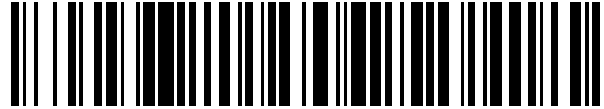


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 542 854**

51 Int. Cl.:

**B32B 27/32**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.10.2006 E 06825581 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.06.2015 EP 1934046**

54 Título: **Estructuras de películas elásticas multicapas**

30 Prioridad:

**07.10.2005 US 725080 P**

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

**12.08.2015**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PARKINSON, SHAUN;  
HILL, MARTIN M. y  
GARNETT, JOHN**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 542 854 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**

Estructuras de películas elásticas multicapas

**Campo**

Esta invención se refiere a películas sopladas multicapas elásticas enfriadas por aire.

**5 Objetos de la invención**

Un objeto de la invención es proporcionar una película soplada multicapas enfriada por aire que exhibe un excelente equilibrio de propiedades físicas, tales como desgarro de Elmendorf, impacto de dardo y elasticidad. La película comprende al menos una capa que contiene un copolímero basado en propileno.

10 Otro objeto de la invención es proporcionar una película soplada enfriada por aire que proporcionará uno y/o todos los beneficios anteriores, a la vez que es capaz también de ser convertida en una película soplada en equipos de película soplada enfriada por aire disponibles típicamente, a velocidades comercialmente aceptables.

Un objeto adicional de la invención es proporcionar una película como la descrita anteriormente que se puede utilizar en aplicaciones de cubiertas estirables para la unificación de palés de bienes/materiales.

**Antecedentes**

15 Actualmente, las películas sopladas se preparan predominantemente a partir de polímeros de etileno. Hay referencias al soplado de películas de polímeros de propileno, pero no se ha observado que ninguna tenga éxito en el mercado.

20 Giacobbe y Pufka, en la patente de EE.UU. 5.641.848, describen la preparación de películas sopladas a partir de un material polimérico de propileno de distribución de pesos moleculares amplia (MWD de 4-60), una velocidad de flujo en fusión de 0,5 a 50 dg/min, e insolubles en xileno (a 25°C) mayores que o iguales a 94 por ciento, siendo dicho material polimérico de propileno seleccionado de un homopolímero de propileno de distribución de pesos moleculares amplia y un homopolímero de etileno de impacto modificado con caucho de propileno de peso molecular amplio.

25 En algunos casos, el soplado de películas de polipropileno se ha conseguido coextruyendo un polipropileno con otro polímero. Por ejemplo, Nicola describió en el documento DE 19650673 el uso de una capa de polipropileno modificado con caucho entre capas de polipropileno. De manera similar, Landoni, en la patente europea EP 595252 describió el uso de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) o polietileno lineal de densidad media, opcionalmente con resinas de hidrocarburos hidrogenadas añadidas u otras resinas o ceras de polietileno o polipropileno de bajo peso molecular entre capas externas de polipropileno. En la patente europea EP 474376,  
30 Schirmer et al. describen el uso de un copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA), polietileno de muy baja densidad (VLDPE) o copolímero de etileno y alfa olefina con una distribución de pesos moleculares amplia con una capa de polipropileno y una capa sellable.

**Compendio**

35 En una primera realización, la invención es una estructura de película soplada elástica multicapas enfriada por aire, comprendiendo la película:

A. Una primera capa que comprende de 40 a 80 por ciento en peso de la estructura de película, comprendiendo la primera capa:

40 (1) de 50 a 85% en peso de un copolímero basado en propileno que tiene secuencias de propileno sustancialmente isotácticas, comprendiendo el copolímero basado en propileno de 84 a 91 por ciento en peso de unidades derivadas de propileno y de 9 a 16 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno, teniendo el copolímero basado en propileno una velocidad de flujo en fusión (MFR) de 0,1 a 10 g/10 min, un calor de fusión de 2 a 50 Julios/gramo, una distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) menor que 4, preferiblemente menor que 3,5, más preferiblemente menor que 3,0, y una densidad de 0,855 a 0,876 g/ml; y

45 (2) de 50 a 15 por ciento en peso de un copolímero de polietileno lineal de baja densidad que tiene un índice de fusión (MI) de 0,1 a 10 g/10 minutos y una densidad de 0,900 a 0,923 g/ml; y

B. una segunda capa que comprende de 10 a 30 por ciento en peso de la estructura de película, comprendiendo la segunda capa:

(1) de 55 a 85 por ciento en peso de un polietileno de baja densidad (preferiblemente un homopolímero) que tiene una densidad de 0,918 a 0,928 g/ml y que tiene un índice de fusión (MI) de 0,1 a 9; y

(2) de 15 a 45 por ciento en peso de un copolímero de polietileno lineal de baja densidad que tiene una densidad de 0,900 a 0,923 g/ml y un índice de fusión (MI) de 0,1 a 10 g/10 minutos; y

(3) opcionalmente, de 1.000 a 20.000 ppm de aditivo antibloqueo,

5 exhibiendo la estructura de película: (a) un valor de impacto de dardo de al menos 8,66 g/μm (220 g/mil) según ISO 7765-1, (b) una resistencia al desgarro de Elmendorf de al menos 4,53 g/μm (115 g/mil) en la dirección de la máquina según ASTM D-1922, (c) una resistencia al desgarro de Elmendorf de al menos 10,6 g/μm (270 g/mil) en la dirección transversal según ASTM D-1922, y (d) recuperación elástica de al menos 78 por ciento en la dirección transversal después de ser extendida hasta una deformación de 200 por ciento de su longitud original; y una fuerza de sujeción final en el "ensayo de estiramiento de cubierta" (descrito más adelante) de al menos 4,83 MPa (700 lbpie/pulgada<sup>2</sup>), preferiblemente al menos 5,03 MPa (730 lbpie/pulgada<sup>2</sup>) (después de un ensayo de estiramiento "alto" (200%-175%)) y/o 2,50 MPa (363 lbpie/pulgada<sup>2</sup>) (después de un ensayo de estiramiento "normal" (160%-140%)).

15 En una segunda realización de la invención, la estructura de película tiene una capa central comprendida de la primera capa A anterior, que está intercalada entre dos capas exteriores, en donde al menos una de las capas exteriores está comprendida de la segunda capa B anterior. Preferiblemente, la primera capa A está intercalada entre dos segundas capas B's, descritas anteriormente. En esta segunda realización, la película exhibe el equilibrio de propiedades expuesto para la primera realización, anteriormente.

20 En una tercera realización de la invención, la estructura de película tiene una capa central comprendida del copolímero basado en propileno de la primera capa A, anterior. Opcionalmente, la capa central contiene LLDPE (o preferiblemente una mezcla "en reactor" descrita más adelante), para mejorar la compatibilidad de la primera y segunda capas. La capa central está preferiblemente intercalada entre dos capas exteriores, en donde al menos una de las capas exteriores (y preferiblemente ambas) está comprendida de:

25 (1) de 70 a 100 por ciento de una mezcla "en reactor" de un polietileno sustancialmente lineal (o un polietileno lineal homogéneamente ramificado) y un polietileno lineal de baja densidad que tiene una densidad de 0,900 a 0,925 g/ml y un índice de fusión (MI) de 0,5 a 1,5 g/10 minutos; y

(2) de 0 a 30 por ciento de un polietileno de baja densidad (preferiblemente un homopolímero) que tiene una densidad de 0,918 a 0,928 g/ml y que tiene un índice de fusión (MI) de 0,25 a 1 g/10 minutos; y

(3) opcionalmente, de 1.000 a 20.000 ppm de aditivo antibloqueo,

30 exhibiendo la estructura de película: (a) un valor de impacto de dardo de al menos 8,66 g/μm (220 g/mil) según ISO 7765-1, (b) una resistencia al desgarro de Elmendorf de al menos 9,84 g/μm (250 g/mil) en la dirección de la máquina según ASTM D-1922, (c) una resistencia al desgarro de Elmendorf de al menos 11,8 g/μm (300 g/mil) en la dirección transversal según ASTM D-1922, y (d) recuperación elástica de al menos 78 por ciento en la dirección transversal después de ser extendida a una deformación de 200 por ciento de su longitud original; y una fuerza de sujeción final en el "ensayo de estiramiento de cubierta" (descrito más adelante) de al menos 4,83 MPa (700 lbpie/pulgada<sup>2</sup>), preferiblemente al menos 5,03 MPa (730 lbpie/pulgada<sup>2</sup>) (después de un ensayo de estiramiento "alto" (200%-175%)) y/o 2,50 MPa (363 lbpie/pulgada<sup>2</sup>) (después de un ensayo de estiramiento "normal" (160%-140%)).

En una cuarta realización, comprendiendo la estructura de película:

40 A. Una primera capa que comprende de 40 a 80 por ciento en peso de la estructura de película, comprendiendo la primera capa:

45 (1) de 40 a 85% en peso de un copolímero basado en propileno que tiene secuencias de propileno sustancialmente isotácticas, comprendiendo el copolímero basado en propileno de 84 a 91 por ciento en peso de unidades derivadas de propileno y de 9 a 16 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno, teniendo el copolímero basado en propileno una velocidad de flujo en fusión (MFR) de 0,1 a 10 g/10 min, un calor de fusión de 2 a 50 Julios/gramo, una distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) menor que 4, preferiblemente menor que 3,5, más preferiblemente menor que 3,0, y una densidad de 0,855 a 0,876 g/ml; y

(2) de 60 a 15 por ciento en peso de un copolímero de polietileno lineal de baja densidad que tiene un índice de fusión (MI) de 0,1 a 5 g/10 minutos y una densidad de 0,918 a 0,928 g/ml; y

50 B. una segunda capa que comprende de 10 a 30 por ciento en peso de la estructura de película, comprendiendo la segunda capa:

(1) de 0 a 60 por ciento en peso de un polietileno de baja densidad (preferiblemente un homopolímero) que tiene una densidad de 0,918 a 0,928 g/ml y que tiene un índice de fusión (MI) de 0,1 a 9; y

(2) de 40 a 100 por ciento en peso de un copolímero de polietileno lineal de baja densidad que tiene una densidad de 0,900 a 0,923 g/ml y un índice de fusión (MI) de 0,1 a 10 g/10 minutos; y

5 (3) de 0 a 20% en peso de un copolímero basado en propileno que tiene secuencias de propileno sustancialmente isotácticas, comprendiendo el copolímero basado en propileno de 84 a 91 por ciento en peso de unidades derivadas de propileno y de 9 a 16 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno, teniendo el copolímero basado en propileno una velocidad de flujo en fusión (MFR) de 0,1 a 10 g/10 min, un calor de fusión de 2 a 50 Julios/gramo, una distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) menor que 4, y una densidad de 0,855 a 0,876 g/ml; y

(4) opcionalmente, de 1.000 a 20.000 ppm de aditivo antibloqueo, y,

10 (5) opcionalmente, de 200 a 1.000 ppm de aditivo de deslizamiento,

exhibiendo la estructura de película: (a) un valor de impacto de dardo de al menos 13,8 g/μm (350 g/mil) según ASTM D-1720 (Tipo B), (b) una resistencia al desgarro de Elmendorf de al menos 17,7 g/μm (450 g/mil) en la dirección de la máquina según ASTM D-1922, (c) una resistencia al desgarro de Elmendorf de al menos 19,7 g/μm (500 g/mil) en la dirección transversal según ASTM D-1922, y una fuerza de sujeción final en el "ensayo de estiramiento de cubierta alternativo" (descrito más adelante) de al menos 2,41 MPa (350 lbf/pulg<sup>2</sup>), preferiblemente al menos 2,76 MPa (400 lbf/pulg<sup>2</sup>) (después de un ensayo de estiramiento "alto" (200%-175%)) y/o 2,76 MPa (400 lbf/pulg<sup>2</sup>) (después de un ensayo de estiramiento "normal" (160%-140%)).

Donde la procesabilidad es crítica, el polietileno de baja densidad (LDPE) está presente preferiblemente a niveles de al menos 10 por ciento en peso de una segunda capa. Donde la elasticidad (estirabilidad/fuerza de sujeción) es crítica, el copolímero basado en propileno está presente a niveles de al menos 10 por ciento en peso de una segunda capa.

En una quinta realización de la invención, la estructura de película tiene una capa central comprendida de la primera capa A de la cuarta realización, que está intercalada entre dos capas exteriores, en donde al menos una de las capas exteriores está comprendida de la segunda capa B de la cuarta realización. Preferiblemente, la primera capa A está intercalada entre dos segundas capas B's, descritas en la cuarta realización. En esta quinta realización, la película exhibe el equilibrio de propiedades expuesto para la cuarta realización.

En la cuarta y quinta realizaciones, el copolímero basado en propileno comprende preferiblemente 70 por ciento en peso o menos de la estructura de película global. Aunque no se expone un valor de recuperación elástica para la cuarta y quinta realizaciones, dado que las estructuras de película exhiben una fuerza de sujeción final de al menos 2,41 MPa (350 lbf/pulg<sup>2</sup>), se espera que tendrán una recuperación elástica de al menos 75% en la dirección transversal, preferiblemente al menos 78%.

Para los fines de esta invención:

Un "polietileno sustancialmente lineal" es el polietileno descrito en las patentes de EE.UU. 5.373.236 y 5.278.272; y

35 "Polietilenos lineales homogéneamente ramificados" son polietilenos que tienen un CDBI mayor que 50%, calculado de acuerdo con la solicitud de patente internacional WO 93/04486 usando el equipo y procedimientos descritos en la patente de EE.UU. N° 5.008.204, tales como polietilenos disponibles en la Exxon Chemical Company bajo los nombres registrados EXCEED y EXACT.

40 Son realizaciones particulares aquellos artículos que incluyen cubiertas estirables elásticas para aplicaciones de estabilización y unificación de palés, guantes elásticos, vendas elásticas, películas para etiquetas estirables, y otras aplicaciones de uso final que un experto en la técnica reconocería que podrían beneficiarse de las estructuras de película de las realizaciones descritas anteriormente.

Todas las realizaciones de la invención proporcionan películas que exhiben excelentes propiedades mecánicas, tales como desgarro de Elmendorf, recuperación elástica e impacto de dardo.

## Figuras

45 La Figura 1 muestra el espectro de <sup>13</sup>C NMR de un copolímero de propileno-etileno (preparado con un catalizador de ligando heteroarilo, centrado en metal, no metalocénico, activado, similar al Catalizador A), que es similar a los copolímeros basados en propileno descritos en los Ejemplos.

50 La Figura 2 muestra el espectro de <sup>13</sup>C NMR del mismo copolímero de propileno-etileno de la Figura 1. Sin embargo, el espectro se muestra con una escala expandida en el eje Y en relación a la Figura 1, a fin de mostrar de manera más clara los picos de regio-error a aproximadamente 14,6 y 15,7 ppm.

La Figura 3 muestra el espectro de  $^{13}\text{C}$  NMR de un copolímero de propileno-etileno preparado usando un catalizador de metalloceno. La figura demuestra la ausencia de picos de regio-error en la región alrededor de 15 ppm para un copolímero de propileno-etileno preparado con un catalizador de metalloceno.

### Descripción detallada

5 Polietilenos para la estructura de película:

Copolímero de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE):

En la primera y segunda realizaciones, el LLDPE comprende típicamente de 20 a 40 por ciento en peso de la estructura de película total. Preferiblemente, el LLDPE comprende de 23 a 37 por ciento en peso de la estructura de película, más preferiblemente de 25 a 35 por ciento en peso, aún más preferiblemente de 27 a 33 por ciento en peso de la estructura de película total.

En la tercera realización, la mezcla en reactor de un polietileno sustancialmente lineal (o un polietileno lineal homogéneamente ramificado) y un copolímero de polietileno lineal de baja densidad comprende típicamente de 40 a 70 por ciento en peso de la estructura de película total. Preferiblemente, la mezcla en reactor comprende de 45 a 65 por ciento en peso de la estructura de película, más preferiblemente de 48 a 62 por ciento en peso, aún más preferiblemente de 52 a 58 por ciento en peso de la estructura de película total.

En la cuarta y quinta realizaciones, el LLDPE comprende típicamente de 30 a 50 por ciento en peso de la estructura de película total. Preferiblemente, el LLDPE comprende de 33 a 47 por ciento en peso de la estructura de película, más preferiblemente de 35 a 45 por ciento en peso, aún más preferiblemente de 37 a 43 por ciento en peso de la estructura de película total.

20 Polímeros de etileno de mezcla en reactor

Se describen ejemplos de mezclas de polietileno en reactor de polietileno sustancialmente lineal en la patente de EE.UU. N° 5.844.045, de Kolthammer et al., y la patente de EE.UU. N° 5.869.575, de Kolthammer et al.

Preferiblemente, la fracción de LLDPE de la mezcla de polietileno en reactor es al menos cincuenta por ciento en peso (50% p) de la mezcla en reactor, más preferiblemente al menos cincuenta y cinco por ciento en peso (55% p), lo más preferiblemente al menos sesenta por ciento en peso (60% p). Preferiblemente la fracción de LLDPE de la mezcla en reactor no excede de ochenta y cinco por ciento en peso (85% p) de la mezcla en reactor, más preferiblemente no excede de ochenta por ciento en peso (80% p), lo más preferiblemente no excede de setenta y cinco por ciento en peso (75% p).

Los materiales de partida de los polímeros son adecuadamente de cualquier distribución de pesos moleculares (MWD). La MWD se calcula como la relación  $M_w/M_n$ , donde  $M_w$  es el peso molecular medio ponderal y  $M_n$  es el peso molecular medio numérico. Los expertos en la técnica son conscientes de que los polímeros que tienen una MWD menor que 3 se preparan convenientemente usando un catalizador de metalloceno o de geometría restringida (especialmente en el caso de polímeros de etileno) o usando compuestos donadores de electrones con catalizadores de Ziegler Natta. En la práctica de la invención, la MWD de la fracción LLDPE de la mezcla en reactor es preferiblemente al menos 2 y preferiblemente hasta 8, más preferiblemente hasta 6, lo más preferiblemente hasta 4. La MWD de la fracción de polietileno sustancialmente lineal o polietileno lineal homogéneamente ramificado de la mezcla de polietileno en reactor es preferiblemente al menos 1 y preferiblemente hasta 6, más preferiblemente hasta 4, lo más preferiblemente hasta 3.

La mezcla de polietileno en reactor de la tercera realización de la invención tiene preferiblemente un índice de fusión (MI) medido por ASTM D-1238, condición 190°C/2,16 Kg (anteriormente conocida como Condición E) de al menos 0,1 g/10 min, más preferiblemente al menos 0,3 g/10 min, lo más preferiblemente al menos 0,5 g/10 min, y en algunos casos, al menos 1,0 g/10 min. El MI de la mezcla en reactor es preferiblemente menos que 15 g/10 min, más preferiblemente menos que 10 g/10 min, aún más preferiblemente menos que 6 g/10 min, lo más preferiblemente menos que 4 g/10 min. Las mezclas de polietileno en reactor tienen preferiblemente una densidad de al menos 0,865 g/cm<sup>3</sup>, medida por ASTM D 792, más preferiblemente al menos 0,87 g/cm<sup>3</sup>, aún más preferiblemente al menos 0,88 g/cm<sup>3</sup>, lo más preferiblemente al menos 0,90 g/cm<sup>3</sup>. Preferiblemente, la densidad es menos que 0,96 g/cm<sup>3</sup>, más preferiblemente hasta 0,95 g/cm<sup>3</sup>, aún más preferiblemente hasta 0,930 g/cm<sup>3</sup>, lo más preferiblemente hasta 0,925 g/cm<sup>3</sup>.

La fracción de polietileno sustancialmente lineal o de polietileno lineal homogéneamente ramificado de la mezcla en reactor tiene típicamente una densidad de 0,885 g/ml y 0,915 g/ml, más preferiblemente entre 0,890 g/ml y 0,910 g/ml, lo más preferiblemente entre 0,895 g/ml y 0,905 g/ml. Adicionalmente, es preferible que la fracción de polietileno sustancialmente lineal o de polietileno lineal homogéneamente ramificado tenga un peso molecular relativamente alto, indicado por un índice de fusión (MI) preferiblemente menor que 0,8 g/10 min, más preferiblemente menor que 0,5 g/10 min, aún más preferiblemente menor que 0,3 g/10 min, lo más preferiblemente menor que 0,2 g/10 min. Se cree que las fracciones de alto peso molecular de polietileno sustancialmente lineal o polietileno lineal homogéneamente ramificado causarán un enmarañamiento aumentado entre las cadenas

poliméricas de polietileno y propileno, lo que conducirá a propiedades mecánicas mejoradas en las películas coextruidas resultantes, incluyendo desgarro de Elmendorf, punción e impacto de dardo mejorados en comparación con una película coextruida que incorpora sólo LLDPE.

- 5 La densidad e índice de fusión (MI) de la fracción LLDPE de la mezcla de polietileno en reactor de la invención son de los valores apropiados tales que se obtengan el MI y densidad deseados de la mezcla de polietileno en reactor. Preferiblemente, el MI de la fracción LLDPE está entre 0,7 g/10 min y 10,0 g/10 min, más preferiblemente entre 0,8 g/10 min y 8,0 g/10 min, lo más preferiblemente entre 0,8 g/10 min y 4,0 g/10 min.

- 10 El LLDPE (y la mezcla en reactor descrita anteriormente) usado en la estructura de película es un copolímero de unidades derivadas de al menos 60 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno y un comonomero de alfa-olefina. Los comonomeros de alfa-olefina preferidos son alfa-olefinas C4 a C10, más preferiblemente alfa-olefinas C4-C8, aún más preferiblemente alfa-olefinas C4, C5, C6 y C8, lo más preferiblemente 1-butenos, 1-hexeno y 1-octeno. Debido a sus superiores propiedades de resistencia de película (tales como resistencia al desgarro, resistencia al impacto de dardo y fuerza de sujeción), se prefieren copolímeros de polietileno preparados al menos parcialmente con sistemas catalíticos de Ziegler-Natta. En ciertos aspectos, donde una procesabilidad mejorada (estabilidad de burbuja, presión de extrusor más baja) es crítica, se prefiere una mezcla en reactor de un copolímero de polietileno sustancialmente lineal (o un polietileno lineal homogéneamente ramificado) y un polietileno lineal de baja densidad. Las mezclas en reactor son preferiblemente sensibles al cizallamiento, teniendo una relación I10/I2 (190°C) mayor que 7, preferiblemente mayor que 7,3.

- 20 Los LLDPE's (y las mezclas en reactor) se pueden preparar usando procedimientos de fabricación de polímeros en fase gaseosa, disolución o suspensión. Debido a su excelente resistencia al desgarro de Elmendorf, resistencia al impacto de dardo y otro equilibrio de propiedades, los copolímeros de etileno/1-octeno y etileno/1-hexeno preparados en el procedimiento de polimerización en disolución son los más preferidos. Los LLDPE's utilizados en la invención tienen una densidad de 0,900 a 0,923 g/cm<sup>3</sup>, medida según ASTM D 792, preferiblemente de 0,904 a 0,922 g/cm<sup>3</sup>, más preferiblemente 0,904 a 0,920 g/cm<sup>3</sup>.

- 25 Son ejemplos de LLDPE's adecuados los copolímeros lineales de etileno/1-octeno y etileno/1-hexeno disponibles en The Dow Chemical Company bajo el nombre comercial "DOWLEX", los copolímeros lineales de etileno/1-octeno disponibles en The Dow Chemical Company bajo el nombre comercial "ATTANE", el polietileno mejorado con etileno/1-octeno disponible en The Dow Chemical Company bajo el nombre comercial "ELITE", los copolímeros basados en etileno disponibles en Polimeri Europa bajo los nombres comerciales "CLEARFLEX" y "FLEXIRENE", los copolímeros de etileno/alfa-olefina disponibles en ExxonMobil Chemical bajo los nombres comerciales "Exact" y "Exceed", los copolímeros de etileno/alfa-olefina disponibles en Innovex bajo el nombre comercial "INNOVEX", los copolímeros de etileno/alfa-olefina disponibles en Basell bajo los nombres comerciales "LUFLEXEN" y "LUPOLEX", los copolímeros de etileno/alfa-olefina disponibles en Dex Plastomers bajo el nombre comercial "STAMYLEX", y los copolímeros de etileno/alfa-olefina disponibles en Sabcic bajo el nombre comercial "LADENE".

- 35 Polietileno de baja densidad (LDPE):

En la primera y segunda realizaciones, el LLDPE comprende típicamente de 10 a 30 por ciento en peso de la estructura de película total. Preferiblemente, el LDPE comprende de 12 a 28 por ciento en peso de la estructura de película, más preferiblemente de 15 a 25 por ciento en peso, aún más preferiblemente de 17 a 23 por ciento en peso de la estructura de película total.

- 40 En la tercera realización, el LDPE comprende típicamente de 0 a 18 por ciento en peso de la estructura de película total. Preferiblemente, el LDPE comprende de 0 a 15 por ciento en peso de la estructura de película, más preferiblemente de 0 a 12 por ciento en peso, aún más preferiblemente de 0 a 9 por ciento en peso de la estructura de película total.

- 45 En la cuarta y quinta realizaciones, el LLDPE comprende típicamente de 6 a 50 por ciento en peso de la estructura de película total. Donde es importante una procesabilidad mejorada de la película, el LDPE comprende preferiblemente de 10 a 40 por ciento en peso de la estructura de película, más preferiblemente de 15 a 35 por ciento en peso de la estructura de película total.

- 50 Los LDPE's útiles en la invención se preparan usando el procedimiento de fabricación por radicales libres a alta presión conocido por un experto habitual en la técnica. Los LDPE's son típicamente homopolímeros, pero pueden contener una pequeña cantidad de comonomero (menos que uno por ciento (1%) en peso de unidades derivadas de comonomeros. Los LDPE's tienen una densidad de 0,918 a 0,928 g/cm<sup>3</sup> medida por ASTM D 792, preferiblemente de 0,918 a 0,926 g/cm<sup>3</sup>, más preferiblemente de 0,918 a 0,924 g/cm<sup>3</sup>. Los LDPE's están ramificados, como sabe un experto habitual en la técnica, lo que conduce a una procesabilidad excelente en equipos de película soplada enfriada por aire.

- 55 El índice de fusión ("MI") de ambos de los LDPE descritos anteriormente es de 0,1 a 9 g/10 min, más preferiblemente de 0,2 a 6 g/10 min, aún más preferiblemente de 0,2 a 4 g/10 min, lo más preferiblemente de 0,2 a 2 g/10 min. La medida del índice de fusión (MI) para polietileno se realiza según ASTM D-1238, Condición 190°C/2,16

kilogramos (kg) de peso, anteriormente conocida como "Condición E" y también conocida como I2. El índice de fusión es inversamente proporcional al peso molecular del polímero. Por tanto, cuanto más alto es el peso molecular, más bajo es el índice de fusión, aunque la relación no es lineal.

Copolímero basado en propileno:

5 El copolímero basado en propileno comprende típicamente de 30 a 70 por ciento en peso de la estructura de película total. Preferiblemente, el copolímero basado en propileno comprende de 35 a 65 por ciento en peso de la estructura de película, más preferiblemente de 35 a 60 por ciento en peso, aún más preferiblemente de 35 a 55 por ciento en peso de la estructura de película total. En algunos casos, donde la elasticidad es importante, el copolímero basado en propileno" comprende preferiblemente de 40 a 60 por ciento en peso, más preferiblemente de 45 a 55 por ciento en peso de la estructura de película total.

15 El copolímero basado en propileno de la presente invención se caracteriza por tener secuencias de propileno sustancialmente isotácticas. "Secuencias de propileno sustancialmente isotácticas" y términos similares significan que las secuencias tienen una triada isotáctica (mm) medida por  $^{13}\text{C}$  NMR mayor que aproximadamente 0,85, preferiblemente mayor que aproximadamente 0,90, más preferiblemente mayor que aproximadamente 0,92 y lo más preferiblemente mayor que aproximadamente 0,93. Las triadas isotácticas son bien conocidas en la técnica, y se describen en, por ejemplo, la patente de EE.UU. 5.504.172 y la solicitud de patente internacional WO 00/01745, que se refieren a la secuencia isotáctica en términos de una unidad de triada en la cadena molecular del copolímero determinada por espectros de  $^{13}\text{C}$  NMR. Los espectros de NMR se determinan como se describe más adelante.

20 La velocidad de flujo en fusión del copolímero basado en propileno se mide por ASTM D1238 a 230°C/2,16 kg. La velocidad de flujo en fusión del copolímero basado en propileno es preferiblemente al menos 0,1 g/10 min, más preferiblemente al menos 0,2 g/10 min. Es preferiblemente hasta 10 g/10 min, más preferiblemente hasta 8 g/10 min, aún más preferiblemente hasta 4 g/10 min, lo más preferiblemente hasta 2 g/10 min para conseguir buena procesabilidad. Se reconoce una buena procesabilidad por altas velocidades de producción (0,298 g/s/cm (6 libras por hora por pulgada) de circunferencia de boquilla), preferiblemente mayor que 0,496 g/s/cm (8 libras por hora por pulgada) de circunferencia de boquilla.

30 Para mejorar la elasticidad de la estructura de película, la cristalinidad de los copolímeros basados en propileno es al menos 1 por ciento (un calor de fusión de al menos 2 Julios/gramo), es preferiblemente menos que 30 por ciento en peso (un calor de fusión menor que 50 Julios/gramo), más preferiblemente menos que 24 por ciento en peso (un calor de fusión menor que 40 Julios/gramo), aún más preferiblemente menos que 15 por ciento en peso (un calor de fusión menor que 24,8 Julios/gramo), y donde el manejo no es un problema (es decir se pueden utilizar polímeros pegajosos) preferiblemente menos que 7 por ciento en peso (un calor de fusión menor que 11 Julios/gramo), incluso más preferiblemente menos que 5 por ciento en peso (un calor de fusión menor que 8,3 Julios/gramo), determinado de acuerdo con el método DSC descrito más adelante. La cristalinidad de los copolímeros basados en propileno es preferiblemente al menos 2,5 por ciento (un calor de fusión de al menos 4 Julios/gramo, más preferiblemente al menos 3 por ciento (un calor de fusión de al menos 5 Julios/gramo).

El copolímero basado en propileno está comprendido de unidades derivadas de propileno y de unidades poliméricas derivadas de alfa-olefinas. Los comonómeros preferidos utilizados para fabricar el copolímero basado en propileno son alfa-olefinas C2, y C4 a C10, preferiblemente alfa-olefinas C2, C4, C6 y C8, lo más preferiblemente etileno.

40 El copolímero basado en propileno comprende preferiblemente de 10 a 33 por ciento en moles de unidades derivadas del comonómero de alfa-olefina, más preferiblemente de 13 a 27 por ciento en moles de unidades derivadas del comonómero de alfa-olefina. Cuando el etileno es el comonómero, el copolímero basado en propileno comprende preferiblemente de 9 a 16 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno, más preferiblemente de 10 a 15 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno, aún más preferiblemente de 11 a 14 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno, lo más preferiblemente de 11 a 13 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno.

45 La espectroscopía  $^{13}\text{C}$  NMR es una de varias técnicas conocidas en la técnica para medir la incorporación de comonómero en un polímero y medir los niveles de triadas isotácticas en copolímeros basados en propileno. Se describe un ejemplo de esta técnica para la determinación del contenido en comonómero para copolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina en Randall (Journal of Macromolecular Science, Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics, C29 (2 y 3), 201-317 (1989)). El procedimiento básico para determinar el contenido en comonómero de un interpolímero olefinico implica obtener el espectro de  $^{13}\text{C}$  NMR bajo condiciones en las que la intensidad de los picos correspondientes a los diferentes carbonos en la muestra es directamente proporcional al número total de núcleos contribuyentes en la muestra. Los métodos para asegurar esta proporcionalidad son conocidos en la técnica, e implican la concesión de un tiempo suficiente para la relajación después de un pulso, el uso de técnicas de desacoplamiento selectivo, agentes de relajación, y similares. La intensidad relativa de un pico o grupo de picos se obtiene en la práctica a partir de su integral generada por ordenador. Después de obtener el espectro e integrar los picos, se asignan aquellos picos asociados con el comonómero. Esta asignación se puede hacer por referencia a espectros conocidos o a la bibliografía, o por síntesis y análisis de compuestos modélicos, o mediante el uso de comonómero marcado isotópicamente. El % en moles de comonómero se puede determinar por la relación de las

integrales correspondientes al número de moles de comonomero a las integrales correspondientes al número de moles de todos los monómeros en el interpolímero, como se describe en Randall, por ejemplo.

5 Los datos se recogen usando un espectrómetro Varian UNITY Plus de 400 MHz, correspondiente a una frecuencia de resonancia de  $^{13}\text{C}$  de 100,4 MHz. Los parámetros de adquisición se seleccionan para asegurar la adquisición de datos cuantitativos de  $^{13}\text{C}$  en presencia del agente de relajación. Los datos se adquieren usando desacoplamiento selectivo de  $^1\text{H}$ , 4000 acumulaciones por fichero de datos, un retraso de repetición entre pulsos de 7 s, una anchura espectral de 24.200 Hz y un tamaño de fichero de 32K de puntos de datos, con la cabeza de la sonda calentada a 130°C. La muestra se prepara añadiendo aproximadamente 3 ml de una mezcla 50/50 de tetracloroetano-d2/ortodichlorobenceno que es 0,025 M en acetilacetato de cromo (agente de relajación) a una muestra de 0,4 g en un tubo de RMN de 10 mm. El espacio de cabeza del tubo se purga de oxígeno por desplazamiento con nitrógeno puro. La muestra se disuelve y homogeneiza calentando el tubo y su contenido hasta 150°C con reflujo periódico iniciado por pistola de calor.

Después de la recogida de datos, los desplazamientos químicos son referenciados internamente a la pentada mmmm a 21,90 ppm.

15 Para copolímeros de propileno-etileno, se usa el siguiente procedimiento para calcular el tanto por ciento en moles de etileno en el polímero. Las regiones integrales se determinan como sigue:

Tabla A: Regiones integrales para determinar el % de etileno

Designación de la región	PPM
A	44 - 49
B	36 - 39
C	32,8 - 34
P	31,0 - 30,8
Q	Pico a 30,4
R	Pico a 30
F	28,0 - 29,7
G	26 - 28,3
H	24 - 26
I	19 - 23
La región D se calcula como $D = P \times (G \times Q) / 2$ . Región E = $R + Q + (G \times Q) / 2$ .	

Tabla E: Cálculo de la Región D

PPP = $(F + A - 0,5 D) / 2$		
PPE = D		
EPE = C		
EEE = $(E - 0,5 G) / 2$		
PEE = G		



PEP = H		
Moles de P = suma de triadas centradas en P		
Moles de E = suma de triadas centradas en E		
Moles P	$= (B + 2A) / 2$	
Moles E	$= (E + G + 0,5B + H) / 2$	

5 Los valores de C2 se calculan como la media de los dos métodos anteriores (suma y algebraica de triadas) aunque los dos no varían usualmente. El tanto por ciento en peso de unidades derivadas de etileno en los copolímeros de propileno-etileno puede ser calculado a partir de los valores para el tanto por ciento en moles de etileno por un experto habitual en la técnica.

10 En un aspecto particularmente preferido de la invención, el copolímero basado en propileno utilizado en la invención comprende un copolímero de propileno-etileno preparado usando un catalizador de ligando heteroarilo, centrado en metal, no metalocénico, como se describe en la solicitud de patente de EE.UU. N° de serie 10/139.786, presentada el 5 de mayo de 2002 (solicitud de patente internacional WO 03/040201). Para tales catalizadores, el término "heteroarilo" incluye heteroarilo sustituido. Un ejemplo de tal catalizador de ligando heteroarilo, centrado en metal, no metalocénico, es el Catalizador A descrito en los Ejemplos. Los copolímeros de propileno-etileno preparados con tal catalizador de ligando heteroarilo, centrado en metal, no metalocénico exhiben un regio-error único. El regio-error es identificado por picos de  $^{13}\text{C}$  NMR correspondientes a aproximadamente 14,6 y aproximadamente 15,7 ppm, que se cree que son el resultado de errores de inserción 2,1 estereoselectivos de unidades de propileno en la cadena de polímero creciente. En este aspecto particularmente preferido, estos picos son de intensidad aproximadamente igual, y representan típicamente aproximadamente 0,02 a aproximadamente 7 por ciento en moles de las inserciones de propileno en la cadena de homopolímero o copolímero.

15 Una comparación de varios espectros de  $^{13}\text{C}$  NMR ilustra adicionalmente los regio-errores únicos de copolímeros de propileno-etileno utilizados preferiblemente en el aspecto particularmente preferido de la invención. Las Figuras 1 y 2 son los espectros de los copolímeros de propileno-etileno similares a los copolímeros de propileno-etileno utilizados en los Ejemplos. El espectro de cada polímero reporta un alto grado de isotacticidad (triada isotáctica (mm) medida por  $^{13}\text{C}$  NMR mayor que 0,94) y los regio-errores únicos de estos copolímeros basados en propileno-etileno. El espectro de  $^{13}\text{C}$  NMR de la Figura 3 es el de un copolímero de propileno-etileno preparado usando un catalizador de metaloceno. Este espectro no reporta el regio-error (alrededor de 15 ppm) característico de los copolímeros de propileno-etileno más preferidos usados en esta invención.

20 La isotacticidad a nivel de triada (mm) se determina a partir de las integrales de la triada mm (22,70-21,28 ppm), la triada mr (21,28-20,67 ppm) y la triada rr (20,67-19,74). La isotacticidad mm se determina dividiendo la intensidad de la triada mm por la suma de las triadas mm, mr y rr. Para copolímeros de etileno la región mr se corrige restando 37,5-39 ppm de integral. Para copolímeros con otros monómeros que producen picos en las regiones de las triadas mm, mr y rr, las integrales para estas regiones se corrigen de manera similar restando la intensidad del pico interferente usando técnicas de NMR estándar, una vez que los picos han sido identificados. Esto se puede llevar a cabo, por ejemplo, por análisis de una serie de copolímeros de diversos niveles de incorporación de monómero, por asignaciones de la bibliografía, por marcado isotópico, u otros medios que son conocidos en la técnica.

25 Preferiblemente, el copolímero basado en propileno tiene una distribución de pesos moleculares (MWD), definida como peso molecular medio ponderal dividido por peso molecular medio numérico (Mw/Mn) de 3,5 o menos, más preferiblemente menos que 3,0, lo más preferiblemente 1,8 a 3,0.

30 La distribución de pesos moleculares de los polímeros se determina usando cromatografía de permeación en gel (GPC) en una unidad cromatográfica de alta temperatura PL-GPC-220 de Polymer Laboratories equipada con cuatro columnas de lecho mixto lineales (Polymer Laboratories (20 micrómetros de tamaño de partícula)). La temperatura del horno está a 160°C con una zona caliente del automuestreador a 160°C y la zona templada a 145°C. El disolvente es 1,2,4-triclorobenceno, que contiene 200 ppm de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol. El caudal es de 1,0 mililitros/minuto y el tamaño de la inyección es de 100 microlitros. Se preparan para inyección disoluciones de aproximadamente 0,2% en peso de las muestras disolviendo la muestra en 1,2,4-triclorobenceno purgado de nitrógeno que contiene 200 ppm de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol durante 2,5 horas a 160°C con mezcla suave.

La determinación del peso molecular se deduce usando diez patrones de poliestireno con una distribución de pesos moleculares estrecha (de Polymer Laboratories, EasiCal PS1 que oscila de 580-7.500.000 g/mol) junto con sus volúmenes de elución. Los pesos moleculares equivalentes de copolímeros de propileno-etileno se determinan usando coeficientes de Mark-Houwink apropiados para polipropileno (como describen Th.G. Scholte, N.L.J. Meijerink, H.M. Schoffeleers, y A.M.G. Brands, J. Appl. Polym. Sci., 29, 3763 - 3782 (1984)) y poliestireno (como describen E. P. Otocka, R. J. Roe, N. Y. Hellman, P. M. Muglia, Macromolecules, 4, 507 (1971)) en la ecuación de Mark-Houwink:

$$\{N\} = KM^a$$

donde  $K_{pp} = 1,90E-04$ ,  $a_{pp} = 0,725$  y  $K_{ps} = 1,26E-04$ ,  $a_{ps} = 0,702$ .

#### 10 Calorimetría de barrido diferencial

La calorimetría de barrido diferencial (DSC, en inglés) es una técnica común que se puede usar para examinar la fusión y cristalización de polímeros semicristalinos. Los principios generales de las medidas por DSC y las aplicaciones de la DSC para estudiar polímeros semicristalinos se describen en textos de referencia (p.ej., E. A. Turi, ed., *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Academic Press, 1981). En el aspecto particularmente preferido de la invención, se utilizan copolímeros de propileno-etileno en la invención y se caracterizan por una curva DSC con una  $T_{me}$  que permanece esencialmente igual y una  $T_{max}$  que disminuye según aumenta la cantidad de comonomero insaturado en el copolímero.  $T_{me}$  significa la temperatura a la que termina la fusión, y  $T_{max}$  significa la temperatura de fusión pico, ambas determinadas por un experto habitual en la técnica a partir de análisis DSC usando datos de la etapa de calentamiento final.

20 El análisis por calorimetría de barrido diferencial (DSC) se determina usando un calorímetro de barrido diferencial modelo Q1000 DSC, de TA Instruments, Inc. La calibración del calorímetro se hace como sigue. Primero, se obtiene una línea de base ejecutando la DSC de -90°C a 290°C sin ninguna muestra en el cazo de aluminio para DSC. Después, se analizan 7 miligramos de una muestra nueva de indio, calentando la muestra hasta 180°C, enfriando la muestra hasta 140°C a una velocidad de enfriamiento de 10°C/min seguido del mantenimiento isotérmico de la muestra a 140°C durante 1 minuto, seguido del calentamiento de la muestra desde 140°C hasta 180°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Se determinan el calor de fusión y el comienzo de la fusión de la muestra de indio, y se comprueba que esté dentro del intervalo de 0,5°C de 156,6°C para el comienzo de la fusión, y dentro de 0,5 J/g de 28,71 J/g para el calor de fusión. Después, se analiza agua desionizada enfriando una pequeña gota de muestra nueva en el cazo para DSC desde 25°C hasta -30°C a una velocidad de enfriamiento de 10°C/min. Se mantiene la muestra isotérmicamente a -30°C durante 2 minutos y se calienta hasta 30°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Se determina el comienzo de la fusión y se comprueba que esté dentro de 0,5°C de 0°C.

35 Las muestras de copolímeros basados en propileno se prensan hasta una película fina a una temperatura de 190°C. Se pesa y se separa una muestra de aproximadamente 5 a 8 mg y se coloca en el cazo para DSC. La tapa se ajusta en el cazo para asegurar una atmósfera cerrada. El cazo de la muestra se coloca en la celda DSC y entonces se calienta a una alta velocidad de aproximadamente 100°C/min hasta una temperatura de aproximadamente 30°C por encima de la temperatura de fusión. Se mantiene la muestra a esta temperatura durante aproximadamente 3 minutos. Después se enfría la muestra a una velocidad de 10 °C/min hasta -40°C y se mantiene isotérmicamente a esa temperatura durante 3 minutos. Por consiguiente, se calienta la muestra a una velocidad de 10 °C/min hasta que se completa la fusión. Las curvas de entalpía resultantes se analizan en cuanto a temperatura pico de fusión, temperaturas de comienzo y pico de cristalización, calor de fusión y calor de cristalización,  $T_{me}$ , y cualesquiera otros análisis por DSC de interés. El factor que se usa para convertir el calor de fusión en cristalinidad nominal en % en peso es 165 J/g = 100% en peso de cristalinidad. Con este factor de conversión, la cristalinidad total de un copolímero basado en propileno (unidades: % en peso de cristalinidad) se calcula como 100% por el calor de fusión dividido por 165 J/g.

#### 45 Película soplada enfriada por aire:

Para cubierta estirable y otras aplicaciones de películas elásticas, las películas son preferiblemente de 50,8-180 µm (2,00-7,10 mil) de grosor, y se preparan con una relación de soplado típica de 1,8 a 4,5. Tales películas elásticas capaces de evitar la perforación y el desgarro durante la formación y uso de la película exhiben excelente fuerza de sujeción. En algunos casos, donde sea importante una fuerza de sujeción mayor, las películas son preferiblemente de 69,8-180 µm (2,75 a 7,10 mil) de grosor, y se preparan con una relación de soplado típica de 1,8 a 3,5.

Además de las otras propiedades físicas discutidas antes con respecto a las estructuras de película, en aplicaciones de uso final de cubierta estirable, la estructura de película total exhibe típicamente una resistencia al impacto de dardo de al menos 1.400 gramos, y una resistencia al desgarro de Elmendorf en la dirección de la máquina (MD) de al menos 420 gramos, y a menudo mucho más alta (800 gramos o más de resistencia al desgarro de Elmendorf en la dirección MD).

La técnica de extrusión de película soplada es bien conocida para la producción de películas plásticas finas. Se describen procedimientos adecuados de película soplada enfriadas por aire en, por ejemplo, The Encyclopedia of

Chemical Technology, Kirk-Othmer, Tercera Edición, John Wiley & Sons, Nueva York, 1981, Vol. 16, págs. 416-417 y Vol. 18, págs. 191-192.

5 En un procedimiento ventajoso, se extruyen plásticos a través de una boquilla circular para formar una película. Se introduce aire a través del centro de la boquilla para mantener la película en la forma de una burbuja, lo que aumenta el diámetro de la película 2 a 6 veces, después de lo cual la burbuja es reventada sobre rodillos. Hay diversas variaciones de tal procedimiento dentro de la experiencia en la técnica, por ejemplo como se describe en referencias tales como las patentes de EE.UU. 3.959.425; 4.820.471, donde la diferencia entre el soplado de película de alta caña (denominado caña larga en las mismas) y baja caña se discute en la columna 1; 5.284.613; W.D. Harris, et al en "Effects of Bubble Cooling on Performance and Properties of HMW-HDPE Film Resins", Polymers, Laminations & Coatings Conference, Libro 1, 1990, páginas 306-317.

10 En la formación de películas sopladas, un fundido entra en una boquilla con forma de anillo, a través del fondo o bien de un lado de la misma. El fundido es forzado a través de ranuras espirales alrededor de la superficie de un mandril dentro de la boquilla y es extruido a través de la abertura de la boquilla como un tubo de pared gruesa. El tubo es expandido hasta una burbuja de diámetro deseado y de grosor correspondientemente disminuido como se describió previamente.

15 La formación de películas sopladas coextruidas se conoce en la técnica y es aplicable a la presente invención. Artículos ilustrativos de la técnica incluyen Han y Shetty, "Studies on Multilayer Film Coextrusion III. The Rheology of Blown Film Coextrusion", Polymer Engineering and Science, (Febrero 1978), vol. 18, N° 3 páginas 187-199; y Morris, "Peel Strength Issues in the Blown Film Coextrusion Process", 1996 Polymers, Laminations & Coatings Conference, TAPPI Press, Atlanta, Ga. (1996), páginas 571-577. El término "coextrusión" se refiere al procedimiento de extruir dos o más materiales a través de una única boquilla con dos o más orificios dispuestos de tal modo que los extrudados se unen entre sí hasta una estructura laminar, preferiblemente antes de enfriar o temprar. Los sistemas de coextrusión para preparar películas multicapas emplean al menos dos extrusores que alimentan un montaje de boquilla común. El número de extrusores es dependiente del número de materiales diferentes que comprenden la película extruida. Para cada material diferente, se usa ventajosamente un extrusor diferente. Por tanto una coextrusión de cinco capas puede requerir hasta cinco extrusores, aunque se pueden usar menos si dos o más de las capas se hacen del mismo material.

20 Se usan boquillas de coextrusión para formar películas sopladas coextruidas. Tienen mandriles múltiples que alimentan las diferentes corrientes de fundido al labio circular de la boquilla. Cuando se emplean bloques de alimentación para apilar capas de fundido de dos o más extrusores, la corriente de fundido de capas múltiples resultante es alimentada entonces a la boquilla de formación de películas.

25 Preferiblemente, las películas sopladas coextruidas de la invención se producen a velocidades de al menos 0,298 g/s/cm de circunferencia de boquilla (6 lb/h/pulg de circunferencia de boquilla), más preferiblemente al menos 0,496 g/s/cm de circunferencia de boquilla (8 lb/h/pulg de circunferencia de boquilla), lo más preferiblemente al menos 0,695 g/s/cm de circunferencia de boquilla (10 lb/h/pulg de circunferencia de boquilla).

30 En las películas multicapas cada capa comunica ventajosamente una característica deseada, tal como resistencia a la intemperie, sello frente al calor, adhesión, resistencia química, capas de barrera (p.ej. al agua o al oxígeno), elasticidad, encogimiento, durabilidad, manejo y sensación, ruido o reducción de ruido, textura, estampado, elementos decorativos, impermeabilidad, rigidez, y similares. Se adhieren opcionalmente de manera directa capas adyacentes, o alternativamente pueden tener una capa adhesiva, ligadora u otra entre ellas, particularmente para el propósito de conseguir la adhesión entre las mismas. Los constituyentes de las capas se seleccionan para conseguir el propósito deseado.

35 En la primera y segunda realizaciones de la invención, se usan un copolímero elástico basado en propileno junto con un LLDPE para la primera capa de la película coextruida. Esta primera capa es adyacente a una segunda capa que está comprendida de un LLDPE y un LDPE. Preferiblemente, la primera capa comprende 80 por ciento en peso o menos de la estructura de película global, más preferiblemente, la primera capa comprende 70 por ciento en peso o menos de la estructura de película global.

40 El LLDPE mezclado en la primera capa mejorará la compatibilidad de la primera capa y la segunda capa. Esta compatibilidad mejorada, combinada con la tenacidad del LLDPE mejorará las propiedades mecánicas globales de la estructura de película. En la tercera realización, cuando una mezcla en reactor de un polietileno sustancialmente lineal (o un polietileno lineal homogéneamente ramificado) y un polietileno lineal de baja densidad se utiliza en la segunda capa, entonces la misma o una mezcla en reactor similar se mezcla preferiblemente en la primera capa.

45 En un aspecto muy preferido de la invención, la primera capa que comprende un copolímero basado en propileno y un LLDPE (o la mezcla en reactor descrita anteriormente) está intercalada entre dos capas que contienen polietileno. Una de estas capas que intercalan es la segunda capa descrita anteriormente, la otra capa (o tercera capa) puede estar comprendida de los mismos polímeros que la segunda capa descrita anteriormente o puede estar comprendida de otros polímeros, que se eligen dependiendo de las propiedades que esta tercera capa puede añadir a las propiedades globales deseadas de la estructura de película coextruida. Tener una segunda y tercera capa hecha de

la misma composición es preferible por facilidad y simplicidad de fabricación. También, se cree que tales estructuras de película A/B/A (donde la primera capa se denota por B y la segunda y tercera capas son las mismas y se denotan por A) proporcionarán típicamente una película que exhibirá un equilibrio de propiedades mecánicas descrito más adelante. Preferiblemente, las películas de la primera y segunda realizaciones de la invención tienen una resistencia al desgarro en la dirección de la máquina (desgarro MD), medida según los procedimientos de ASTM D1922, de al menos 4,53 g/μm (115 g/mil), más preferiblemente al menos 4,92 g/μm (125 g/mil), lo más preferiblemente al menos 6,89 g/μm (175 g/mil); y una resistencia al desgarro en la dirección transversal (desgarro CD), medida según los procedimientos de ASTM D1922, de al menos 10,6 g/μm (270 g/mil), más preferiblemente al menos 11,4 g/μm (290 g/mil), lo más preferiblemente al menos 13,2 g/μm (335 g/mil); y una resistencia al impacto de dardo, medida según los procedimientos de ISO 7765-1, de al menos 8,66 g/μm (220 g/mil), más preferiblemente al menos 11,8 g/μm (300 g/mil), lo más preferiblemente al menos 15,7 g/μm (400 g/mil).

Preferiblemente, las películas de la tercera realización de la invención tienen una resistencia al desgarro en la dirección de la máquina (desgarro MD), medida según los procedimientos de ASTM D1922, de al menos 9,84 g/μm (250 g/mil), más preferiblemente al menos 11,2 g/μm (285 g/mil), lo más preferiblemente al menos 12,8 g/μm (325 g/mil); y una resistencia al desgarro en la dirección transversal (desgarro CD), medida según los procedimientos de ASTM D1922, de al menos 11,8 g/μm (300 g/mil), más preferiblemente al menos 13,4 g/μm (340 g/mil), lo más preferiblemente al menos 16,1 g/μm (410 g/mil); y una resistencia al impacto de dardo, medida según los procedimientos de ISO 7765-1, de al menos 8,66 g/μm (220 g/mil), más preferiblemente al menos 13,8 g/μm (350 g/mil), lo más preferiblemente al menos 16,9 g/μm (430 g/mil).

Preferiblemente, las películas de la cuarta y quinta realizaciones de la invención tienen una resistencia al desgarro en la dirección de la máquina (desgarro MD), medida según los procedimientos de ASTM D1922, de al menos 13,8 g/μm (350 g/mil), más preferiblemente al menos 15,7 g/μm (400 g/mil), lo más preferiblemente al menos 17,7 g/μm (450 g/mil); y una resistencia al desgarro en la dirección transversal (desgarro CD), medida según los procedimientos de ASTM D1922, de al menos 15,7 g/μm (400 g/mil), más preferiblemente al menos 17,7 g/μm (450 g/mil), lo más preferiblemente al menos 19,7 g/μm (500 g/mil); y una resistencia al impacto de dardo, medida según los procedimientos de ASTM D-1709 (Tipo B) de al menos 10,8 g/μm (275 g/mil), más preferiblemente al menos 11,8 g/μm (300 g/mil), lo más preferiblemente al menos 13,8 g/μm (350 g/mil). Donde la elasticidad y estirabilidad de la película sea importante, la primera capa está preferiblemente intercalada entre dos segundas capas, conteniendo preferiblemente cada segunda capa al menos 10 por ciento en peso del copolímero basado en propileno, exhibiendo las películas una recuperación elástica después de una deformación de 200% de al menos 75% en la dirección transversal, preferiblemente al menos 78%. Estas películas exhiben una fuerza de sujeción final en el ensayo de cubierta estirable alternativo de al menos 2,59 MPa (375 lbpie/pulg<sup>2</sup>), preferiblemente al menos 2,76 MPa (400 lbpie/pulg<sup>2</sup>) (después de un ensayo de estiramiento "alto" (200%-175%)) y/o 2,59 MPa (375 lbpie/pulg<sup>2</sup>) (después de un ensayo de estiramiento "normal" (160%-140%)). Donde la procesabilidad de la película es crítica, la primera capa está preferiblemente intercalada entre dos segundas capas, conteniendo preferiblemente cada segunda capa al menos 10 por ciento en peso de polietileno de baja densidad (LDPE), exhibiendo la estructura de película una recuperación elástica después de una deformación de 200% de al menos 75%, preferiblemente al menos 78% en la dirección transversal. Estas películas exhiben una fuerza de sujeción final en el ensayo de estiramiento de cubierta alternativo de al menos 3,10 MPa (450 lbpie/pulg<sup>2</sup>), preferiblemente al menos 3,28 MPa (475 lbpie/pulg<sup>2</sup>) (después de un ensayo de estiramiento "alto" (200%-175%)) y/o 3,10 MPa (450 lbpie/pulg<sup>2</sup>) (después de un ensayo de estiramiento "normal" (160%-140%)).

Las películas de las primeras tres realizaciones de la invención exhiben una recuperación elástica después de una deformación de 200% de al menos 78%, preferiblemente al menos 82%, más preferiblemente al menos 84%. Las películas de las primeras tres realizaciones de la invención exhiben una fuerza de sujeción final en el ensayo de estiramiento de cubierta" (descrito más adelante) de al menos 4,83 MPa (700 lbpie/pulgada<sup>2</sup>), preferiblemente al menos 5,03 MPa (730 lbpie/pulgada<sup>2</sup>) (después de un ensayo de estiramiento "alto" (200%-175%)) y/o al menos 2,50 MPa (363 lbpie/pulgada<sup>2</sup>) (después de un ensayo de estiramiento "normal" (160%-140%)). Las películas de la cuarta y quinta realizaciones de la invención exhiben una recuperación elástica después de una deformación de 200% de al menos 75%, preferiblemente al menos 78, más preferiblemente al menos 80%. Las películas de la cuarta y quinta realizaciones de la invención exhiben una fuerza de sujeción final en el ensayo de estiramiento de cubierta alternativo" (descrito más adelante) de al menos 2,41 MPa (350 lbpie/pulg<sup>2</sup>), preferiblemente al menos 2,76 MPa (400 lbpie/pulg<sup>2</sup>) (después de un ensayo de estiramiento "alto" (200%-175%)) y/o 2,76 MPa (400 lbpie/pulg<sup>2</sup>) (después de un ensayo de estiramiento "normal" (160%-140%)).

#### Aditivos

Se incluyen opcionalmente aditivos en las composiciones de la invención. Los aditivos están dentro de los conocimientos de la técnica. Tales aditivos incluyen, por ejemplo, estabilizantes que incluyen inhibidores de radicales libres y estabilizadores a la luz ultravioleta (UV), neutralizadores, agentes de nucleación, agentes de deslizamiento, agentes antibloqueo, pigmentos, agentes antiestáticos, agentes de transparencia, ceras, resinas, cargas tales como sílice y negro de humo y otros aditivos dentro de los conocimientos en la técnica, usados en combinación o solos. Las cantidades eficaces se conocen en la técnica, y dependen de los parámetros de los polímeros en la composición y de las condiciones a las que son expuestos.

Como sabe un experto en la técnica, los aditivos antibloqueo son aditivos que cuando son añadidos a películas poliméricas minimizan la tendencia de la película a pegarse a otra película o a sí misma durante la fabricación, el transporte y el almacenamiento. Los materiales típicos usados como aditivos antibloqueo incluyen sílice, talco, partículas de arcilla y otras sustancias conocidas por un experto habitual en la técnica.

- 5 Como sabe un experto en la técnica, los aditivos de deslizamiento son aditivos que cuando son añadidos a películas poliméricas disminuyen el coeficiente de fricción de la película. Los materiales típicos usados como agentes de deslizamiento incluyen erucamida, oleamida y otras sustancias conocidas por un experto habitual en la técnica.

#### Usos

- 10 En un aspecto muy preferido de la invención, las estructuras de película inventivas se usan en aplicaciones de cubierta estirable. Una cubierta estirable es una cubierta para envasado que se forma a partir de una película tubular (reforzada o no reforzada). Preferiblemente, la película es reforzada. Cuando se utiliza la cubierta estirable es abierta típicamente sobre cuatro "brazos estiradores", y estirada a un tamaño mayor que el artículo a ser cubierto. Después se coloca la cubierta sobre dicho artículo (mientras se aplica estiramiento en la dirección de aplicación) y se retiran los brazos. La elasticidad inherente de la película hace que se contraiga alrededor del artículo, proporcionando de este modo protección de 5 lados y una cierta fuerza de sujeción de carga. Las cubiertas estirables son particularmente útiles para unificar palés de bienes. La estructura de película de la presente invención hace una excelente cubierta estirable debido al hecho de que proporciona: estiramiento uniforme; buena elasticidad (para conformarse bien alrededor del artículo envuelto); buena resistencia al Impacto de Dardo (para evitar la formación de agujeros o perforación de la película en las esquinas de los palés o en áreas afiladas del artículo); buena resistencia al desgarro (para que cualquier agujero que se forme no se propague en desgarros); y buena fuerza de sujeción.

#### Métodos de ensayo

- 25 Para los ejemplos a continuación, a menos que se indique lo contrario: para copolímeros basados en propileno la velocidad de flujo en fusión (MFR) se mide de acuerdo con ASTM D-1238, a una temperatura de 230°C bajo un peso de 2,16 kg; para polietilenos el índice de fusión (MI) se mide de acuerdo con ASTM D-1238, a una temperatura de 190°C bajo un peso de 2,16 kg; la relación de índices de fusión (I10/I2) se mide de acuerdo con ASTM D-1238 a una temperatura de 190°C tomando la relación de valores obtenidos a 10 kg y 2,16 kg. El impacto de dardo se mide de acuerdo con ISO 7765-1 (método A) para las tres primeras realizaciones, y ASTM D-1709 (tipo B) para la cuarta y quinta realizaciones; y el desgarro de Elmendorf se mide de acuerdo con ASTM D-1922 (tipo B).

- 30 La recuperación elástica se mide colocando una capa única de película, de 15,0  $\mu\text{m}$  (0,59 mil) de ancho, cortada en la dirección transversal, en un tensiómetro Instron equipado con una celda de deformación y una pantalla digital integrada que proporciona determinaciones de fuerza. La película es estirada hasta 200% de su longitud original a 4,08 cm/s (96,5 pulgadas/min), mantenida durante 20 segundos, después se libera la fuerza y la longitud de la película se mide de nuevo después de 600 segundos. La recuperación elástica (en tanto por ciento) se define que es la longitud final de la película dividida por la longitud original de la película multiplicado por 100.

- 35 "Ensayo de Estiramiento de Cubierta" - para imitar el rendimiento de un ciclo de aplicación de cubierta estirable típico, se ejecuta un ensayo de tracción en un tensiómetro Instron típico. Este ensayo sujeta una muestra de la película, de 15,0  $\mu\text{m}$  (0,59 mil) de ancho, cortada en la dirección transversal, entre dos abrazaderas. La película es estirada inicialmente hasta un nivel de deformación predefinido (200% (alto) o bien 160% (normal) de la longitud original) a 4,08 cm/s (96,5 pulgadas/min). Después la muestra es mantenida a este nivel de deformación durante 60 segundos, después de lo cual es vuelta a relajar a un nivel de deformación más bajo (175% (alto) o bien 140% (normal) de la longitud original) a la misma velocidad que el estiramiento original. Después la muestra es mantenida durante 3 minutos para permitir el aumento de la fuerza de recuperación elástica hasta un nivel relativamente estable. La fuerza de sujeción final se registra después del periodo de espera de 3 minutos. Para normalizar los resultados para películas de diferente grosor, la fuerza se expresa por unidad de área de película (es decir, en lbpie/pulg<sup>2</sup>).

- 50 "Ensayo de Estiramiento de Cubierta Alternativo" - para imitar el rendimiento de un ciclo de aplicación de cubierta estirable típico, se ejecuta un ensayo de tracción en un tensiómetro Instron típico. Este ensayo sujeta una muestra de la película, de 2,54 cm (1 pulgada) de ancho, cortada en la dirección transversal, entre dos abrazaderas (a una distancia de 12,7 cm (5 pulgadas)). La película es estirada inicialmente hasta un nivel de deformación predefinido (200% (alto) o bien 160% (normal) de la longitud original) a 1,69 cm/s (40 pulgadas/min). Después la muestra es mantenida a este nivel de deformación durante 15 segundos, después de lo cual es vuelta a relajar a un nivel de deformación más bajo (175% (alto) o bien 140% (normal) de la longitud original) a la misma velocidad que el estiramiento original. Después la muestra es mantenida durante 30 minutos para permitir el aumento de la fuerza de recuperación elástica hasta un nivel relativamente estable. La fuerza de sujeción final se registra después del periodo de espera de 30 minutos. Para normalizar los resultados para películas de diferente grosor, la fuerza se expresa por unidad de área de película (es decir, en lbpie/pulg<sup>2</sup>).

Mezcla de los componentes:

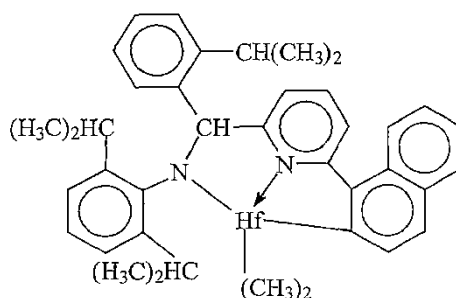
Las composiciones incorporadas en la película se pueden preparar por: (a) mezcla en seco de los gránulos de los componentes; (b) alimentación directa de los gránulos de los componentes por medio de un sistema mezclador (volumétrico o gravimétrico) montado en un extrusor; (c) composición de los componentes en gránulos en un extrusor combinador que produce gránulos de producto combinado; y/o (d) cualesquiera otras técnicas de mezcla conocidas por un experto habitual en la técnica.

### Ejemplos

Catalizador A

Síntesis del Catalizador A

[*N*-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]- $\alpha$ -[2-(1-metiletil)fenil]-6-(1-naftanlenil- $\kappa$ -C<sup>2</sup>)-2-piridinametanaminato(2-)- $\kappa$ N<sup>1</sup>,  $\kappa$ N<sup>2</sup>]dimetil-hafnio



a) 2-Formil-6-bromopiridina. Este compuesto se sintetiza según procedimientos de la bibliografía, Tetrahedron Lett., (2001) 42, 4841.

b) 6-Bromo-2-(2,6-diisopropilfenil)iminopiridina. Un matraz de fondo redondo de 3 cuellos de 500 ml, seco, se carga con una disolución de 2-formil-6-bromopiridina (72,1 g, 383 mmol) y 2,6-diisopropilaniolina (72,5 g, 383 mmol) en 500 ml de tolueno anhidro que contiene tamices moleculares de 0,3 nm de tamaño de poro (6 g) y 80 mg de *p*-TsOH. El reactor está equipado con un condensador, un agitador mecánico en cabeza y un alojamiento de termopar. La mezcla se calienta hasta 70 °C en atmósfera de N<sub>2</sub> durante 12 h. Después de la filtración y retirada de los volátiles a presión reducida, se aísla un aceite marrón. El rendimiento fue 109 g, 81,9 por ciento.

GC/MS 346 (M<sup>+</sup>), 331, 289, 189, 173, 159, 147, 131, 116, 103, 91, 78.

c) 6-(1-naftil)-2-[(2,6-diisopropilfenil)imino]piridina. Se disuelven ácido naftilborónico (54,5 g, 316 mmol) y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (83,9 g, 792 mmol) en 200 ml de H<sub>2</sub>O/EtOH 1:1 desgasificado. Esta disolución se añade a una disolución de tolueno (500 ml) de 6-bromo-2-(2,6-diisopropilfenil)-iminopiridina (109 g, 316 mmol). Dentro de una caja seca, se disuelve 1 g (0,86 mmol) de tetrakis(trifenil-fosfina)paladio(0) en 50 ml de tolueno desgasificado. La disolución se retira de la caja seca y se carga en el reactor purgado con N<sub>2</sub>. La disolución bifásica se agita vigorosamente y se calienta hasta 70 °C durante 4-12 horas. Después de enfriar hasta la temperatura ambiente, se separa la fase orgánica, la fase acuosa se lava con tolueno (3 x 75 ml), los extractos orgánicos combinados se lavan con H<sub>2</sub>O (3 x 200 ml) y se secan sobre MgSO<sub>4</sub>. Después de retirar los volátiles a presión reducida, el aceite amarillo claro resultante se purifica por recristalización desde metanol para dar un sólido amarillo. Rendimiento 109 g, 87,2 por ciento; p.f. 142-144 °C.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 1,3 (d, 12H), 3,14 (m, 2H), 7,26 (m, 3H), 7,5-7,6 (m, 5H), 7,75-7,8 (m, 3H), 8,02 (m 1H), 8,48 (m, 2H).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 23,96, 28,5, 119,93, 123,50, 124,93, 125,88, 125,94, 126,49, 127,04, 127,24, 128,18, 128,94, 129,7, 131,58, 134,5, 137,56, 137,63, 138,34, 148,93, 154,83, 159,66, 163,86.

GC/MS 396 (M<sup>+</sup>), 380, 351, 337, 220, 207, 189, 147.

d) 2-Isopropilfenil-litio. Dentro de una caja de guantes en atmósfera inerte, se añade *n*-butil-litio (52,5 mmol, 21 ml de 2,5M en hexanos) mediante un embudo de adición a lo largo de un periodo de 35-45 min a una disolución en éter (50 ml) de 2-isopropilbromobenceno (9,8 g, 49,2 mmol). Después de completarse la adición, la mezcla se agita a temperatura ambiente durante 4 h. Después, el disolvente de éter se retira a vacío durante una noche. Al día siguiente se añade hexano al sólido blanco remanente y la mezcla se filtra, se lava con hexano adicional, y después se seca a vacío. Se recoge 2-isopropilfenil-litio (4,98 g, 39,52 mmol) como un polvo blanco brillante. Se obtiene más tarde una segunda cosecha de producto (0,22 g) a partir de una segunda filtración del filtrante de hexano original.

<sup>1</sup>H NMR (*d*<sub>8</sub>-THF) δ 1,17 (d, J=6,8 Hz, 6H), 2,91 (sept, J=6,8, 1H), 6,62-6,69 (multipletes, 2H), 6,77 (d, J=7,3 Hz, 1H), 7,69 (multiplete, 1H).

<sup>13</sup>C NMR (*d*<sub>8</sub>-THF) δ 25,99, 41,41, 120,19, 122,73, 122,94, 142,86, 160,73, 189,97.

e) 2-piridinametamina, *N*-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]-α-[2-(1-metiletil)fenil]-6-(1-naftanlenilo). La imina, 6-(1-naftil)-2-[(2,6-diisopropilfenil)imino]piridina de la etapa c) (2,20 g, 5,6 mmol) se agita magnéticamente como una suspensión en éter seco en una atmósfera de nitrógeno. Se añade lentamente usando una jeringuilla una disolución en éter de 2-isopropilfenil-litio (1,21 g, 9,67 mmol en 25 ml de éter seco) a lo largo de un periodo de 4-5 min. Después de completarse la adición, se retira una pequeña muestra, se enfría con NH<sub>4</sub>Cl 1N y la capa orgánica se analiza por cromatografía líquida de alta presión (HPLC) para comprobar el consumo completo del material de partida. El resto de la reacción se inactiva mediante la cuidadosa adición lenta de NH<sub>4</sub>Cl 1N (10 ml). La mezcla se diluye con más éter y la capa orgánica se lava dos veces con salmuera, se seca (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), se filtra, y se le retira el disolvente a presión reducida. El producto bruto obtenido como un aceite rojo espeso (2,92 g; rendimiento teórico = 2,87 g) se usa sin purificación adicional.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 0,96 (d, J=6,6 Hz, 3H), 1,006 (d, J=6,8 Hz, 3H), 1,012 (d, J=6,8 Hz, 6H), 1,064 (d, J=6,8 Hz, 6H), 3,21-3,34 (multipletes, 3H), 4,87 (s ancho, NH), 5,72 (s, 1H), 6,98 (d, J=7,6 Hz, 1H) 7,00-7,20 (multipletes, 7H), 7,23-7,29 (multipletes, 4H), 7,51 (d, J=7,1 Hz 1H), 7,60-7,65 (multipletes, 2H), 7,75 (multiplete, 1H), 8,18 (multiplete, 1H).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 23,80, 24,21, 24,24, 24,36, 28,10, 28,81, 67,08, 120,20, 122,92, 123,96, 124,42, 125,35, 125,81, 126,01, 126,28, 126,52, 126,58, 126,65, 127,80, 128,52, 128,62, 129,25, 131,82, 134,52, 136,81, 138,82, 140,94, 143,37, 143,41, 146,66, 159,05, 162,97.

f) [N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]-α-[2-(1-metiletil)fenil]-6-(1-naftanlenil-κ-C<sup>2</sup>)-2-piridinametaminato(2-)-κN<sup>1</sup>, κN<sup>2</sup>]dimetilhafnio

Se carga una jarra de vidrio con 8,89 mmol del ligando de la etapa e) disuelto en 30 ml de tolueno. A esta disolución se añaden 8,98 mmol de n-BuLi (disolución 2,5 M en hexanos) mediante una jeringuilla. Esta disolución se agita durante 1 hora, después se añaden 8,89 mmol de HfCl<sub>4</sub> sólido. La jarra se tapa con un condensador de reflujo enfriado por aire y la mezcla se calienta a reflujo durante 1 hora. Después de enfriar, se añaden mediante una jeringuilla 31,1 mmol de MeMgBr (3,5 equivalentes, disolución 3,0 M en éter dietílico) y la mezcla resultante se agita durante una noche a temperatura ambiente. Se retira el disolvente (tolueno, hexanos y éter dietílico) de la mezcla de reacción usando un sistema de vacío unido a la caja seca. Se añade tolueno (30 ml) al residuo y la mezcla se filtra, y el residuo (sales de magnesio) se lava con tolueno adicional (30 ml). Se retira el disolvente a vacío de la disolución de tolueno combinada, y se añade hexano, después se retira a vacío. Se añade de nuevo hexano y la suspensión resultante se filtra y el producto se lava con pentano para dar el producto deseado como un polvo amarillo.

<sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 8,58 (d, J=7,8 Hz, 1 H), 8,25 (d, J=8,4 Hz, 1H), 7,82 (d, J=7,5 Hz, 1 H), 7,72 (d, J=6,9 Hz, 1 H), 7,50 (d, J=8,1 Hz, 1 H), 7,36-7,27 (multipletes, 3H), 7,19-6,99 (multipletes, 7H), 6,82 (t, J=8,1 Hz, 1H), 6,57 (s, 1H), 6,55 (d, J=7,8Hz, 1H), 3,83 (septete, J=6,9 Hz, 1 H), 3,37 (septete, J=6,9 Hz, 1 H), 2,89 (septete, J=6,9 Hz, 1 H), 1,38 (d, J=6,6 Hz, 3H), 1,37 (d, J=6,9 Hz, 3H), 1,17 (d, J=6,9 Hz, 3H), 1,15 (d, J=7,2 Hz, 3H), 0,96 (s, 3H), 0,70 (s, 3H), 0,69 (d, J=5,4 Hz, 3H), 0,39 (d, J=6,9 Hz, 3H).

Procedimiento general de copolimerización en disolución de propileno-etileno en bucle

Los copolímeros de propileno-etileno de los ejemplos se pueden preparar según el siguiente procedimiento. Catalizador A.

El procedimiento de polimerización es exotérmico. Hay ~949 kJ (~900 BTU) liberados por libra de propileno polimerizado y ~1,58 MJ (~1.500 BTU) liberados por libra de etileno polimerizado. La consideración principal del diseño del procedimiento es cómo retirar el calor de reacción. Los copolímeros de propileno-etileno se producen en un reactor de bucle de polimerización en disolución, de baja presión, constituido por un tubo de 3 bucles mas dos intercambiadores de calor, cuyo volumen total es 118,9 l (31,4 galones). El disolvente y monómero (propileno) se inyectan en el reactor como un líquido. El gas del comonómero (etileno) se disuelve totalmente en el disolvente líquido. La alimentación se enfría hasta 5°C antes de su inyección en el reactor. El reactor funciona a concentraciones de polímero iguales a 18% en peso. La subida de temperatura adiabática de la disolución representa algo de la retirada de calor de la reacción de polimerización. Los intercambiadores de calor dentro del reactor se utilizan para retirar el calor de reacción restante, permitiendo el control de la temperatura del reactor a 105 °C.

El disolvente usado es una fracción isoparafínica de alta pureza adquirida a Exxon llamada Isopar E. Se hace pasar propileno nuevo a través de un lecho de Selexsorb COS para purificación antes de su mezcla con la corriente de reciclado (contiene disolvente, propileno, etileno e hidrógeno). Después de la mezcla con la corriente de reciclado, la corriente combinada se hace pasar a través de un lecho de 75 % en peso de Tamices Moleculares 13X y 25 % en peso de Selexsorb CD para purificación adicional antes de usar una bomba de alimentación de alta presión (4,83 MPa; 700 psig) para bombear los contenidos al reactor. Se hace pasar etileno nuevo a través de un lecho de Selexsorb COS para su purificación antes de comprimir la corriente a 5,17 MPa (750 psig). Se mezcla hidrógeno (un telógeno usado para reducir el peso molecular) con el etileno comprimido antes de que los dos se mezclen/disuelvan en la alimentación líquida. La corriente total se enfría hasta la temperatura de alimentación apropiada (5 °C). El

reactor funciona a 3,62 MPa (525 psig) y una temperatura de control igual a 105 °C. La conversión de propileno en el reactor es mantenida controlando la velocidad de inyección del catalizador. La temperatura de reacción es mantenida controlando la temperatura del agua a través del lado de la carcasa del intercambiador de calor a 85 °C. El tiempo de residencia en el reactor es corto, 10 minutos. La conversión de propileno por paso de reactor es 60% en peso.

Tras salir del reactor, se inyecta agua y aditivo en la disolución del polímero. El agua hidroliza el catalizador, terminando la reacción de polimerización. Los aditivos consisten en antioxidantes, 500 ppm de Irganox™ 1010 y 1000 ppm de Irgafos™ 168, que permanecen con el polímero y actúan como estabilizantes para impedir la degradación del polímero mientras está en almacenamiento antes de la fabricación posterior en la instalación para usuarios finales. La disolución post-reactor está supercalentada desde la temperatura del reactor hasta 230 °C en preparación para una desvolatilización en dos etapas. El disolvente y monómeros sin reaccionar se retiran durante el proceso de desvolatilización. El fundido del polímero se bombea a una boquilla para corte de gránulos bajo el agua.

Los vapores de disolvente y monómero que salen de la parte superior de los desvolatilizadores son enviados a un coalescedor. El coalescedor retira polímero arrastrado en el vapor durante la desvolatilización. La corriente de vapor limpia que sale del coalescedor es condensada parcialmente mediante una serie de intercambiadores de calor. La mezcla de dos fases entra en un tambor de separación. El disolvente y monómeros condensados son purificados (esta es la corriente de reciclado descrita anteriormente) y reutilizados en el procedimiento de reacción. Los vapores que salen del tambor separador, que contienen mayoritariamente propileno y etileno, son enviados a un quemador de bloque y quemados. Los copolímeros de propileno-etileno preparados según el procedimiento descrito anteriormente pueden ser utilizados para los copolímeros de propileno y alfa-olefina de la invención.

El término "equilibrio de propiedades mecánicas" se usa para hacer referencia a buena tenacidad, medida por una resistencia al desgarro de Elmendorf mayor que 4,53 g/μm (115 g/mil) en la dirección de la máquina (MD) y 10,6 g/μm (270 g/mil) en la dirección transversal (CD); junto con una recuperación elástica, en la dirección transversal, después de un alargamiento hasta 200% de la longitud original, de al menos 78%; un impacto de dardo (según ISO 7765-1 (método A)) igual a o mayor que 8,66 g/μm (220 g/mil); una fuerza de sujeción final en el ensayo de estiramiento de cubierta de al menos 4,83 MPa (700 lbpie/pulgada<sup>2</sup>) (después de un ensayo a 200%-175%) y/o 2,50 MPa (363 lbpie/pulgada<sup>2</sup>) (después de un ensayo a 160%-140%).

#### Resinas de polímeros

Las resinas usadas en los ejemplos se describen a continuación.

1. LDPE-1: resina de homopolímero de polietileno de baja densidad, índice de fusión (MI) 0,25 g/10 min, densidad 0,921 g/ml, MWD de 4,8, preparada usando un procedimiento de producción por radicales a alta presión, disponible en el mercado en The Dow Chemical Company como grado LDPE 150E.

2. LDPE-2: resina de homopolímero de polietileno de baja densidad, índice de fusión (MI) 0,22 g/10 min, densidad 0,924 g/ml, MWD de 7,7, preparada usando un procedimiento de producción por radicales a alta presión, disponible en el mercado en The Dow Chemical Company como grado LDPE 1321.

3. LLDPE-1: copolímero de polietileno lineal de baja densidad, índice de fusión (MI) 1,0 g/10 min, densidad 0,905 g/ml, MWD de 4,2, que comprende 15 por ciento en peso de unidades derivadas de comonómero de 1-octeno, preparado usando un catalizador de tipo Ziegler-Natta y un procedimiento de polimerización en disolución, disponible en el mercado en The Dow Chemical Company bajo la marca registrada ATTANE SL4102G.

4. Mezcla de Polietileno A, una mezcla en reactor de índice de fusión (MI) 0,85 g/10 min, densidad 0,920 g/ml, que tiene un I10/I2 de aproximadamente 8,2, que consiste en: (a) 38% en peso de un copolímero de etileno/1-octeno sustancialmente que tiene un índice de fusión (I2) de 0,2 g/10 min y una densidad de 0,900 g/ml, preparado usando un catalizador de tipo CGC y un procedimiento en disolución; y (b) 62% en peso de un LLDPE de etileno/1-octeno catalizado por Ziegler-Natta (procedimiento en disolución) que tiene un índice de fusión (I2) de 2,9 g/10 min y una densidad de 0,933 g/ml.

5. Copolímero EVA-1: copolímero de etileno y acetato de vinilo de índice de fusión (MI) 0,65 g/10 min, densidad 0,942 g/ml, que contiene 19 por ciento en peso de comonómero de acetato de vinilo, preparado en el procedimiento de producción por radicales a alta presión, disponible en el mercado en Exxon Mobil Chemical Company bajo el nombre comercial Escorene FL00119.

6. Copolímero basado en propileno preparado usando el Catalizador A usando un método de polimerización similar al método de polimerización descrito más adelante. El copolímero basado en propileno tiene una distribución de pesos moleculares menor que 3,5, una velocidad de flujo en fusión de 2 g/10 min, un contenido de etileno de 12 por ciento en peso, una densidad de 0,866 g/ml, y un calor de fusión de 29 Julios/gramo.

7. LLDPE-2: copolímero de polietileno lineal de baja densidad, índice de fusión (MI) 0,85 g/10 min, densidad 0,918 g/ml, que comprende 9 por ciento en peso de unidades derivadas de comonómero de 1-hexeno, preparado usando



un catalizador de tipo Ziegler-Natta y un procedimiento de polimerización en disolución, disponible en el mercado en The Dow Chemical Company bajo la marca registrada DOWLEX 2645G.

8. Copolímero EVA-2: copolímero de etileno y acetato de vinilo de índice de fusión (MI) 0,7 g/10 min, densidad 0,948 g/ml, que contiene 18 por ciento en peso de comonomero de acetato de vinilo, preparado en el procedimiento de producción por radicales a alta presión, disponible en el mercado en AT Plastics bajo el nombre comercial Ateva 1807.

9. Copolímero EVA-3: copolímero de etileno y acetato de vinilo de índice de fusión (MI) 0,3 g/10 min, densidad 0,930 g/ml, que contiene 6 por ciento en peso de comonomero de acetato de vinilo, preparado en el procedimiento de producción por radicales a alta presión, disponible en el mercado en AT Plastics bajo el nombre comercial Ateva 1066BA.

Métodos de producción de películas

Ejemplo 1

Se usa una estructura de película de tres capas (A:B:A) para las películas coextruidas de la Tabla 1. Estas estructuras de película se preparan como se describe a continuación. Las estructuras de película de tres capas se preparan en una línea de coextrusión de película soplada donde la Capa "B" (capa central) es extruida a través de una boquilla anular multicanal de 20,32 cm (8,0 pulgadas) de diámetro usando un extrusor de cañón ranurado de 6,5 cm (2,56 pulgadas) de diámetro con una relación L/D de 30:1 y un husillo de barrera de tipo uso general con puntas de mezcla Maddock y transferencia de cavidad. La Capa B se prepara a partir de 70 por ciento en peso del copolímero basado en propileno ("Coex. Inventiva") o bien el Copolímero EVA-1 ("Coex. Comparativa") y 30 por ciento en peso de LLDPE-1; Las Capas "A", las capas exteriores, se extruyen a través de una boquilla anular multicanal de 20,32 cm (8,0 pulgadas) de diámetro usando extrusores de cañón ranurado de 5 cm (1,97 pulgadas) con unas relaciones L/D de 30:1 y husillos de barrera de tipo uso general con puntas de mezcla de transferencia de cavidad. Las capas A se preparan a partir de una mezcla de aproximadamente 70 por ciento en peso de LDPE-1 y 30 por ciento en peso de LLDPE-1 y 7000 ppm de un aditivo antibloqueo (carbonato de calcio). La configuración total se ajusta para una producción diana de 115 kg/h (253 libras/hora). La relación de producción en peso de los extrusores está establecida como objetivo a 15%/70%/15% para los extrusores de A/B/A. Las temperaturas del fundido de polímero típicas varían de 204 °C a 245 °C (400 °F a 473 °F) para los polímeros que comprenden las capas A/B/A. Se usa un espacio de boquilla de 2,49 mm (98 mil). Las películas producidas son sopladas con aire a una relación de soplado (BUR) de 3:1 y enfriadas por aire para producir la película multicapas A/B/A de tres capas.

Tabla 1

	Coex. Inventiva A/B/A	Coex. Comparativa A/B/A
Grosor medio, $\mu\text{m}$ (mils)	87,1 (3,43 mil)	87,9 (3,46 mil)
Fuerza de sujeción final después del ensayo de "estiramiento de cubierta" a alto estiramiento (200% -175%), MPa (lbpie/pulg <sup>2</sup> )	5,12 (743)	5,30 (769)
Impacto de dardo, g/ $\mu\text{m}$ (g/mil) (ISO 7765-1 (método A))	17,2 (436)	12,8 (324)
Desgarro de Elmendorf medio MD, g/ $\mu\text{m}$ (g/mil)	5,00 (127)	4,33 (110)
Desgarro de Elmendorf medio CD, g/ $\mu\text{m}$ (g/mil)	11,6 (295)	10,5 (266)
Recuperación elástica después de estiramiento a 200% de la longitud original (%)	84	82

La Tabla 1 muestra las propiedades para las películas producidas. Como puede verse a partir de la Tabla 1, la estructura de película coextruida inventiva exhibe excelente recuperación elástica, impacto de dardo, desgarro de Elmendorf, y fuerza de sujeción final en el ensayo de estiramiento de cubierta, que supera a la estructura de película coextruida comparativa que utiliza EVA en lugar del copolímero basado en propileno.

5 Ejemplo 2

Se produce una estructura de tres capas A/B/A según las mismas condiciones que las descritas en el ejemplo 1, excepto que la relación de pesos de las capas es 20/60/20, la relación de soplado es 2.5:1 y la producción de material total es 30,5 g/s (242 lb/h).

10 La capa B se prepara usando 75 por ciento en peso del copolímero basado en propileno y 25 por ciento en peso de Mezcla de Polietileno A.

Las capas A se preparan a partir de Mezcla de Polietileno A mas 3.000 ppm de aditivo antibloqueo de sílice.

15 La Tabla 2 muestra una comparación de esta película con una película de cubierta estirable estándar de alto rendimiento del mercado, basada en una capa central de copolímero EVA (obtenida directamente del mercado). Como puede verse a partir de la Tabla 2, la estructura de película inventiva exhibe un excelente equilibrio de propiedades físicas en comparación con las películas disponibles en el mercado. En particular, la estructura de película inventiva exhibe una resistencia al desgarro de Elmendorf mucho más alta (tanto en la dirección CD como MD), a la vez que proporciona una excelente resistencia al impacto de dardo, recuperación elástica y fuerza de sujeción.

Tabla 2		
	Coex. Inventiva A/B/A	Película estándar del mercado (basada en EVA)
Grosor medio, $\mu\text{m}$ (mils)	94,2 (3,71)	107 (4,2)
Fuerza de sujeción final después del "ensayo de estiramiento de cubierta" a estiramiento normal (160% - 140%), MPa (lbpie/pulg <sup>2</sup> )	2,75 (399)	2,70 (391)
Impacto de dardo, g/ $\mu\text{m}$ (g/mil) (ISO 7765-1 (método A))	20,0 (509)	Sin medida
Desgarro de Elmendorf medio MD, g/ $\mu\text{m}$ (g/mil)	14,2 (361)	1,97 (50)
Desgarro de Elmendorf medio CD, g/ $\mu\text{m}$ (g/mil)	18,6(472)	4,33(110)
Recuperación elástica después del ensayo de estiramiento de cubierta anterior*	89	Sin medida
* Muestra tomada del ensayo de estiramiento de cubierta, dejada reposar durante 5 min y medida después su longitud		

20 Ejemplo 3

Se usa una estructura de película de tres capas (A<sub>1</sub>:B:A<sub>2</sub>) para las películas coextruidas de la Tabla 3. Estas estructuras de película se preparan como se describe a continuación. Las estructuras de película de tres capas se preparan en una línea de coextrusión de película soplada donde la Capa "B" (capa central) es extruida a través de una boquilla anular multicanal de 15,24 cm (6,0 pulgadas) de diámetro usando un extrusor de cañón liso de 6,35 cm (2,5 pulgadas) de diámetro con una relación L/D de 24:1 y un husillo de barrera Davis Standard DSB II con mezclador Maddock. La capa B se prepara a partir de 75 por ciento en peso del copolímero basado en propileno y 30 por ciento en peso de LDPE-2 ("Coex. Inventiva"); o 100% del Copolímero EVA-2 ("Coex. Comparativa"); Las capas "A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub>", las capas exteriores, son extruidas a través de una boquilla anular multicanal de 15,24 cm (6,0 pulgadas) de diámetro usando: para la capa "A<sub>1</sub>" (interior) un extrusor de cañón liso de 5,08 cm (2 pulgadas) de diámetro con una relación L/D de 24:1 y husillo de barrera de tipo uso general con un mezclador Maddock; para la capa "A<sub>2</sub>" (exterior) un extrusor de cañón liso de 6,35 cm (2,5 pulgadas) de diámetro con una relación L/D de 24:1 y husillo de barrera de tipo uso general con un mezclador Egan/Z retorcido. Las capas A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub> se preparan a partir de 100 por ciento en peso de LLDPE-2. La configuración total se ajusta para una producción diana de 79,4 kg/h (175 libras/hora). La relación de producción en peso de los extrusores está establecida como objetivo a 20%/60%/20%

para los extrusores de A<sub>1</sub>/B/A<sub>2</sub>. Las temperaturas del fundido de polímero típicas varían de 204 °C a 245 °C (400 °F a 473 °F) para los polímeros que comprenden las capas A<sub>1</sub>/B/A<sub>2</sub>. Se usa un espacio de boquilla de 1,78 mm (70 mil). Las películas producidas son sopladas con aire a una relación de soplado (BUR) de 2,5 a 3:1 y enfriadas por aire para producir la película multicapas A<sub>1</sub>/B/A<sub>2</sub> de tres capas.

5 La Tabla 3 muestra las propiedades para las películas producidas para el Ejemplo 3. Como puede verse a partir de la Tabla 3, la estructura de película coextruida inventiva exhibe excelente impacto de dardo, desgarro de Elmendorf y fuerza de sujeción final en el ensayo de estiramiento de cubierta, que supera a la estructura de película coextruida comparativa que utiliza EVA en la capa central de la estructura. También se espera que las películas exhiban excelente recuperación elástica en la dirección transversal, dado que muestran buena fuerza de sujeción en el  
10 ensayo de estiramiento de cubierta alternativo alto y normal.

Tabla 3

	Coex. Comparativa	Coex. Inventiva A <sub>1</sub> /B/A <sub>2</sub>
Grosor de la película, µm (mil)	97,5 (3,84)	102 (4,01)
Relación de soplado	2,5	3,0
Fuerza de sujeción final de estiramiento alto (200%-175%) en el "ensayo de estiramiento de cubierta alternativo", MPa (lbpie/pulg <sup>2</sup> )	3,23 (468)	2,82 (409)
Fuerza de sujeción final de estiramiento normal (160%-140%) en el "ensayo de estiramiento de cubierta alternativo", MPa (lbpie/pulg <sup>2</sup> )	3,40 (493)	2,90 (421)
Impacto de dardo - B, g/µm (g/mil)	9,69 (246)	14,7 (374)
Desgarro de Elmendorf CD, g/µm (g/mil)	15,4 (391)	20,9 (530)
Desgarro de Elmendorf MD, g/µm (g/mil)	11,2 (285)	18,0 (458)

Ejemplo 4

15 Se usa una estructura de película de tres capas (A<sub>1</sub>:B:A<sub>2</sub>) para las películas coextruidas de la Tabla 4. Estas estructuras de película se preparan como se describe a continuación. Las estructuras de película de tres capas se preparan en una línea de coextrusión de película soplada donde la Capa "B" (capa central) es extruida a través de una boquilla anular multicanal de 15,24 cm (6,0 pulgadas) de diámetro usando un extrusor de cañón liso de 6,35 cm (2,5 pulgadas) de diámetro con una relación L/D de 24:1 y un husillo de barrera Davis Standard DSB II con mezclador Maddock. La capa B se prepara a partir de 50 por ciento en peso del copolímero basado en propileno y  
20 50 por ciento en peso de LDPE-2 ("Coex. Inventiva"); o 100% del Copolímero EVA-3 ("Coex. Comparativa"); Las capas "A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub>", las capas exteriores, son extruidas a través de una boquilla anular multicanal de 15,24 cm (6,0 pulgadas) de diámetro usando: para la capa "A<sub>1</sub>" (interior) un extrusor de cañón liso de 5,08 cm (2 pulgadas) de diámetro con una relación L/D de 24:1 y husillo de barrera de tipo uso general con un mezclador Maddock; para la capa "A<sub>2</sub>" (exterior) un extrusor de cañón liso de 6,35 cm (2,5 pulgadas) de diámetro con una relación L/D de 24: 1 y  
25 husillo de barrera de tipo uso general con un mezclador Egan/Z retorcido. Las capas A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub> se preparan a partir de 100 por ciento en peso de LLDPE-2. La configuración total se ajusta para una producción diana de 79,4 kg/h (175 libras/hora). La relación de producción en peso de los extrusores está establecida como objetivo a 20%/60%/20% para los extrusores de A<sub>1</sub>/B/A<sub>2</sub>. Las temperaturas del fundido de polímero típicas varían de 204 °C a 245 °C (400 °F a 473 °F) para los polímeros que comprenden las capas A<sub>1</sub>/B/A<sub>2</sub>. Se usa un espacio de boquilla de 1,78 mm (70 mil).  
30 Las películas producidas son sopladas con aire a una relación de soplado (BUR) de 2,5 a 3:1 y enfriadas por aire para producir la película multicapas A<sub>1</sub>/B/A<sub>2</sub> de tres capas.

La Tabla 4 muestra las propiedades para las películas producidas para el Ejemplo 4. Las películas fueron ensayadas usando el ensayo de estiramiento de cubierta alternativo. Como puede verse a partir de la Tabla 4, la estructura de película coextruida inventiva exhibe excelente impacto de dardo, desgarro de Elmendorf y fuerza de sujeción final en el ensayo de estiramiento de cubierta, que supera a la estructura de película coextruida comparativa que utiliza EVA en la capa central de la estructura. También se espera que las películas exhiban excelente recuperación elástica en la dirección transversal, dado que muestran buena fuerza de sujeción en el ensayo de estiramiento de cubierta  
35 alternativo alto y normal.

Tabla 4

	Coex. Comparativa	Coex. Inventiva A <sub>1</sub> /B/A <sub>2</sub>
Grosor de la película, $\mu\text{m}$ (mil)	98,6 (3,88)	104 (4,09)
Relación de soplado	2,5	3,0
Fuerza de sujeción final de estiramiento alto (200%-175%) en el "ensayo de estiramiento de cubierta alternativo", MPa (lbpie/pulg <sup>2</sup> )	3,65 (529)	3,45 (501)
Fuerza de sujeción final de estiramiento normal (160%-140%) en el "Ensayo de estiramiento de cubierta alternativo", MPa (lbpie/pulg <sup>2</sup> )	4,03 (584)	3,43 (498)
Impacto de dardo - B, g/ $\mu\text{m}$ (g/mil)	5,16 (131)	6,46 (164)
Desgarro de Elmendorf CD, g/ $\mu\text{m}$ (g/mil)	9,33 (237)	14,8 (375)
Desgarro de Elmendorf MD, g/ $\mu\text{m}$ (g/mil)	6,02 (153)	10,6 (268)

**REIVINDICACIONES**

1. Una estructura de película soplada elástica multicapas enfriada por aire, comprendiendo la película:

A. Una primera capa que comprende de 40 a 80 por ciento en peso de la estructura de película, comprendiendo la primera capa:

5 (1) de 50 a 85% en peso de un copolímero basado en propileno que tiene secuencias de propileno sustancialmente isotácticas, comprendiendo el copolímero basado en propileno de 84 a 91 por ciento en peso de unidades derivadas de propileno y de 9 a 16 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno, teniendo el copolímero basado en propileno una velocidad de flujo en fusión (MFR) de 0,1 a 10 g/10 min según ASTM D-1238 (230 °C/2,16 kg), un calor de fusión de 2 a 50 Julios/gramo, una distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) menor que 4, y una densidad de 0,855 a 0,876 g/ml; y

10 (2) de 50 a 15 por ciento en peso de un copolímero de polietileno lineal de baja densidad que tiene un índice de fusión (MI) de 0,1 a 10 g/10 minutos según ASTM D-1238 (190 °C/2,16 kg) y una densidad de 0,900 a 0,923 g/ml; y

15 B. una segunda capa que comprende de 10 a 30 por ciento en peso de la estructura de película, comprendiendo la segunda capa:

(1) de 55 a 85 por ciento en peso de un copolímero de polietileno lineal de baja densidad que tiene una densidad de 0,918 a 0,928 g/ml y que tiene un índice de fusión (MI) de 0,1 a 9 según ASTM D-1238 (190 °C/2,16 kg); y

20 (2) de 15 a 45 por ciento en peso de un copolímero de polietileno lineal de baja densidad que tiene una densidad de 0,900 a 0,923 g/ml y un índice de fusión (MI) de 0,1 a 10 g/10 minutos según ASTM D-1238 (190 °C/2,16 kg); y

25 (3) opcionalmente, de 1.000 a 20.000 ppm de aditivo antibloqueo, exhibiendo la estructura de película: (a) un valor de impacto de dardo de al menos 8,66 g/μm (220 g/mil) según ISO 7765-1, (b) una resistencia al desgarro de Elmendorf de al menos 4,53 g/μm (115 g/mil) en la dirección de la máquina según ASTM D-1922, (c) una resistencia al desgarro de Elmendorf de al menos 10,6 g/μm (270 g/mil) en la dirección transversal según ASTM D-1922, (d) una recuperación elástica de al menos 78 por ciento en la dirección transversal después de ser extendida hasta una deformación de 200 por ciento de su longitud original, y (e) una fuerza de sujeción final en un ensayo de estiramiento de cubierta de al menos 4,83 MPa (700 lbpie/pulg<sup>2</sup>) (después de un ensayo de estiramiento alto (200%-175%)),

30 en donde el término "secuencias de propileno sustancialmente isotácticas" designa secuencias de propileno que tienen una triada isotáctica (mm) medida por <sup>13</sup>C NMR mayor que 0,85.

2. La estructura de película de la reivindicación 1, teniendo la estructura de película una capa central comprendida de la primera capa A y dos capas exteriores, en donde al menos una de las capas exteriores está comprendida de la segunda capa B.

35 3. La estructura de película de la reivindicación 2, donde la estructura de película tiene una capa central comprendida de la primera capa A, intercalada entre dos segundas capas B.

4. La estructura de película de la reivindicación 1, en donde la estructura de película exhibe una fuerza de sujeción final en un ensayo de estiramiento de cubierta de al menos 5,03 MPa (730 lbpie/pulgada<sup>2</sup>) después de un ensayo de estiramiento alto (200%-175%).

40 5. La estructura de película de la reivindicación 1, en donde la estructura de película exhibe una fuerza de sujeción final en un ensayo de estiramiento de cubierta de al menos 2,50 MPa (363 lbpie/pulgada<sup>2</sup>) después de un ensayo de estiramiento normal (160%-140%).

6. La estructura de película de cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde el copolímero basado en propileno tiene una distribución de pesos moleculares menor que 3,5.

45 7. La estructura de película de cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde el copolímero basado en propileno tiene una distribución de pesos moleculares menor que 3,0.

8. Una estructura de película soplada elástica multicapas enfriada por aire, comprendiendo la película:

A. Una primera capa que comprende de 40 a 80 por ciento en peso de la estructura de película, comprendiendo la primera capa:

## ES 2 542 854 T3

- (1) de 50 a 100% en peso de un copolímero basado en propileno que tiene secuencias de propileno sustancialmente isotácticas, comprendiendo el copolímero basado en propileno de 84 a 91 por ciento en peso de unidades derivadas de propileno y de 9 a 16 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno, teniendo el copolímero basado en propileno una velocidad de flujo en fusión (MFR) de 0,1 a 10 g/10 min según ASTM D-1238 (230 °C/2,16 kg), un calor de fusión de 2 a 50 Julios/gramo, una distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) menor que 4, y una densidad de 0,855 a 0,876 g/ml; y
- (2) opcionalmente, de 50 a 15 por ciento en peso de un copolímero de polietileno lineal de baja densidad que tiene un índice de fusión (MI) de 0,1 a 10 g/10 minutos según ASTM D-1238 (190 °C/2,16 kg) y una densidad de 0,900 a 0,923 g/ml; y
- B. una segunda capa que comprende de 10 a 30 por ciento en peso de la estructura de película, comprendiendo la segunda capa:
- (1) de 70 a 100 por ciento de una mezcla "en reactor" de un polietileno sustancialmente lineal (o un polietileno lineal homogéneamente ramificado) y un polietileno lineal de baja densidad que tiene una densidad de 0,900 a 0,925 g/ml y un índice de fusión (MI) de 0,5 a 1,5 g/10 minutos según ASTM D-1238 (190 °C/2,16 kg); y
- (2) de 0 a 30 por ciento en peso de un copolímero de polietileno lineal de baja densidad que tiene una densidad de 0,918 a 0,928 g/ml y que tiene un índice de fusión (MI) de 0,25 a 1 g/10 minutos según ASTM D-1238 (190 °C/2,16 kg); y
- (3) opcionalmente, de 1.000 a 20.000 ppm de aditivo antibloqueo, exhibiendo la estructura de película: (a) un valor de impacto de dardo de al menos 8,66 g/μm (220 g/mil) según ISO 7765-1, (b) una resistencia al desgarro de Elmendorf de al menos 9,84 g/μm (250 g/mil) en la dirección de la máquina según ASTM D-1922, (c) una resistencia al desgarro de Elmendorf de al menos 11,8 g/μm (300 g/mil) en la dirección transversal según ASTM D-1922, (d) una recuperación elástica de al menos 78 por ciento en la dirección transversal después de ser extendida hasta una deformación de 200 por ciento de su longitud original, y (e) una fuerza de sujeción final en un ensayo de estiramiento de cubierta de al menos 2,50 MPa (363 lbpie/pulg<sup>2</sup>) (después de un ensayo de estiramiento normal (160%-140%)),
- en donde el término "secuencias de propileno sustancialmente isotácticas" designa secuencias de propileno que tienen una triada isotáctica (mm) medida por <sup>13</sup>C NMR mayor que 0,85.
9. Una estructura de película soplada elástica multicapas enfriada por aire, comprendiendo la película:
- A. Una primera capa que comprende de 40 a 80 por ciento en peso de la estructura de película, comprendiendo la primera capa:
- (1) de 40 a 85% en peso de un copolímero basado en propileno que tiene secuencias de propileno sustancialmente isotácticas, comprendiendo el copolímero basado en propileno de 84 a 91 por ciento en peso de unidades derivadas de propileno y de 9 a 16 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno, teniendo el copolímero basado en propileno una velocidad de flujo en fusión (MFR) de 0,1 a 10 g/10 min según ASTM D-1238 (230 °C/2,16 kg), un calor de fusión de 2 a 50 Julios/gramo, una distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) menor que 4, y una densidad de 0,855 a 0,876 g/ml; y
- (2) de 60 a 15 por ciento en peso de un copolímero de polietileno de baja densidad que tiene un índice de fusión (MI) de 0,1 a 5 g/10 minutos según ASTM D-1238 (190 °C/2,16 kg) y una densidad de 0,918 a 0,928 g/ml; y
- B. una segunda capa que comprende de 10 a 30 por ciento en peso de la estructura de película, comprendiendo la segunda capa:
- (1) de 40 a 100 por ciento en peso de un copolímero de polietileno lineal de baja densidad que tiene una densidad de 0,900 a 0,923 g/ml y que tiene un índice de fusión (MI) de 0,1 a 10 g/10 minutos según ASTM D-1238 (190 °C/2,16 kg); y
- (2) de 0 a 60 por ciento en peso de un polietileno de baja densidad que tiene una densidad de 0,918 a 0,928 g/ml y un índice de fusión (MI) de 0,1 a 9 g/10 minutos según ASTM D-1238 (190 °C/2,16 kg); y
- (3) de 0 a 20% en peso de un copolímero basado en propileno que tiene secuencias de propileno sustancialmente isotácticas, comprendiendo el copolímero basado en propileno de 84 a 91 por ciento en peso de unidades derivadas de propileno y de 9 a 16 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno, teniendo el copolímero basado en propileno una velocidad de flujo en fusión (MFR) de 0,1 a 10 g/10 min según ASTM D-1238 (230 °C/2,16 kg), un calor de fusión de 2 a 50 Julios/gramo, una distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) menor que 4, y una densidad de 0,855 a 0,876 g/ml; y
- (4) opcionalmente, de 1.000 a 20.000 ppm de aditivo antibloqueo, y

- 5 (5) opcionalmente, de 200 a 1.000 ppm de aditivo de deslizamiento, exhibiendo la estructura de película: (a) un valor de impacto de dardo de al menos 6,30 g/μm (160 g/mil) según ASTM D-1720 (tipo B), (b) una resistencia al desgarro de Elmendorf de al menos 9,84 g/μm (250 g/mil) en la dirección de la máquina según ASTM D-1922, (c) una resistencia al desgarro de Elmendorf de al menos 14,6 g/μm (370 g/mil) en la dirección transversal según ASTM D-1922, y (d) una fuerza de sujeción final en un ensayo de estiramiento de cubierta alternativo de al menos 2,41 MPa (350 lbpie/pulgada<sup>2</sup>) (después de un ensayo de estiramiento alto (200%-175%)),

en donde el término "secuencias de propileno sustancialmente isotácticas" designa secuencias de propileno que tienen una triada isotáctica (mm) medida por <sup>13</sup>C NMR mayor que 0,85.

- 10 10. La estructura de película de la reivindicación 9, en donde la estructura de película exhibe un impacto de dardo de al menos 13,8 g/μm (350 g/mil) según ASTM D-1720 (tipo B).

FIG. 1

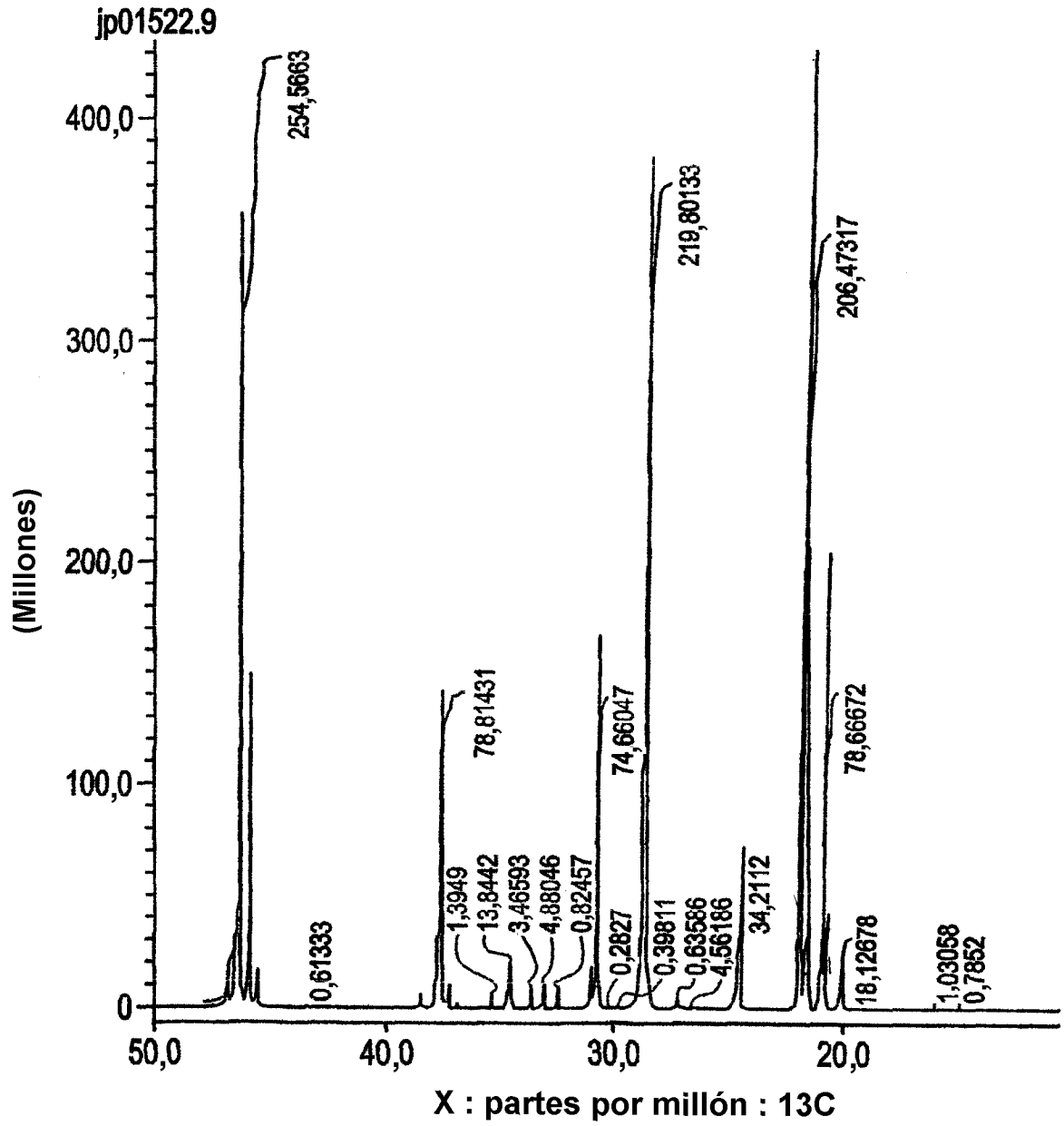




FIG. 2

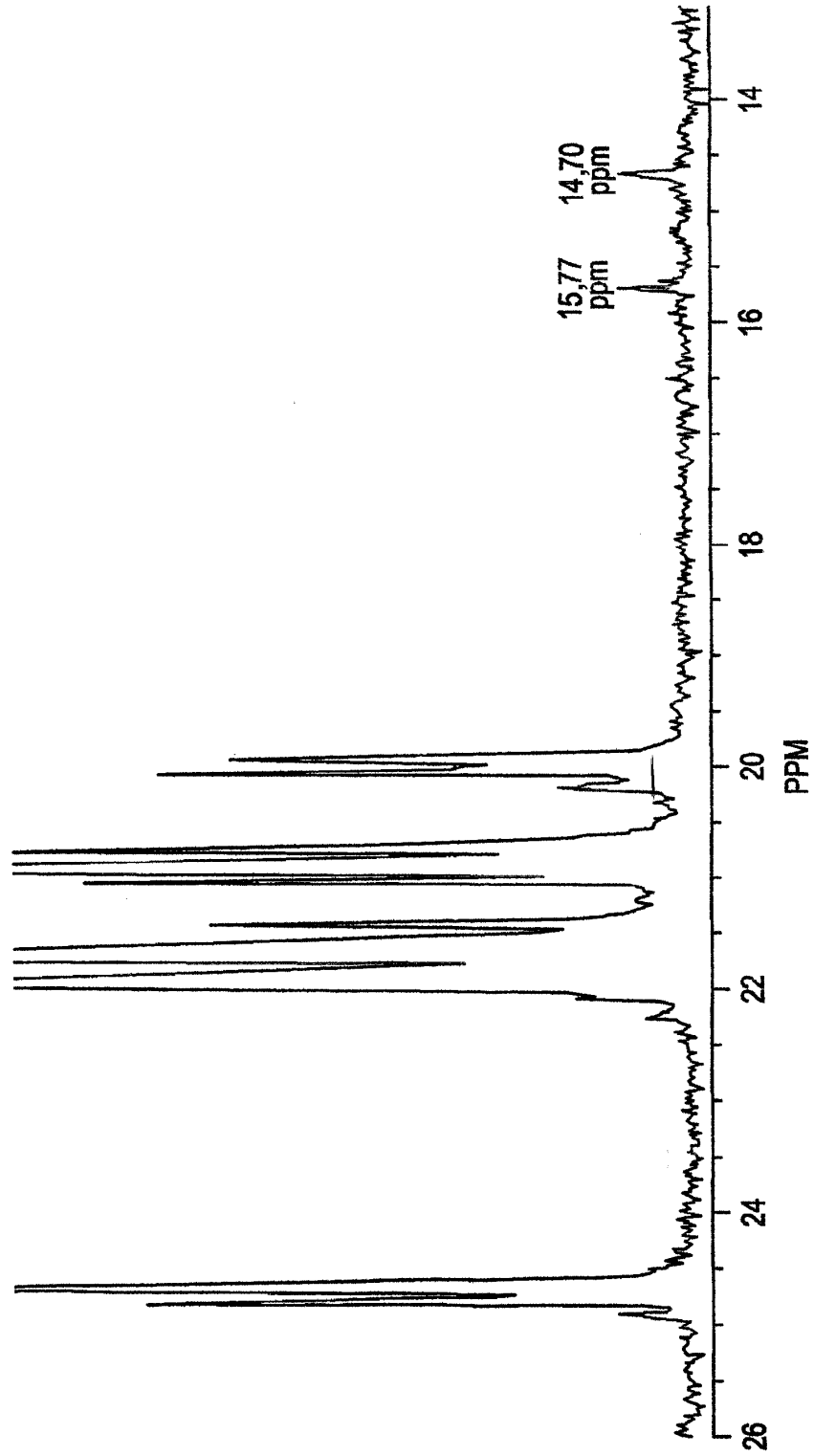


FIG. 3

