayor de $22,4 \text{ g/}\mu\text{m}$ (570 g/mil).
6. La película para estirar de la reivindicación 1, con una resistencia al impacto por Punzón A mayor de $27,6 \text{ g/}\mu\text{m}$ (700 g/mil).
7. La película para estirar de la reivindicación 1, con una CF del 3 % o menos.
8. La película para estirar de la reivindicación 1, con un estiramiento en el punto de rotura de al menos 300 %.
- 30 9. La película para estirar de la reivindicación 1, que comprende un componente de polímero homogéneo.
10. La película para estirar de la reivindicación 1, en donde la película se fabrica a una velocidad de salida de al menos 1 kg/h/cm ($6 \text{ libras/h/pulgada}$) de anchura de boquilla.
11. La película para estirar de la reivindicación 1, en donde la película tiene una tensión de tracción en el punto de rotura de al menos 345 bar (5.000 psi).
- 35 12. La película para estirar de la reivindicación 11, caracterizada además por tener una resistencia al impacto por Punzón A de al menos $16,9 \text{ g/}\mu\text{m}$ (430 g/mil).
13. Una película para estirar según la reivindicación 1, con un estiramiento en el punto de rotura de al menos 200 %, una resistencia al impacto por Punzón A de al menos $16,9 \text{ g/}\mu\text{m}$ (430 g/mil) y una CF del 5 % o menos, y que comprende al menos tres capas, en donde una capa no superficial comprende un polímero de propileno, y al menos otra capa comprende una composición de polímero de etileno,
- 40 en donde la composición de polímero de etileno comprende:
 - (A) del 10 por ciento (en peso de la composición total) al 95 por ciento (en peso de la composición total) de al menos un interpolímero de etileno con:
 - (i) una densidad de $0,89 \text{ g/cm}^3$ a $0,935 \text{ g/cm}^3$,

- (ii) un índice de fluidez (I_2) de 0,001 g/10 minutos a 10 g/10 minutos, preferiblemente de 0,001 g/10 minutos a 1 g/10 minutos, más preferiblemente de 0,001 g/10 minutos a 0,5 g/10 minutos,
- (iii) una pendiente del coeficiente de endurecimiento por deformación mayor de o igual a 1,3, y
- (iv) un Índice de Amplitud de Distribución de Composición (CDBI) mayor del 50 por ciento; y
- 5 B) del 5 por ciento (en peso de la composición total) al 90 por ciento (en peso de la composición total) de al menos un polímero de etileno con una densidad de 0,93 g/cm³ a 0,965 g/cm³ y una fracción de polímero lineal, determinada usando el fraccionamiento por elución a temperatura creciente (TREF).
14. Una película para estirar según la reivindicación 1, con un estiramiento en el punto de rotura de al menos 200 %, una resistencia al impacto por Punzón A de al menos 16,9 g/μm (430 g/mil) y una CF del 5 % o menos, y que
- 10 comprende al menos tres capas, en donde una capa no superficial comprende un polímero de propileno, y al menos una capa comprende una composición de polímero de etileno,
- en donde la composición de polímero de etileno comprende:
- (A) del 10 por ciento (en peso de la composición total) al 100 por ciento (en peso de la composición total) de al menos un interpolímero de etileno con:
- 15 (i) una densidad de 0,89 g/cm³ a 0,935 g/cm³,
- (ii) un índice de fusión (I_2) de 0,001 g/10 minutos a 10 g/10 minutos,
- (iii) una distribución de peso molecular, M_w/M_n , de 2 a 4, y
- (iv) un Índice de Amplitud de Distribución de la Composición (CDBI) mayor del 50 por ciento; y
- (B) opcionalmente, del 5 por ciento o menos (en peso de la composición total) al 90 por ciento (en peso de la composición total) de al menos un polímero de etileno con una densidad de 0,93 g/cm³ a 0,965 g/cm³ y una fracción de polímero lineal, determinada usando el fraccionamiento por elución a temperatura creciente (TREF).
- 20
15. La película para estirar de la reivindicación 14, en donde (A) tiene un índice de fluidez de 0,001 g/10 minutos a 1 g/10 minutos.
- 25 16. La película para estirar de la reivindicación 14, en donde (A) tiene un índice de fluidez de 0,001 g/10 minutos a 0,5 g/10 minutos.
17. Una película para estirar según la reivindicación 1, con un estiramiento en el punto de rotura de al menos 200 %, una resistencia al impacto por Punzón A de al menos 16,9 g/μm (430 g/mil) y una CF del 5 % o menos, y que
- 30 comprende al menos tres capas, en donde una capa no superficial comprende un polímero de propileno, y al menos otra capa comprende una composición de polímero de etileno,
- en donde la composición comprende:
- (A) un interpolímero con una estrecha distribución de peso molecular y un estrecho índice de amplitud de distribución de composición (CDBI), definido como el porcentaje en peso de las moléculas del polímero con un contenido de comonómero dentro del 50 por ciento del contenido molar total medio de comonómero, que
- 35 es mayor del 50 por ciento y un grado de ramificación menor de o igual a 2 metilos/1.000 átomos de carbonos del 15 por ciento (en peso) o menos y con un contenido de residuo de aluminio de menos de o igual a 250 ppm presente en la composición del interpolímero, estando dicho interpolímero A presente en una cantidad de desde el 15 al 85 % en peso basado en el peso combinado de los Componentes A y B; y
- (B) un interpolímero con una amplia distribución de peso molecular y una amplia distribución de
- 40 composición y un grado de ramificación menor de o igual a 2 metilos/1.000 átomos carbonos del 10 por ciento (en peso) o más y un grado de ramificación mayor de o igual a 25 metilos/1.000 átomos de carbono de desde el 25 por ciento (en peso) o menos presente en la composición del interpolímero, estando dicho interpolímero B presente en una cantidad de desde el 15 al 85 % en peso basado en el peso combinado de los Componentes A y B.
- 45 18. La película de cualquiera de las reivindicaciones 13-17, en donde la composición de polímero de etileno comprende una capa de superficie.

Figura 1

