



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 621 408

51 Int. CI.:

C08L 23/08 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: 22.03.2011 PCT/US2011/029422

(87) Fecha y número de publicación internacional: 20.10.2011 WO11129956

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 22.03.2011 E 11714162 (2)

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 15.02.2017 EP 2558531

(54) Título: Mezclas de polímeros y películas hechas a partir de los mismos

(30) Prioridad:

13.04.2010 US 323601 P

Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: **04.07.2017**

(73) Titular/es:

UNIVATION TECHNOLOGIES, LLC (100.0%) 5555 San Felipe Suite 1950 Houston, TX 77056, US

(72) Inventor/es:

LUE, CHING-TAI y DAVEY, CHRISTOPHER, R.

(74) Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

DESCRIPCIÓN

Mezclas de polímeros y películas hechas a partir de los mismos

Antecedentes de la invención

5

10

15

20

25

30

35

40

Las películas estirables son ampliamente utilizadas en una variedad de aplicaciones de embalaje y empaquetado, por ejemplo, en el embalaje de mercancía para el transporte y almacenamiento. Las películas estirables o películas estirables adherentes que tienen buenas propiedades de adherencia son particularmente útiles debido a que la buena adherencia ayuda a prevenir la desintegración de la película de la mercancía empaquetada. Como la película se estira, sin embargo, la deformación localizada puede producir una gran fluctuación en el alargamiento, dando lugar a bandas de película más débiles y más alargadas transversales a la dirección de estiramiento, un defecto conocido como "rayas de tigre". Además, las rayas de tigre suelen ir acompañadas de una disminución de la adherencia, lo cual es indeseable.

Para impartir propiedades de adherencia o para mejorar las propiedades de adherencia de una película en particular, se han utilizado una serie de técnicas, incluyendo la adición de aditivos de pegajosidad o "agentes de pegajosidad". Tales agentes de pegajosidad incluyen polibutenos, poliisobutilenos de bajo peso molecular (PIB), politerpenos, polipropileno amorfo, copolímeros de etileno y acetato de vinilo, cera microcristalina, sulfosuccinatos de metales alcalinos, y mono y diglicéridos de ácidos grasos. Las películas de estiramiento actuales, sin embargo, todavía presentan rayas de tigre y la pérdida no deseada de adherencia tras el estiramiento.

Hay una necesidad, por lo tanto, de mejores películas estirables adherentes que tengan mejor adherencia después del estiramiento y/o que tengan una formación de rayas de tigre reducida o inexistente durante el estiramiento de la película. El documento de patente de Estados Unidos US5681523 describe la fabricación de películas y bolsas de módulo medio de polietileno con mejor resistencia al desgarre hechas para aplicaciones de empaquetado pesado y usos de relleno con mercancía caliente. Las composiciones de película comprenden polietilenos lineales de peso molecular alto e interpolímeros lineales de etileno/alfa-olefina. El documento de patente internacional WO2007/130277 describe mezclas de polietilenos de baja densidad lineales con otros polietilenos. El documento de patente internacional WO01/92405 describe películas de estiramiento y de hinchamiento preparadas a partir de copolímeros de etileno y alfa-olefinas.

Compendio de la invención

Se proporcionan mezclas de polímeros y películas fabricadas a partir de ellas. La mezcla de polímeros comprende un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) que tiene una densidad de desde 0,910 a 0,930 g/cm³, un índice de fluidez (I₂) mayor de 1 g/10 minutos, y una relación de índices de fluidez (I₂1/I₂) de menos de 30, y un polietileno de baja densidad (LDPE) que tiene una densidad de menos de 0,940 g/cm³, un índice de fluidez (I₂) de 0,01 a 0,8 g/10 minutos, y una relación de índices de fluidez (I₂1/I₂) mayor de 30, y una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de menos de 4,5, Mw y Mn se determinan usando cromatografía de permeabilidad en gel, la densidad se determina según la norma ASTM D-792, I₂ se determina según la norma ASTM D-1238E (a 190° C, usando un peso de 2,16 kg).

También se describen en este documento métodos para la fabricación de la mezcla de polímeros. El método puede comprender la mezcla del LLDPE con el LDPE en condiciones suficientes para producir una mezcla de polietilenos.

Descripción detallada de la invención

Se ha descubierto que las películas estirables hechas de una mezcla de polímeros que comprenden dos o más polietilenos como se explica y describe en este documento pueden tener mejores propiedades, incluyendo una aplicabilidad en una amplia gama de relaciones de estiramiento sin sufrir deformación localizada que conduzca a la creación de rayas de tigre. Además, ha sido también sorprendente e inesperadamente descubierto que las películas hechas de una mezcla de polímeros que tienen LLDPE y LDPE pueden tener mejores propiedades de adherencia antes del estiramiento, después del estiramiento, o ambos.

El término "polietileno" se refiere a un polímero que tiene al menos 50% en peso de unidades derivadas del etileno, preferiblemente al menos 70% en peso de unidades derivadas del etileno, más preferiblemente al menos 80% en peso de unidades derivadas del etileno, o 95% en peso de unidades derivadas del etileno, o 95% en peso de unidades derivadas del etileno. El LLDPE y el LDPE pueden por lo tanto ser homopolímeros o copolímeros, incluyendo un terpolímero, que tienen una o más de otras unidades monómeras, o cualquier combinación de los mismos. Como tal, el LLDPE y/o el LDPE pueden incluir, por ejemplo, uno o más comonómero(s) de otras olefina(s) y/o α-olefina(s). Comonómeros ilustrativos de α-olefina pueden incluir, pero no se limitan a, los que tienen de 3 a 20 átomos de carbono, tales como α-olefinas C₃-C₂₀, α-olefinas C₃-C₁₂, ο α-olefinas C₃-C₈. Comonómeros de α-olefina adecuados pueden ser lineales o ramificados o pueden incluir dos enlaces carbono-carbono insaturados (dienos). Se pueden utilizar dos o más comonómeros. Ejemplos de comonómeros adecuados pueden incluir, pero no se limitan a, α-olefinas C₃-C₁₂ lineales y α-olefinas que tienen una o más ramas de alguilo C₁-C₃ o un grupo arilo.

Ejemplos de comonómeros útiles incluyen propileno; 1-buteno; 3-metil-1-buteno; 3,3-dimetil-1-buteno; 1-penteno con uno o más sustituyentes metilo, etilo, o propilo; 1-hexeno; 1-hexeno con uno o más sustituyentes metilo, etilo, o propilo; 1-hepteno; 1-hepteno con uno o más sustituyentes metilo, etilo, o propilo; 1-octeno; 1-octeno con uno o más sustituyentes metilo, etilo, o propilo; 1-noneno; 1-noneno con uno o más sustituyentes metilo, etilo, o propilo; 1-deceno sustituido con etilo, metilo o dimetilo; 1-dodeceno; y estireno; y sus combinaciones. Comonómeros preferidos incluyen 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

Si se utilizan uno o más comonómeros, el monómero, por ejemplo, el etileno, se puede polimerizar en una proporción de desde 50% en peso a 99,9% en peso de monómero, o de 70% en peso a 99% en peso de monómero, o de 80% en peso a 98% en peso de monómero, con de 0,1% en peso a 50% en peso de uno o más comonómeros, o de 1% en peso a 30% en peso de uno o más comonómeros, o de 2% en peso a 20% en peso de uno o más comonómeros. Si uno o más comonómeros están presentes en uno o ambos de LLDPE o LDPE, la cantidad del uno o más comonómeros en el LLDPE y LDPE puede ser igual o diferente. Por ejemplo, el LLDPE puede tener una concentración de comonómero en el intervalo de 10% en peso a 20% en peso y el LDPE puede tener una concentración de comonómero en el intervalo de 2% en peso a 10% en peso. El(los) comonómero(s) particular(es), si está(n) presente(s), en el LLDPE y el LDPE pueden ser iguales o diferentes. Por ejemplo, el LLDPE y el LDPE pueden ambos incluir 1-hexeno como comonómero. En otro ejemplo, el LLDPE puede incluir 1-hexeno como comonómero.

10

15

20

25

30

35

50

55

El LLDPE puede ser mezclado con uno o más LDPEs para producir una mezcla de polímeros. El LLDPE puede distinguirse del LDPE porque difieran en al menos una propiedad o característica. Por ejemplo, el LLDPE puede diferenciarse del LDPE porque tenga un índice de fluidez diferente (l₂), distribución de peso molecular (MWD) diferente, relación de índices de fluidez (l₂₁/l₂) diferente, o cualquier combinación de los mismos. El LDPE también puede ser denominado como polietileno "ramificado" o "heterogéneamente ramificado" debido a la cantidad relativamente grande de ramas de cadenas largas que se extienden desde la columna vertebral principal del polímero. A diferencia del LDPE, LLDPE es un polietileno lineal y no contiene ramificaciones de cadena larga. Como tal, el primer polietileno es un polietileno lineal, es decir, sin ramificación de cadena larga, y el LDPE incluye ramificación de cadena larga.

El LLDPE puede tener una densidad en el intervalo de un mínimo de 0,910 g/cm³, 0,912 g/cm³, o 0,915 g/cm³ a un máximo de 0,930 g/cm³. El LLDPE puede tener una densidad de desde 0,915 g/cm³ a 0,930 g/cm³, o 0,915 g/cm³ a 0,925 g/cm³, o 0,916 g/cm³ a 0,924 g/cm³, o 0,917 g/cm³ a 0,923 g/cm³, o 0,918 g/cm³ a 0,922 g/cm³. La densidad es una propiedad física de una composición y puede determinarse según la norma ASTM D-792.

El LDPE puede tener una densidad de menos de 0,940 g/cm³. El LDPE puede tener una densidad en el intervalo de un mínimo de 0,900 g/cm³, 0,905 g/cm³, o 0,910 g/cm³ a un máximo de 0,920 g/cm³, 0,925 g/cm³, 0,930 g/cm³, o 0,935 g/cm³. Por ejemplo, el LDPE puede tener una densidad en el intervalo de un mínimo de 0,915 g/cm³, 0,917 g/cm³, o 0,918 g/cm³ a un máximo de 0,920 g/cm³, 0,922 g/cm³, 0,925 g/cm³, o 0,927 g/cm³. El LDPE puede tener una densidad desde 0,915 g/cm³ a 0,935 g/cm³, o 0,915 g/cm³ a 0,930 g/cm³, o 0,915 g/cm³ a 0,925 g/cm³, o 0,916 g/cm³ a 0,924 g/cm³, o 0,917 g/cm³ a 0,923 g/cm³, o 0,918 g/cm³ a 0,922 g/cm³.

El término "distribución del peso molecular" significa lo mismo que índice de polidispersidad (PDI). La distribución de peso molecular (PDI) es la relación del peso molecular promedio en peso (Mw) a peso molecular promedio en número (Mn), es decir, Mw/Mn.

Mw, Mn, y Mz pueden medirse usando cromatografía de permeabilidad en gel (GPC), también conocida como cromatografía de exclusión por tamaño (SEC). Esta técnica utiliza un instrumento que contiene columnas rellenas con perlas porosas, un disolvente de elución, y un detector con el fin de separar las moléculas de polímero de diferentes tamaños. La medición de peso molecular por SEC es bien conocida en la técnica y se explica con más detalle en, por ejemplo, Slade, P. E. editores, Polymer Molecular Weights Parte II, Marcel Dekker, Inc., NY, (1975) 287-368.; Rodríguez, F., Principles of Polymer Systems 3ª edición, Hemisphere Pub. Corp., NY, (1989) 155-160; documento de patente de Estados Unidos Nº 4.540.753; y Verstrate et al., Macromolecules, vol. 21, (1988) 3360; T. Sun et al., Macromolecules, vol. 34, (2001) 6812-6820.

El LLDPE puede tener una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de desde 3,5 a 5,5. Por ejemplo, el LLDPE puede tener una distribución de peso molecular (Mw/Mn) en el intervalo de un mínimo de 3,5, 3,7, o 4 a un máximo de 5, 5,25, o 5,5. El LLDPE puede tener una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 3,6 a 5,4, 3,8 a 5,1, o 3,9 a 4.9.

El LDPE puede tener una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de menos de 4,5, preferiblemente menos de 4,3, o 4,1, o 4, o 3,9, o 3,8, o 3,7, o 3,6, o 3,5. Por ejemplo, el LDPE puede tener una distribución de peso molecular (Mw/Mn) en el intervalo de un mínimo de 3,0, 3,1, 3,2, o 3,3 a un máximo de 4, 4,1, 4,2, o 4,3. La distribución de peso molecular (Mw/Mn) de la composición de LDPE puede estar en el intervalo de 3,0 a 4,5, de 3,2 a 4, de 3,2 a 3,9, o de 3,2 a 3,7.

El MI (l_2) se mide según la norma ASTM D-1238-E (a 190° C, 2,16 kg de peso). Por ejemplo, el LLDPE puede tener un MI (l_2) en el intervalo de un mínimo de 1 g/10 minutos o 2 g/10 minutos a un máximo de 3 g/10 minutos, 4 g/10

minutos, o 5 g/10 minutos. Por ejemplo, el LLDPE puede tener un MI (I_2) de desde 1 g/10 minutos a 8 g/10 minutos, o 1 g/10 minutos a 4,5 g/10 minutos. En otro ejemplo, el LLDPE puede tener un MI (I_2) mayor de 1 g/10 minutos.

El LDPE puede tener un MI (I_2) de menos de 0,7 g/10 minutos, menos de 0,6 g/10 minutos, menos de 0,4 g/10 minutos, menos de 0,3 g/10 minutos, menos de 0,2 g/10 minutos, o menos de 0,1 g/10 minutos. El LDPE puede tener un MI (I_2) que está en el intervalo de un mínimo de 0,01 g/10 minutos, 0,05 g/10 minutos, 0,1 g/10 minutos, 0,2 g/10 minutos, o 0,3 g/10 minutos a un máximo de 0,5 g/10 minutos, 0,6 g/10 minutos, o 0,7 g/10 minutos. Por ejemplo, el LDPE puede tener un MI (I_2) de desde 0,01 g/10 minutos a 0,6 g/10 minutos, de 0,1 g/10 minutos a 0,7 g/10 minutos, 0,2 g/10 minutos a 0,7 g/10 minutos a 0,7 g/10 minutos a 0,5 g/10 minutos.

Los términos "relación de índices de fluidez", "MIR", e "l₂₁/l₂", se utilizan indistintamente y se refieren a la relación entre el índice de fluidez (FI) o (l₂₁) a MI (l₂). El FI (l₂₁) se mide según la norma ASTM D-1238-F (a 190° C, 21,6 kg de peso). El LLDPE tiene un MIR (l₂₁/l₂) de menos de 30. El LLDPE puede tener un MIR en el intervalo de un mínimo de 20, 22, o 24 a un máximo de 25, 26, 27, 28, 29, o 30. Por ejemplo, el LLDPE puede tener un MIR en el intervalo de 20 a 30, o 22 a 28, o 24 a 28.

El LDPE tiene un MIR de más de 30. El LDPE puede tener un MIR de más de 30,1, 30,5, 31, 32, 33, 34, o 35. El LDPE puede tener un MIR en el intervalo de un mínimo de 30,5, 33, o 35 a un máximo de 100, 150, o 200. El LDPE puede tener un MIR en el intervalo de un mínimo de 31, 32, 34, o 36 a un máximo de 50, 70, 80, 90, o 95. En al menos un ejemplo específico, el LDPE puede tener un MIR desde mayor de 30 a 50 o desde 33 a 47 o desde 35 a 45.

EI LLDPE puede tener una distribución de peso molecular (Mw/Mn) que está en el intervalo de 3,5 a 5,5 y un MIR de menos de 30 y el LDPE puede tener una distribución de peso molecular (Mw/Mn) en el intervalo de 3 a 4,5 y un MIR de más de 30. El LLDPE puede tener un Mw/Mn en el intervalo de 4 a 5,5 y un MIR de menos de 30 y el LDPE puede tener un Mw/Mn en el intervalo de 3 a 4 y un MIR de más de 30. El LLDPE puede tener un Mw/Mn mayor de 4 y hasta 5,5 y un MIR de menos de 30 y el LDPE puede tener un Mw/Mn de menos de 4 y un MIR de más de 30. El LLDPE puede tener un Mw/Mn que está en el intervalo de 4,1 a 5,5 y un MIR de desde 20 a 29 y el LDPE puede tener un Mw/Mn que está en el intervalo de 3 a 4 y un MIR de 31 a 100.

El LLDPE puede tener un contenido de extraíbles en hexano de desde 0,3% a 5,5%. El LDPE puede tener un contenido de extraíbles en hexano de menos de 5%, menos de 4%, menos de 3%, menos de 2,5%, menos de 2%, menos de 1,8%, menos de 1,5%, menos de 1,3%, o menos de 1%. Por ejemplo, el LDPE puede tener un contenido de extraíbles en hexano de menos de 0,9%, menos de 0,7%, menos de 0,5%, o menos de 0,3%. La cantidad de extraíbles en hexano en el LLDPE, el LDPE, y la mezcla de polímeros se puede determinar según el método de la FDA (véase 21 C.F.R. § 177.1520, revisado el 1 de Abril de 2005, para más detalles sobre el método de la FDA y los requisitos para el contacto con alimentos, contacto repetido y durante el cocinado). Como tal, una mezcla de polímeros que comprende LLDPE y LDPE puede tener un contenido de extraíbles en hexano de menos de 3%, menos de 2,5%, menos de 2%, menos de 1,8%, menos de 1,5%, menos de 1,3%, o menos de 1%.

Aunque los componentes de la mezcla de polímeros, es decir, LLDPE y LDPE, han sido explicados como polietilenos individuales, pueden ser utilizadas mezclas de dos o más de dichos LLDPEs y/o LDPEs que tienen las propiedades explicadas y descritas en este documento. En otras palabras, el LLDPE puede incluir dos o más LLDPEs que difieran el uno del otro, pero ambos tienen las propiedades explicadas y descritas anteriormente con referencia al LLDPE que diferencia al LLDPE del LDPE. Del mismo modo, el LDPE puede incluir dos o más LDPEs que difieran el uno del otro, pero que ambos tengan las propiedades explicadas y descritas anteriormente que diferencian el LDPE del LLDPE.

Otros polietilenos ilustrativos que se pueden mezclar con el LLDPE y/o el LDPE, dependiendo de las propiedades particulares de los mismos, pueden incluir, pero no se limitan a, polietilenos de muy baja densidad (VLDPEs), LDPEs, LLDPEs, y polietilenos de densidad media (MDPEs). Los polietilenos de densidad muy baja (VLDPEs) son un subconjunto de LLDPEs. VLDPEs pueden producirse por un número de diferentes procesos que producen polímeros con distintas propiedades, pero en general pueden describirse como polietilenos que tienen una densidad típicamente desde 0,890 o 0,900 g/cm³ a menos de 0,915 g/cm³. Polietilenos lineales de densidad relativamente más alta, típicamente en el intervalo de 0,930 g/cm³ a 0,945 g/cm³, mientras que a menudo se considera que están dentro del alcance de LDPE, también pueden ser referidos como "polietilenos de densidad media" (MDPE).

50 Preparación de las mezclas

30

45

55

Las mezclas de polímeros pueden formarse usando equipos y métodos convencionales, tales como mezclando en seco los componentes individuales y, posteriormente, fundiendo la mezcla en un mezclador o mediante la mezcla de los componentes juntos directamente en un mezclador, tal como, por ejemplo, un mezclador Banbury, un mezclador Haake, un mezclador interno Brabender, o un extrusor de tornillo único o doble, que puede incluir un extrusor de mezcla y un extrusor de brazo lateral utilizado directamente aguas abajo de un proceso de polimerización. Una mezcla o combinación de LLDPE y LDPE puede ser indicada por la uniformidad de la morfología de la composición. En otro ejemplo, la mezcla de polímeros se puede producir in situ usando una disposición de reactor de polimerización de etapas múltiples y el procesamiento. En una disposición de reactor de etapas múltiples, dos o más

reactores pueden ser conectados en serie donde una mezcla de un primer polímero y el precursor del catalizador se pueden transferir de un primer reactor a un segundo reactor donde un segundo polímero puede ser producido y mezclado in situ con el primer polímero. Un reactor de polimerización de etapas múltiples y los métodos para el uso del mismo puede ser similar a como se ha explicado y descrito en el documento de patente de Estados Unidos Nº 5.677.375, por ejemplo.

La mezcla de polímeros puede incluir al menos 0,1 por ciento en peso (% en peso) y hasta 99,9% en peso del LLDPE y al menos 0,1% en peso y hasta 99,9% en peso del LDPE, basado en el peso total del LLDPE y LDPE. La cantidad de LDPE en la mezcla de polímeros puede variar desde un mínimo de 5% en peso, 10% en peso, 20% en peso, 30% en peso, o 40% en peso a un máximo de 60% en peso, 70% en peso, 80% en peso, 90% en peso, o 95% en peso, basado en el peso total del LLDPE y LDPE. Por ejemplo, la cantidad de LDPE en la mezcla de polímeros puede estar en el intervalo de 15% en peso a 40% en peso, 10% en peso a 35% en peso, o 20% en peso a 45% en peso, basado en el peso total del LLDPE y LDPE. En otro ejemplo, la cantidad de LDPE en la mezcla de polímeros puede ser al menos 5% en peso, al menos 10% en peso, al menos 15% en peso, al menos 20% en peso, al menos 25% en peso, al menos 35% en peso, o al menos 35% en peso y menos de 50% en peso, basado en el peso total del LLDPE y LDPE. La mezcla de polímeros puede incluir de 20% en peso a 35% en peso de LDPE y de 65% en peso a 80% en peso de LLDPE, basado en el peso total del LLDPE y LDPE.

Usos finales

5

10

15

20

25

La mezcla de polímeros que incluye LLDPE y LDPE puede ser utilizada para cualquier número de aplicaciones. La mezcla de polímeros se puede utilizar sola o en combinación con uno o más de otros polímeros, mezclas de polímeros, y similares, para producir un producto de uso final. Usos finales ejemplarizantes pueden incluir, pero no se limitan a, películas, productos basados en películas, láminas de respaldo de pañales, envoltorios caseros, recubrimientos de alambre y de cable, artículos formados mediante técnicas de moldeo, por ejemplo, inyección o moldeo por soplado, recubrimiento por extrusión, formación de espuma, la fundición, y sus combinaciones. Los usos finales también pueden incluir productos hechos de películas, por ejemplo, bolsas, envases y películas para el cuidado personal, bolsas, productos médicos, tales como por ejemplo, películas médicas y bolsas para la vía intravenosa (IV). Para usos finales que incluyen películas, una o ambas de las superficies de las películas producidas a partir de la mezcla de polietileno se pueden modificar mediante técnicas conocidas y convencionales de formación posterior, tales como descarga en corona, tratamiento químico, tratamiento a la llama, y similares.

Películas de uso final específico pueden incluir, por ejemplo, las películas estirables. Películas estirables ilustrativas o películas de tipo estirable pueden incluir, pero no se limitan a, las películas estirables adherentes, películas estirables de envoltura manual, y películas estirables por máquinas. Otros tipos de películas pueden incluir, pero no se limitan a, películas retráctiles, películas retráctiles de envoltura, películas de invernadero, laminados y películas laminadas. Las películas se pueden preparar por cualquier técnica convencional conocida por los expertos en la técnica, tal como, por ejemplo, las técnicas utilizadas para preparar películas por soplado, extrusión, y/o estiramiento de moldeo, y/o películas retráctiles (incluyendo aplicaciones de contracción sobre contracción). El término "película estirable " se refiere a películas capaces de estiramiento por la aplicación de una fuerza de agrupación e incluye películas estiradas en el momento de la aplicación, así como películas "pre-estiradas", es decir, películas que se proporcionan en una forma pre-estirada para su uso sin estiramiento adicional. Las películas pueden ser películas monocapa o películas multicapa.

40 Aditivos

45

50

55

Pueden emplearse una variedad de aditivos en las formulaciones de mezcla con adherencia descritas en este documento dependiendo de las características de rendimiento requeridas para una aplicación particular. Los aditivos pueden incluirse en la mezcla de polímeros, en uno o más componentes de la mezcla de polímeros, por ejemplo, el LLDPE y/o el LDPE, y/o en un producto formado a partir de la mezcla de polímeros, tal como una película, según se desee. La mezcla de polímeros explicada y descrita en este documento puede incluir de 0,1% en peso a 40% en peso de aditivos o de 5% en peso a 25% en peso de aditivos, basado en el peso total de la mezcla total de polímero.

Ejemplos de tales aditivos incluyen, pero no se limitan a, agentes de pegajosidad, ceras, polímeros funcionalizados, tales como poliolefinas modificadas con ácido y/o poliolefinas modificadas con anhídrido, antioxidantes (por ejemplo, compuestos fenólicos impedidos tales como IRGANOX® 1010 o IRGANOX® 1076 disponibles de Ciba-Geigy), (por ejemplo, IRGAFOS® 168, disponible de Ciba-Geigy), aceites, agentes de compatibilidad, rellenos, adyuvantes, promotores de la adhesión, plastificantes, polímeros de bajo peso molecular, agentes de bloqueo, agentes antibloqueo, agentes antiestáticos, agentes de liberación, aditivos de antiadherencia, colorantes, tintes, pigmentos, adyuvantes de procesamiento, estabilizadores de UV, estabilizadores térmicos, neutralizadores, lubricantes, tensioactivos, agentes de nucleación, flexibilizadores, cauchos, abrillantadores ópticos, colorantes, diluyentes, modificadores de la viscosidad, poliolefinas oxidadas, y cualquier combinación de los mismos. Los aditivos pueden ser combinados con uno o ambos del LLDPE o LDPE y/o se pueden combinar con la mezcla del LLDPE y LDPE como componentes adicionales individuales, en mezclas madre, o en cualquier combinación de los mismos.

En las aplicaciones de las películas estirables, se puede utilizar un aditivo tal como un agente de pegajosidad en una o más capas para proporcionar una fuerza de adherencia. Agentes de pegajosidad ilustrativos incluyen cualquier

agente de pegajosidad conocido eficaz en el suministro y/o la mejora de la fuerza de adherencia tales como, por ejemplo, polibutenos, poliisobutilenos de bajo peso molecular (PIB), politerpenos, polipropileno amorfo, copolímeros de etileno y acetato de vinilo, cera microcristalina, sulfosuccinatos de metales alcalinos, y mono y diglicéridos de ácidos grasos, tales como el monoestearato de glicerol, monooleato de glicerol, monolaurato de sorbitán, monopalmitato de sorbitán, monoestearato de sorbitán, monooleato de sorbitán, resinas de hidrocarburos, y cualquier combinación de los mismos. El agente de pegajosidad, si se utiliza, se puede utilizar en cualquier concentración que proporcionará la fuerza de adherencia deseada, típicamente de 0,1 a 20% en peso, o de 0,25 a 6,0% en peso. El(los) agente(s) de pegajosidad se puede(n) utilizar en películas monocapa o en películas multicapa. En películas multicapa, puede añadirse uno o más agentes de pegajosidad a ambas capas exteriores para proporcionar una película "estirable" que tiene dos caras de adherencia, o en sólo una capa externa, para proporcionar una película "estirable" que tiene adherencia unilateral.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

En un ejemplo, se pueden preparar películas monocapa a partir de la mezcla de polímeros. En otro ejemplo, se pueden preparar películas multicapa a partir de la mezcla de polímeros o mezclas de los mismos. Las películas multicapa pueden incluir una o más capas de película hecha a partir de polímeros distintos de la mezcla de polímeros que comprende LLDPE y LDPE. Las películas monocapa y/o al menos una capa de una película multicapa pueden incluir la mezcla de polímeros, es decir, la mezcla de polímeros que comprende el LLDPE y el LDPE

Las películas se pueden formar por cualquier número de técnicas de extrusión o coextrusión bien conocidas. Cualquiera de las técnicas de película soplada, estirada, o moldeada comúnmente utilizadas son adecuadas. Las películas pueden ser no orientadas, orientadas uniaxialmente u orientadas biaxialmente. Las películas además pueden ser en relieve, producidas, y/o procesadas según otros procesos de película conocidos. Las películas pueden adaptarse a aplicaciones específicas ajustando el espesor, materiales y orden de las diversas capas, así como los aditivos aplicados a o introducidos en cada capa.

La mezcla de polímeros que comprende el LLDPE y el LDPE se puede formar como películas monocapa y/o películas multicapa utilizando técnicas de fundición, tales como un proceso de moldeo de rollo de enfriamiento. Por ejemplo, una composición de mezcla de polímeros puede ser extruida en un estado fundido a través de una boquilla plana y luego enfriarse para formar una película. Como un ejemplo específico, pueden prepararse películas moldeadas usando una máquina de línea de película moldeada como sigue. Se funden pelets del polímero a una temperatura que típicamente varía de 275° C a 325° C para los polímeros de moldeo (dependiendo del(los) polímero(s) particular(es) utilizado(s)), la temperatura de fluidez específica se elige para que coincida con la viscosidad de fluidez del polímero(s) particular(es). En el caso de una película moldeada de múltiples capas, las dos o más masas fundidas diferentes se pueden conducir a un adaptador de coextrusión que combina los flujos de las dos o más masas fundidas en una estructura de multicapa, coextruida. Este flujo estratificado se puede distribuir a través de un único colector de matriz de extrusión de película a la anchura deseada. La raja de apertura de la boquilla es típicamente de 600 μm (0,025 pulgadas). El material puede entonces extraerse hasta el calibre final. La relación de material extraído es típicamente de 21:1 para películas de 20 µm (0,8 mil). Se puede utilizar una caja de vacío, pinzas de borde, cuchillo de aire, o cualquier combinación de los mismos, para fijar la masa fundida que sale de la abertura de la matriz al rollo de enfriamiento primario mantenido a 32° C (80° F). La película resultante se puede recoger en una bobinadora. El espesor de la película se puede controlar mediante un monitor de calibre, y la película puede ser recortada en el borde con un ajustador. Una velocidad de línea de fundido típica es de 76,2 m a 610 m (250 pies a 2000 pies) por minuto. Un experto en la técnica apreciará que velocidades más altas pueden ser utilizadas para procesos similares, tales como el recubrimiento por extrusión. Se pueden utilizar uno o más tratadores opcionales para tratar la superficie de la película, si se desea. Tales procesos de moldeo de rollo de enfriamiento y aparatos de moldeo pueden ser como se explica y describe en, por ejemplo, The Wiley-Enciclopedia of Packaging Technology, segunda edición, A. L. Brody y K. S. Marsh, editores, John Wiley and Sons, Inc., Nueva York (1997). Aunque el moldeo de rollo de enfriamiento es un ejemplo, se pueden emplear otras formas de moldeo.

La mezcla de polímeros que comprende el LLDPE y el LDPE se puede formar como películas monocapa y/o películas multicapa usando técnicas de soplado, es decir, se forma una película soplada. Por ejemplo, la mezcla de polímeros se puede extrudir en estado fundido a través de una boquilla anular y luego ser soplada y enfriada para formar una película tubular, soplada, que luego puede ser cortada axialmente y desarrollada para formar una película plana. Como un ejemplo específico, pueden prepararse películas sopladas de la siguiente manera. La mezcla de polímeros puede ser introducida en la tolva de alimentación de un extrusor, tal como un extrusor Egan de 63,5 mm que es refrigerado por aqua, calentado con una resistencia, y tiene una relación L/D de 24:1. La película se puede producir usando una matriz de Sano de15,24 cm con una abertura de la boquilla de 2,24 mm, junto con un anillo de aire Sano sin rotación, de doble orificio, no ajustable. La película se puede extrudir a través de la boquilla como una película enfriada por soplado de aire sobre la superficie de la película. La película se puede extraer de la boquilla típicamente formando una película cilíndrica que puede ser enfriada, colapsada y, opcionalmente, sometida a un proceso auxiliar deseado, tal como corte, tratamiento, sellado o impresión. Temperaturas de fusión típicas pueden variar de 175° C a 225° C. Las tasas de película soplada en general pueden variar de 4,35 kg/hora/cm a 26 kg/hora/cm (5 libras/hora/pulgada a 30 libras/hora/pulgada) de circunferencia de la boquilla. La película terminada puede enrollarse en rollos para su procesamiento posterior o se puede introducir en una máquina de bolsas para convertirla en bolsas. Un procedimiento de película soplada particular y un aparato adecuado para la formación de películas pueden ser tal como se explica y describe en, por ejemplo, el documento de patente de Estados Unidos Nº 5.569.693. Por supuesto, otros procedimientos de formación de película soplada se pueden usar también.

Las películas formadas a partir de la mezcla de polímeros que comprende el LLDPE y el LDPE pueden ser orientadas uniaxial o biaxialmente. La orientación en la dirección de extrusión se conoce como la orientación de la dirección de la máquina (MD). La orientación perpendicular a la dirección de extrusión se conoce como la dirección de orientación transversal (TD). La orientación se puede lograr estirando o tirando de una película primero en la orientación MD seguido por la orientación TD. Las películas sopladas o películas moldeadas también pueden ser orientadas por una orientación de marco tensor posterior al proceso de extrusión de la película, de nuevo en una o ambas direcciones. La orientación puede ser secuencial o simultánea, dependiendo de las características de película deseadas. Las relaciones de orientación preferidas pueden ser de tres a seis veces la anchura de extrusión en la dirección de la máquina y de entre cuatro a diez veces la anchura de extrusión en la dirección transversal. Procesos comerciales típicos de orientación son el proceso de marco de BOPP, película soplada, y la tecnología LISIM

5

10

45

50

55

60

El espesor total de la película monocapa y/o película multicapa resultante puede variar en función, al menos en parte, de la aplicación de uso final particular. Un espesor de película total de 5 µm a 100 µm, más típicamente de 10 µm a 50 µm, puede ser adecuado para la mayoría de aplicaciones. Los expertos en la técnica apreciarán que el espesor de las capas individuales para películas multicapa puede ajustarse en base al rendimiento deseado de uso final, polímero o copolímero empleado, la capacidad del equipo y otros factores.

Para facilitar la explicación de las diferentes estructuras de película multicapa, la siguiente notación se usa en el 20 presente documento. Cada capa de una película se denota como "A" o "B", donde "A" indica una capa de película que no contiene la mezcla de polímeros que comprende LLDPE y LDPE, y "B" indica la capa de película que tiene la mezcla de polímeros que comprende LLDPE y LDPE. La capa "B" puede incluir la mezcla de polímeros que comprende LLDPE y LDPE u otra mezcla que comprende la mezcla de polímeros y uno o más de otros polímeros. Cuando una película incluye más de una capa A o más de una capa B, se añaden uno o más símbolos prima ('. ", ", ", 25 etc.) al símbolo A o B para indicar capas del mismo tipo que puede ser iguales o pueden diferir en una o más propiedades, tales como composición química, densidad, índice de fluidez, espesor, etc. Finalmente, los símbolos para capas adyacentes están separados por una barra (/). Usando esta notación, una película de tres capas que tiene una capa interna o capa núcleo de la mezcla de polímeros que comprende LLDPE y LDPE dispuesta entre dos capas de película exteriores, convencionales, es decir, que no contienen la mezcla de polímeros que comprende LLDPE y LDPE, se denotaría como A/B/A'. Del mismo modo, una película de cinco capas con alternancia de capas 30 convencionales/capas de mezcla de polímeros se denotaría como A/B/A'/B'/A". A menos que se indique lo contrario, es indiferente el orden de izquierda a derecha o de derecha a izquierda de las capas, ni el orden de los símbolos primos. Por ejemplo, una película A/B es equivalente a una película B/A, y una película A/A'/B/A" es equivalente a una película A/B/A'/A", para los fines descritos en el presente documento.

El espesor relativo de cada capa de película se denota de manera similar, denotando el espesor de cada capa en relación a un espesor de película total de 100 (sin dimensiones) indicado numéricamente y separado por barras; por ejemplo, el espesor relativo de una película A/B/A' que tiene capas A y A' de 10 µm cada una y una capa B de 30 µm se denota como 20/60/20. Películas convencionales a modo de ejemplo pueden ser como se explica y describe en, por ejemplo, los documentos de patente de Estados Unidos números 6.423.420; 6.255.426; 6.265.055; 6.093.480; 6.083.611; 5.922.441; 5.907.943; 5.907.942; 5.902.684; 5.814.399; 5.752.362; 5.749.202; 7.235.607; 7.601.409; RE 38.658; RE 38.429; La Publicación de Patente de Estados Unidos N° 2007/0260016; y el documento de patente internacional WO N° WO2005/065945.

Para las diversas películas descritas en este documento, la capa "A" puede estar formada de cualquier material conocido en la técnica para uso en películas multicapa o en productos recubiertos con película. Así, por ejemplo, la capa A puede estar formada de un polietileno (homopolímero o copolímero), y el polietileno puede ser, por ejemplo, un VLDPE, LDPE, LDPE, MDPE, HDPE, así como otros polietilenos conocidos en la técnica. En otro ejemplo, la capa A puede estar formada de un polietileno (homopolímero o copolímero), un polímero no de polietileno, por ejemplo un polipropileno, o una mezcla de un polímero de polietileno y no de polietileno.

Polímeros adicionales ilustrativos (no de polietileno) que se pueden usar como o en la capa A pueden incluir, pero no están limitados a, otras poliolefinas, poliamidas, poliésteres, policarbonatos, polisulfonas, poliacetales, polilactonas, resinas de acrilonitrilo-butadieno-estireno, óxido de polifenileno, sulfuro de polifenileno, resinas de estireno-acrilonitrilo, anhídrido maleico de estireno, poliimidas, policetonas aromáticas, o mezclas de dos o más de los anteriores. Las poliolefinas adecuadas pueden incluir, pero no se limitan a, polímeros que comprenden una o más olefinas C₂ a C₄₀ lineales, ramificadas o cíclicas, preferiblemente polímeros que comprenden propileno copolimerizado con una o más olefinas C₃ a C₄₀, preferiblemente una alfa-olefina C₃ a C₂₀, más preferiblemente alfa-olefinas C₃ a C₁₀.

En las estructuras multicapa, una o más capas A también pueden ser una capa de unión que promueve la adhesión, tales como copolímeros de etileno-ácido acrílico PRIMACOR™ disponible de Dow Chemical Co. y/o copolímeros de etileno-acetato de vinilo. Otros materiales para capas A pueden ser, por ejemplo, papel de aluminio, nilón, copolímeros de etileno-alcohol vinílico, cloruro de polivinilideno, tereftalato de polietileno, polipropileno orientado,

ES 2 621 408 T3

copolímeros de etileno-acetato de vinilo, copolímeros de etileno-ácido acrílico, copolímeros de etileno-ácido metacrílico, polímeros modificados por injerto y papel.

Una o más capas A se pueden sustituir con una capa de un sustrato, tal como vidrio, plástico, papel, metal, etc., o toda la película puede ser revestida o laminada sobre un sustrato. Por lo tanto, aunque la explicación en este documento se ha centrado en películas multicapa, las películas que tienen una mezcla que comprende LLDPE y LDPE también se pueden utilizar como recubrimientos; por ejemplo, películas (monocapa y multicapa) se puede revestir sobre un sustrato tal como papel, metal, vidrio, plástico y otros materiales capaces de aceptar un recubrimiento.

5

20

55

La capa "B" puede estar formada de la mezcla de polímeros que comprende el primer polímero y el segundo polímero, y puede ser cualquiera de dichas mezclas descritas en este documento. En un ejemplo, la capa B puede estar formada de la mezcla de polímeros que comprende de 0,1% en peso a 99,9% en peso de LLDPE y de 99,9% en peso a 0,1% en peso de LDPE. La capa "A" puede estar formada de un polímero o una mezcla de uno o más polímeros que pueden incluir polietileno de muy baja densidad, polietileno de media densidad, polietileno diferenciado, o cualquier combinación de los mismos. En una película multicapa la capa "A" puede estar formada de LLDPE y la capa "B" puede estar formada de la mezcla de polímeros que comprende LLDPE y LDPE.

- Cualquiera de los polímeros explicados y descritos en este documento, por ejemplo, los LLDPEs, LDPEs, VLDPEs, LDPEs, VLDPEs, LDPEs, MDPEs, HDPEs, y similares, se pueden preparar por medio de cualquier proceso conocido o de una combinación de procesos, incluyendo, pero no limitado a, procesos de solución, suspensión, alta presión, y/o en fase de gas. Procesos adecuados de polimerización en fase gaseosa para producir el LLDPE y/o el LDPE se describen en los documentos de patente de Estados Unidos números 3.709.853; 4.003.712; 4.011.382; 4.302.566;
 4.543.399; 4.588.790; 4.882.400; 5.028.670; 5.352.749; 5.405.922; 5.541.270; 5.627.242; 5.665.818; 5.677.375; 6.255.426; documentos de patente europea números EP0802202; EP0794200; EP0649992; EP0634421; y en el documento de patente belga número 839.380. Ejemplos de procesos de polimerización en solución o en suspensión se describen en los documentos de patente de Estados Unidos números 4.271.060; 4.613.484; 5.001.205; 5.236.998; y 5.589.555.
- Cualquier catalizador o combinación de catalizadores adecuados para la producción de polietilenos y otros polímeros se pueden utilizar en cualquiera de uno o más de los procedimientos de polimerización para producir el LLDPE, el LDPE, la mezcla de polímeros, y/o otros polímeros que se pueden utilizar conjuntamente con la mezcla de polímeros. Catalizadores ilustrativos pueden incluir, pero no se limitan a, los catalizadores de Ziegler-Natta, catalizadores a base de cromo, catalizadores de metaloceno y otros catalizadores de lugar único, incluyendo catalizadores que contienen el Grupo 15, catalizadores bimetálicos, y catalizadores mixtos. El sistema catalítico o catalizador puede incluir también AICl₃, cobalto, hierro, paladio, cromo/óxido de cromo o catalizadores "Phillips". Cualquier catalizador puede ser utilizado solo o en combinación con cualquier otro catalizador.

Los metalocenos se describen generalmente a fondo en, por ejemplo, 1 & 2 Metallocene-Based Polyolefins (John Scheirs & W. Kaminsky, editores, John Wiley & Sons, Ltd. 2000); G. G. Hlatky en 181 Coordination Chem. Rev. 243-296 (1999) y, en particular, para su uso en la síntesis de polietileno, en 1 Metallocene-Based Polyolefins 261-377 (2000). Otros compuestos de catalizador de metaloceno adecuados pueden incluir, pero no se limitan a, los metalocenos descritos en los documentos de patente de Estados Unidos números 7.179.876; 7.169.864; 7.157.531; 7.129.302; 6.995.109; 6.958.306; 6.884.748; 6.689.847; 5.026.798; 5.703.187; 5.747.406; 6.069.213; 7.244.795; 7.579.415; Publicación de Solicitud de Patente de Estados Unidos número 2007/0055028; y documentos de patente internacional WO 97/22635; WO 00/699/22; WO 01/30860; WO 01/30861; WO 02/46246; WO 02/50088; WO 04/022230; WO 04/026921; y WO 06/019494.

El "catalizador que contiene el Grupo 15" puede incluir complejos metálicos del Grupo 3 al Grupo 12, en donde el metal se coordina a 2 a 8, el resto de coordinación o restos incluye al menos dos átomos del Grupo 15, y hasta cuatro átomos del Grupo 15. Por ejemplo, el componente de catalizador que contiene el Grupo 15 puede ser un complejo de un metal del Grupo 4 y de uno a cuatro ligandos de tal manera que el metal del Grupo 4 está al menos coordinado 2, el resto de coordinación o restos incluye al menos dos nitrógenos. Compuestos representativos que contienen el Grupo 15 se describen en el documento de patente internacional número WO 99/01460; documentos de patente europea números EP 0893454A1; EP 0894005A1; documentos de patente de Estados Unidos números 5.318.935; 5.889.128; 6.333.389; y 6.271.325.

Compuestos ilustrativos catalizadores de Ziegler-Natta se describen en Ziegler Catalysts 363-386 (G. Fink, R. Mulhaupt y HH Brintzinger, editores, Springer-Verlag 1995); documentos de patente Europea números EP 0103120; EP 1102503; EP 0231102; EP 0703246; documentos de patente de Estados Unidos números RE 33.683; 4.115.639; 4.077.904; 4.302.565; 4.302.566; 4.482.687; 4.564.605; 4.721.763; 4.879.359; 4.960.741; 5.518.973; 5.525.678; 5.288.933; 5.290.745; 5.093.415; y 6.562.905; y Solicitud de Patente de Estados Unidos N°. 2008/0194780. Ejemplos de tales catalizadores incluyen los que comprenden óxidos, alcóxidos y haluros de metales de transición del Grupo 4, 5 o 6, o compuestos de óxido, alcóxido y haluro de titanio, circonio o vanadio; opcionalmente en combinación con un compuesto de magnesio, donantes de electrones internos y/o externos (alcoholes, éteres, siloxanos, etc.), alquilos y haluros de alquilo de aluminio o de boro y soportes de óxidos inorgánicos.

- Catalizadores de cromo adecuados pueden incluir cromatos di-sustituidos, tales como CrO₂(OR)₂; donde R es trifenilsilano o un alquilo polialicíclico terciario. El sistema de catalizador de cromo puede incluir además CrO₃, cromoceno, cromato de sililo, cloruro de cromilo (CrO₂Cl₂), cromo-2-etil-hexanoato, acetilacetonato de cromo (Cr(AcAc)₃), y similares. Otros ejemplos no limitantes de catalizadores de cromo pueden ser como se explica y describe en el documento de patente de Estados Unidos número 6.989.344.
- El catalizador mixto puede ser una composición de catalizador bimetálico o una composición de catalizador múltiple. Tal como se utilizan en este documento, los términos "composición de catalizador bimetálico" y "catalizador bimetálico" incluyen cualquier composición, mezcla, o sistema que incluye dos o más componentes de catalizador diferentes, que tienen cada uno un grupo metálico diferente. Los términos "composición de catalizador múltiple" y "catalizador múltiple" incluyen cualquier composición, mezcla, o sistema que incluye dos o más componentes de catalizador diferentes independientemente de los metales. Por lo tanto, los términos "composición de catalizador bimetálico", "catalizador bimetálico", "composición de catalizador múltiple", y "catalizador múltiple" serán colectivamente referidos en este documento como un "catalizador mixto" al menos que se indique específicamente lo contrario. En un ejemplo, el catalizador mixto incluye al menos un componente catalizador de metaloceno y al menos un componente no metaloceno.
- En algunas formas de realización, se puede utilizar un activador con el compuesto de catalizador. Tal como se utiliza en este documento, el término "activador" se refiere a cualquier compuesto o combinación de compuestos, con soporte o sin él, que puede activar un compuesto o componente catalizador, tal como mediante la creación de una especie catiónica del componente catalizador. Activadores ilustrativos incluyen, pero no se limitan al, aluminoxano (por ejemplo, metilaluminoxano "MAO"), aluminoxano modificado (por ejemplo, metilaluminoxano modificado "MMAO" y/o tetraisobutildialuminoxano "TIBAO"), y también se pueden usar compuestos de alquilaluminio, activadores ionizantes (neutros o iónicos) tales como tri (n-butil)amonio tetraquis(pentafluorofenil)boro, y combinaciones de los mismos.
- Las composiciones de catalizador pueden incluir un material de soporte o portador. Tal como se usa en este documento, los términos "soporte" y "portador" se utilizan indistintamente y son cualquier material de soporte, que 35 incluye un material de soporte poroso, por ejemplo, talco, óxidos inorgánicos y cloruros inorgánicos. El(los) componente(s) de catalizador(es) y/o el(los) activador(es) pueden ser depositados sobre, puestos en contacto con, vaporizados con, unidos a, o incorporados dentro de, adsorbidos o absorbidos en, o sobre, uno o más soportes o portadores. Otros materiales de soporte pueden incluir materiales resinosos de soporte tales como poliestireno, soportes orgánicos funcionalizados o reticulados, tales como poliolefinas de poliestireno divinilbenceno o compuestos poliméricos, zeolitas, arcillas o cualquier otro material de soporte orgánico o inorgánico y similares, o 40 mezclas de los mismos. Soportes de catalizadores adecuados pueden ser como se explica y se describe en, por ejemplo, Hlatky, Chem. Rev. (2000), 100, 1347 1376 y Fink et al, Chem. Rev. (2000), 100, 1377 1390; documentos de patente de Estados Unidos números: 4.701.432, 4.808.561; 4.912.075; 4.925.821; 4.937.217; 5.008.228; 5.238.892; 5.240.894; 5.332.706; 5.346.925; 5.422.325; 5.466.649; 5.466.766; 5.468.702; 5.529.965; 5.554.704; 5.629.253; 5.639.835; 5.625.015; 5.643.847; 5.665.665; 5.698.487; 5.714.424; 5.723.400; 5.723.402; 5.731.261; 45 5.759.940; 5.767.032; 5.770.664; y 5.972.510; y las Publicaciones PCT de patente internacional números WO 95/32995; WO 95/14044; WO 96/06187; WO 97/02297; WO 99/47598; WO 99/48605; y WO 99/50311.

Propiedades de la película

60

Las películas monocapa y multicapa estirables que incluyen la mezcla de polímeros que comprende el LLDPE y el LDPE pueden estar libres de rayas de tigre cuando se estiran. Por ejemplo, las películas estirables que incluyen la mezcla de polímeros que comprenden LLDPE y LDPE pueden estar libres de rayas de tigre desde un 0% de estiramiento hasta más de 50% de estiramiento, más de 100% de estiramiento, más de 250% de estiramiento o más de 275% de estiramiento. En otras palabras, una película estirable que incluye la mezcla de polímeros puede ser estirada desde un estado inicial o "tal como se produce" hasta que se rompe la película sin mostrar las rayas de tigre.

Las películas estirables pueden ser de monocapa o multicapa, con una o más capas que comprende la mezcla de polímeros. Las películas estirables pueden ser co-extruidas y pueden incluir una capa que comprende la mezcla de polímeros explicada y descrita en este documento, junto con una o más capas de LLDPE tradicional catalizado por Ziegler-Natta o metaloceno, que puede incluir, opcionalmente, un comonómero, tal como 1-hexeno, 1-buteno, y/o 1-octeno, por ejemplo.

Las películas estirables pueden tener un estiramiento final medido en Highlight mayor que o igual a 220%, 230%, 240%, 250%, 260%, 270%, 280%, 290%, o 300%. Las películas estirables adherentes pueden tener una fuerza de estiramiento final medido en Highlight mayor que o igual a 267 N (60 libras), 311 N (70 libras), 334 N (75 libras), 356 N (80 libras), 378 N (85 libras), o 400 N (90 libras).

El estiramiento final medido en Highlight, expresado como un porcentaje, y la fuerza de estiramiento final medida en Highlight, reportada en Newtons (N) y fuerza en libras (libras), se midieron mediante un probador de Highlight Stretch usando los ajustes de la máquina recomendados por Highlight y las prácticas normales de la industria. La aparición de rayas de tigre fue visualmente observada y registrada durante la prueba de estiramiento final. Los resultados se presentan como el promedio de tres pruebas a menos que se indique lo contrario. El espesor nominal antes del estiramiento para todas las películas explicadas en este documento fue de 20,3 µm (0,80 mil.).

Las películas estirables adherentes pueden tener un valor de adherencia inicial o primera (paralelo) a 0% de 140 gramos-fuerza por pulgada (25,4 mm) de ancho, 150 gramos-fuerza por pulgada (25,4 mm) de ancho, 160 gramos-fuerza por pulgada (25,4 mm) de ancho, 180 gramos-fuerza por pulgada (25,4 mm) de ancho, 180 gramos-fuerza por pulgada (25,4 mm) de ancho, 200 gramos-fuerza por pulgada (25,4 mm) de ancho, 200 gramos-fuerza por pulgada (25,4 mm) de ancho, 220 gramos-fuerza por pulgada (25,4 mm) de ancho, 230 gramos-fuerza por pulgada (25,4 mm) de ancho, 240 gramos-fuerza por pulgada (25,4 mm) de ancho, o 250 gramos-fuerza por pulgada (25,4 mm) de ancho. La adherencia de las películas estirables adherentes se puede medir según la norma ASTM D 5458 de prueba modificada según el siguiente procedimiento. Para la norma ASTM D 5448, la velocidad de la prueba se fija en 5 pulgadas/minuto y sólo la tira de prueba de la parte superior se estira hasta el tramo de porcentaje deseado. El ensayo modificado utilizado para los valores proporcionados en este documento utiliza una velocidad de prueba de 3,94 pulgadas/minuto y tanto la tira de prueba superior como la tira de prueba inferior (plataforma) se estiran hasta el tramo de porcentaje deseado.

Las películas estirables adherentes que incluyen la mezcla de polímeros que comprende el LLDPE y el LDPE se pueden describir como que tienen un valor de adherencia inicial o primera a 0% de estiramiento y un segundo valor de adherencia al 200% de estiramiento puede ser mayor de 45% del primer valor de adherencia. En otro ejemplo, el segundo valor de adherencia al 200% de estiramiento puede variar del 40% al 60% del primer valor de adherencia, del 40% al 55% del primer valor de adherencia, del 44% al 53% del primer valor de adherencia, o del 42% al 58% del primer valor de adherencia. En otro ejemplo, el segundo valor de adherencia al 200% de estiramiento puede ser mayor del 44%, 45%, 46%, 47%, 48%, 49%, 50%, 51%, o 52% del primer valor de adherencia. Por ejemplo, una película estirable adherente que tiene un primer valor de adherencia al 0% de estiramiento de 150 gramos-fuerza por pulgada de ancho puede tener un segundo valor de adherencia al 200% de estiramiento mayor de 67,5 gramos-fuerza por pulgada (25,4 mm) de ancho.

La mezcla de polímeros explicada y descrita en este documento también puede ser adecuada para su uso en películas estirables de envoltura manual. Las películas estirables de envoltura manual requieren una combinación de excelente tenacidad de la película, especialmente a la punción, resistencia al desgarro MD, resistencia al impacto por dardo, y una película rígida, es decir, difícil de estirar. La rigidez de la película minimiza el estiramiento necesario para proporcionar una adecuada fuerza de sujeción de la carga a una carga envuelta y para prevenir un mayor estiramiento de la película. La tenacidad de la película puede ser necesaria debido a que las cargas de las películas de envoltura manual (estando envueltas) suelen ser más irregulares y con frecuencia contienen mayores requerimientos de punción que las cargas típicas de estiramiento por máquina. Las películas de envoltura manual pueden exhibir una última fuerza de estiramiento de Highlight mayor de o igual a 267 N (60 libras), 311 N (70 libras), 334 N (75 libras), 356 N (80 libras), 378 N (85 libras), 400 N (90 libras), 445 N (100 libras), o 556 N (125 libras).

Ejemplos

15

20

25

30

35

40

50

Para proporcionar una mejor comprensión de la discusión anterior, se proporcionan los siguientes ejemplos no limitativos. Aunque los ejemplos están dirigidos a realizaciones específicas, no deben ser vistos como limitantes de la invención en ningún aspecto específico. Todas las partes, proporciones y porcentajes son en peso a menos que se indique lo contrario.

Se utilizó un primer polietileno (1st PE) para preparar una película multicapa de ejemplo comparativo (Ej. C1). Dos películas multicapa adicionales (Ej. 1 y Ej. 2) también fueron preparadas e incluidas en al menos una capa formada a partir de una mezcla de polímeros que comprendía el primer polietileno y un segundo polietileno (2nd PE). La Tabla 1 enumera algunas propiedades físicas para el primer polietileno (1st PE) y el segundo polietileno (2nd PE).

Tabla 1					
	1 st PE	2 nd PE			
Comonómero	1-Hexeno	1-Hexeno			
Catalizador	Ziegler-Nata	Metaloceno			
Presencia de LCB	No	Si			
Densidad (g/cm ³)	0,919	0,920			
Indice de fluidez (I ₂)	2,47	0,54			
FI (I ₂₁)	67,9	20,1			
MIR(I ₂₁ /I ₂)	27,5	37,2			
Mn	23.312	30.689			
Mw	96.041	107.599			
Mz	260.035	217.790			
Mw/Mn	4,12	3,51			
Mz/Mw	2,71	2,02			
SCB (per 1.000 C)	19,9	12,7			

Las películas fundidas fueron extruidas en una línea Black Clawson (30:1 L:D) de 3,5" (88,9 mm) equipada con una boquilla de ranura de 42" (1067 mm). La velocidad de la línea se estableció en 750 pies/minuto (229 m/minuto) y la producción total se ajustó (típicamente de 575 a 590 libras/hora [2560 – 2620 N] para lograr una película que tenía un espesor nominal de 0,8 mil. (20,3 micrones). Se utilizó un perfil de temperatura "joroba" estándar donde "BZ" es la zona del barril: BZ1 = 176,7° C (350° F), BZ2 = 232,2° C (450° F), BZ3 = 273,9° C (525° F), BZ4 = 282,2° C (540° F), BZ5 = 276,7° C (530° F), BZ6 = 276,7° C (530° F), y boquilla = 287,8° C (550° F). El borde de la película fue recortado para dar un rollo de 20" para la prueba. Las tres películas multicapa, a saber, Ej. C1, Ej. 1 y Ej. 2, tenían las estructuras A/A'/A, A/B/A, y B'/B/B', respectivamente. Cada película tenía una relación de espesor de 10/80/10 y un espesor total de 20,3 μ m (0,80 mil.). Las propiedades de las tres películas (Ej.C1, Ej. 1 y Ej. 2) se muestran en la Tabla 2.

5

10

Tabla 2						
	Ej. C1		Ej. 1		Ej. 2	
Estructura de la película y composición	A- 10%	1 st PE	A-10%	1 st PE PE	B′-10%	75% 1 st PE 25% 2 nd PE
	A'-	1 st PE	B-80%	75% 1 st PE	B-80%	75% 1 st PE
	80% A-	1 st PE	A-10%	25% 2 nd PE	B'-10%	25% 2 nd PE 75% 1 st PE
	10%					25% 2 nd PE
Agente de pegajosidad	2% PIB en una capa A		2% PIB en una capa A		2% PIB en una capa B'	
Espesor de la película (µm)	20,8		21,3		20,6	
Extraíbles de hexano (%)	2,18		1,80		1,71	

Tabla 2						
	Ej. C1	Ej. 1	Ej. 2			
Fuerza de estiramiento último (libras)	70	83	94			
Estiramiento último (%)	270	249	221			
Comienzo de las rayas de tigre (%)	70	ninguno	ninguno			
Final de las rayas de tigre (%)	183	ninguno	ninguno			
Fuerza de devanado (libras)	8,84	7,81	6,57			
Adherencia-paralelo @ 0%	145	144	194			
(gramos-fuerza por pulgada (25,4 mm) de ancho)						
Adherencia-paralelo @ 100%	103	98	137			
(gramos-fuerza por pulgada (25,4 mm) de ancho)						
Adherencia-paralelo @ 200%	63	75	92			
(gramos-fuerza por pulgada (25,4 mm) de ancho)						
Adherencia-paralelo @ 250%	56	69	78			
(gramos-fuerza por pulgada (25,4 mm) de ancho)						
Pérdida de adherencia (de 0% a 200%)	-82	-69	-102			
(gramos-fuerza por pulgada (25,4 mm) de ancho)						
Pérdida de adherencia (de 0% a 250%)	-89	-75	-116			
(gramos-fuerza por pulgada (25,4 mm) de ancho)						
1% Módulo secante, MD (MPa)	120	109	106			
1% Módulo secante, TD (MPa)	130	127	128			
Tensión en la carga, MD (MPa)	7,3	7,2	7,0			
Tensión en la carga, TD (MPa)	7,1	6,7	6,5			
Alargamiento en la carga, MD (%)	6,3	6,8	7			
Alargamiento en la carga,	5,6	5,5	5,7			

Tabla 2						
	Ej. C1	Ej. 1	Ej. 2			
TD (%)						
Tensión a la rotura, MD (MPa)	57,6	64,9	64,5			
Tensión a la rotura, TD (MPa)	37,1	38,0	38,3			
Alargamiento a la rotura, MD (%)	445	419	369			
Alargamiento a la rotura, TD (%)	843	846	835			
Rasgado de Elmendorf, MD (g/µm)	8,7	11,6	11,2			
Rasgado de Elmendorf, TD (g/µm)	26,2	36,2	33,0			
Impacto por dardo (g/µm)	3,3	3,5	4,3			
Niebla (%)	1,6	1,4	1,6			
Resistencia a la punción Highlight @100% (libras) [N]	3,11 [13,8]	2,69 [12,0]	2,52 [11,2]			
Resistencia a la punción Highlight @150% (libras) [N]	3,22 [14,3]	2,39 [10,6]	2,16 [9,61]			
Resistencia a la punción Highlight @200% (libras) [N]	0,98 [4,36]	1,38 [6,14]	1,17 [5,20]			

La película del Ej. C1 fue formada de sólo el primer polietileno (1st PE) y tuvo un inicio de rayas de tigre en el 70% de estiramiento, que terminó a aproximadamente 183% de estiramiento. Sorprendente e inesperadamente, las rayas de tigre no se observaron en el ejemplo 1 y el ejemplo 2 en los que la mezcla de polímeros que contenía el primer polietileno (1st PE) y el segundo polietileno (2nd PE) se utilizó en al menos una capa. La película del ejemplo 1 utilizó la mezcla de polímeros sólo en la capa interna o capa del núcleo, mientras que la película del ejemplo 2 utilizó la mezcla de polímeros en las tres capas.

5

10

15

20

25

Además, tanto el ejemplo 1 como el ejemplo 2 sorprendente e inesperadamente exhibieron una mayor adherencia después del estiramiento a 200%, en comparación con el ejemplo comparativo C1. Más particularmente, el ejemplo comparativo C1 tuvo una adherencia inicial (paralela) a estiramiento cero (0%) de 145 gramos-fuerza por pulgada de ancho (25,4 mm) y sólo 63 gramos-fuerza por pulgada de ancho (25,4 mm) a estiramiento de 200%, una pérdida de 82 gramos-fuerza por pulgada (25,4 mm) de ancho. El ejemplo 1, sin embargo, tuvo una adherencia inicial (paralela) a estiramiento cero (0%) de 144 gramos-fuerza por pulgada (25,4 mm) de ancho y 75 gramos-fuerza por pulgada (25,4 mm) de ancho a estiramiento del 200%, una pérdida de sólo 69 gramos-fuerza por pulgada (25,4 mm) de ancho, que fue de 29 gramos-fuerza por pulgada (25,4 mm) de ancho mayor que la del ejemplo comparativo C1. Además, el ejemplo 2 tuvo una adherencia (en paralelo) en el estiramiento a 200% de 92 gramos-fuerza por pulgada (25,4 mm) de ancho, que fue aproximadamente de 29 gramos-fuerza por pulgada (25,4 mm) de ancho mayor que la del ejemplo comparativo C1. Tanto el ejemplo 1 como el ejemplo 2 tuvieron valores de adherencia a 200% de estiramiento que fueron mayores que el 45% de los valores iniciales de adherencia de la película a estiramiento cero (0%), mientras que el ejemplo comparativo C1 tuvo un valor de adherencia a 200% de estiramiento que fue inferior al 45% del valor inicial de adherencia de la película a estiramiento cero (0%).

El ejemplo comparativo Ej. C2, y los ejemplos comparativos Ej. C3, Ej. C4, Ej. C5 y Ej. C6 también se prepararon como películas de tres capas que tenían la estructura A/A'/A, donde todas las tres capas tenían la misma composición una de otra. Las películas todas tenían una proporción de espesor de 10/80/10 y un espesor total de 20,3 µm (0,80 mil.). Para el Ej. C2 el polietileno utilizado fue un copolímero de etileno/hexeno Ziegler Natta LLDPE. Para el Ej. C3 el polietileno utilizado fue un copolímero de etileno/hexeno Ziegler Natta LLDPE. Para el Ej. C4, el polietileno utilizado fue un copolímero de etileno/octeno Ziegler Natta LLDPE. Para el Ej. C5 el polietileno utilizado

fue un copolímero de etileno/hexeno de metaloceno LLDPE. Para el Ej. C6 el polietileno utilizado fue una mezcla 70/30 del polímero de polietileno utilizado en el Ej. C5 y otro copolímero de etileno/hexeno de metaloceno LLDPE. La Tabla 3 muestra algunas propiedades de los polietilenos utilizados en el Ej. C2 y los Ej. C3-C6.

		Tabla 3			
	Ej. C2	Ej. C3	Ej. C4	Ej. C5	Ej. C6
Comonómero	1-Hexeno	1-Hexeno	1-Octeno	1-Hexeno	1-Hexeno
Catalizador	Ziegler-Natta	Ziegler-Natta	Ziegler-Natta	Metaloceno	Metaloceno
Presencia de LCB	No	No	No	No	No
Densidad (g/cm³)	0,9186	0,9191	0,9170	0,9195	0,9279
Índice de fluidez (I ₂)	3,31	2,23	2,35	3,42	3,60
FI (I ₂₁)	93	62,9	61,2	57,1	58,5
$MIR(I_{21}/I_2)$	28,0	28,2	26,0	16,7	16,3
Mn	20.888	23.532	26.184	33.378	29.631
Mw	87.306	97.855	93.820	81.565	80.988
Mz	239.794	265.269	239.322	142.003	144.576
Mw/Mn	4,18	4,16	3,58	2,44	2,73
Mz/Mw	2,75	2,71	2,55	1,74	1,79
SCB (per 1.000 C)	21,0	20,0	15,2	14,4	9,3

Las propiedades para las cinco películas (Ej. C2 a C6) se muestran en la tabla 4. Las películas se prepararon en una línea de Black Clawson, similar al Ej. C1, Ej. 1 y Ej. 2 explicados anteriormente.

Tabla 4					
	Ej. C2	Ej. C3	Ej. C4	Ej. C5	Ej. C6
Agente de pegajosidad	2% PIB				
	en una capa A				
Espesor de la película (µm)	20,8	21,3	20,6	21,1	21,1
Extraibles de hexano (%)	3,37	2,78	1,07	0,50	0,48
Fuerza de estiramiento último (libras)	67	75	74	68	69
Estiramiento último (%)	284	249	249	255	310
Comienzo de las rayas de tigre (%)	64	ninguno	ninguno	62	81
Final de las rayas de tigre (%)	209	ninguno	ninguno	222	260
Fuerza de devanado (libras)	9,5	9,0	5,2	4,7	4,4
Adherencia-paralelo @ 0% (gramos-fuerza por pulgada (25,4 mm) de ancho)	163	153	91	112	106
Adherencia-paralela @ 100% (gramos-fuerza por pulgada (25,4 mm) de ancho)	108	108	82	91	75

	Tabla 4				
	Ej. C2	Ej. C3	Ej. C4	Ej. C5	Ej. C6
Adherencia-paralela @ 200% (gramos-fuerza por pulgada (25,4 mm) de ancho)	81	81	74	66	54
Adherencia-paralela @ 250% (gramos-fuerza por pulgada (25,4 mm) de ancho)	69	60	60	63	61
Pérdida de adherencia (de 0% a 200%) (gramos-fuerza por pulgada (25,4 mm) de ancho)	-82	-72	-17	-46	-52
Pérdida de adherencia (de 0% a 250%) (gramos-fuerza por pulgada (25,4 mm) de ancho)	-94	-48	-31	-49	-45
1% Módulo secante, MD (MPa)	109,6	116,4	99,5	102,2	124,3
1% Módulo secante, TD (MPa)	120,7	133,0	109,3	111,7	130,8
Tensión en la carga, MD (MPa)	6,8	7,4	6,4	6,2	7,0
Tensión en la carga, TD (MPa)	6,3	7,0	5,9	5,7	6,8
Alargamiento en la carga, MD(%)	6,4	6,3	7,5	7,7	6,6
Alargamiento en la carga, TD(%)	5,7	5,5	6,1	7,0	6,1
Tensión a la rotura, MD (MPa)	55,1	66,0	59,2	59,0	52,5
Tensión a la rotura, TD (MPa)	34,0	39,4	38,8	43,9	43,9
Alargamiento a la rotura, MD (%)	500	467	409	476	519
Alargamiento a la rotura, TD (%)	859	906	785	677	703
Rasgado de Elmendor, MD (g/μm)	8,9	14,4	14,6	6,8	8,5
Rasgado de Elmendor, TD (g/µm)	29,7	30,4	24,8	16,8	17,7
Resistencia al impacto por dardo (g/µm)	3,0	2,7	6,2	6,7	5,2
Niebla (%)	1,9	1,9	0,7	2,0	2,1

El Ej. C3 es un polietileno hecho utilizando el mismo catalizador y en condiciones similares a las del polietileno del Ej. C2. Las condiciones de polimerización se modificaron de tal manera que el índice de fluidez (I₂) para el Ej. C3 se redujo de 3,31 g/10 minutos a 2,23 g/10 minutos. La reducción del índice de fluidez (I₂) sorprendente e inesperadamente eliminó las rayas de tigre en el Ej. C3. Sin desear estar limitado por la teoría, se cree que la reducción del índice de fluidez (I₂) del Ej. C2 elimina las rayas de tigre debido a la promoción del endurecimiento por deformación que reduce al mínimo la tendencia de deformación localizada. Según esto, la modificación de las condiciones de polimerización de un polietileno particular tal que el índice de fluidez se reduzca puede producir un polietileno adecuado para uso en películas estirables o películas adherentes estirables que no presentan ninguna raya de tigre durante el estiramiento.

10

15

El Ej. C4 se preparó a partir de un polietileno producido usando un catalizador de Ziegler-Natta diferente de los polietilenos en el Ej. C1, Ej. C2 y Ej. C3. El índice de fluidez (I₂) para el Ej. C4 fue de 2,35 g/10 minutos. Algunas propiedades deseables para los polietilenos utilizados para hacer películas de estiramiento que no muestran rayas de tigre se puede derivar de los datos proporcionados a partir del Ej. C1, Ej. C2, Ej. C3 y Ej. C4. Para un solo LLDPE, es decir, no una mezcla de dos o más polietilenos, una propiedad deseable parece ser un índice de fluidez de menos de aproximadamente 2,45 que puede tender a producir películas que no muestran rayas de tigre cuando se estiran. Los polietilenos en el Ej. C1 y Ej. C2 tienen un índice de fluidez mayor de 2,45 y los polietilenos en el Ej. C3 y Ej. C4 tiene un índice de fluidez inferior a 2,45. Por lo tanto, en lugar de preparar películas a partir de una

mezcla de polímeros que comprende el primer polietileno y el segundo polietileno como se ha discutido y descrito en el presente documento, se puede modificar las condiciones de polimerización para un solo polietileno, es decir, no una mezcla de dos o más polietilenos, de tal manera que el índice de fluidez se reduzca. Como se muestra en el Ej. C3 y el Ej. C4, las películas preparadas a partir de polietileno que tiene un índice de fluidez reducido pueden estar libre de rayas de tigre cuando se estiran.

También vale la pena señalar que el Ej. C5 y el Ej. C6, contrariamente a la técnica anterior, exhiben una adherencia inicial más alta que el Ej. C4, mientras que tienen una menor cantidad de extraíbles en hexano. La tendencia esperada en la adherencia es que la adherencia disminuirá a medida que se reduce la cantidad de extraíbles en hexano. En contraste directo con la técnica anterior, sin embargo, la adherencia inicial del Ej. C5 y el Ej. C6 fueron superiores al Ej. C4, que tenía significativamente mayor contenido de extraíbles en hexano (112 y 106 gramosfuerza por pulgada de ancho, respectivamente, en comparación con 91 gramos-fuerza por pulgada de ancho). Sin desear estar limitado por la teoría, se cree que el Ej. C5 y Ej. C6 tenían una superficie de película mucho más lisa que el Ej. C4 según lo sugerido por fotos de AFM (microscopía de fuerza atómica). La superficie lisa de las películas del Ej. C5 y el Ej. C6 fue debida a una morfología única de esta familia de productos específica.

La ramificación de cadena corta (SCB) se puede determinar por ¹HRMN (resonancia magnética nuclear protónica) con los datos recogidos a 500 MHz. Los espectros se pueden referenciar mediante el establecimiento de la señal de la cadena principal del polímero a 1,347 ppm. El contenido de grupos metilo en copolímeros de 1-olefina de etileno se puede calcular a partir del espectro de ¹HRMN utilizando la siguiente fórmula: grupos metilo/1.000 átomos de carbono = (I_{CH3}*0,33*1000)(I_{0,5-2,1ppm}*0,5), donde I_{CH3} es el área de la señal de metilo normalizada en la región entre 0,88 y 1,05 ppm y I_{0,5-2,1} ppm es el área entre 0,50 y 2,10 ppm. El número de grupos metilo se corresponde con el número de ramificaciones de cadena corta en el polietileno suponiendo que las ramificaciones de cadena corta contienen 1 grupo metilo (-CH₃) y que todos los grupos metilo son el resultado de la ramificación de cadena corta.

El 1% módulo secante (ambos MD y TD) se determinó según la norma ASTM D882-97. El calibre de la película se midió según la norma ASTM D5947-96 Método C, excepto que la calibración del micrómetro se realizó anualmente con un bloque calibrador disponible en el mercado (Starret Webber 9, JCV1 y 2).

Los valores de la fuerza de tensión (tensión en la carga, tensión a la rotura, Alargamiento en la carga y Alargamiento a la rotura) se midieron (dirección de la máquina ("MD") y dirección transversal ("TD")) según la norma ASTM D882-97. El calibre de la película se midió usando la norma ASTM D5947-96 Método C, excepto que la calibración del micrómetro se realizó anualmente con un bloque calibrador disponible en el mercado (Starret Webber 9, JCV1 y 2).

30 El desgarro de Elmendorf se determinó según la norma ASTM D1922-94a. El calibre de la película se midió según la norma ASTM D374-94 Método C, excepto que la calibración del micrómetro se realizó anualmente con un bloque calibrador disponible en el mercado (Starret Webber 9, JCV1 y 2).

La resistencia al impacto por dardo, en gramos por micrómetro ($g/\mu m$), se midió como se especifica en la norma ASTM D-1709, método A.

La niebla (%) se determinó según la norma ASTM D1003-97 usando el procedimiento corto alternativo de niebla.

La fuerza de punción Highlight, reportada en libras (lb), se midió mediante un probador de estiramiento Highlight utilizando un medio compatible con las configuraciones de la máquina Highlight recomendada. Los resultados se presentan como la media de dos pruebas a menos que se indique lo contrario.

Calibración: el espesor de la película se midió según la norma ASTM D374-94 Método C, excepto que la calibración del micrómetro se realizó anualmente con un bloque calibrador disponible en el mercado (Starret Webber 9, JCV1 y 2).

La densidad se midió según la norma ASTM D-792.

5

10

25

MI (I₂) se midió según la norma ASTM D-1238-E (a 190° C, 2,16 kg de peso).

FI (I₂₁) se midió según la norma ASTM D-1238-F (a 190° C, 21,6 kg de peso).

Mw, Mn, Mz se midieron usando cromatografía de permeabilidad en gel (GPC), también conocida como cromatografía de exclusión por tamaño (SEC), como se describió anteriormente.

REIVINDICACIONES

1. Una mezcla de polímeros, que comprende:

un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) que tiene una densidad que varía de menos de aproximadamente 0.910 g/cm^3 a un máximo de 0.930 g/cm^3 , un índice de fluidez (I_2) mayor de 1 g/10 minutos, y menor de 20 g/10 minutos, y una relación de índices de fluidez (I_{21}/I_2) de menos de 30; y

un polietileno de baja densidad (LDPE) que tiene una densidad de menos de 0,940 g/cm³, un índice de fluidez (l₂) de 0,01 a 0,8 g/10 minutos, una relación de índice de fluidez (l₂₁/l₂) mayor de 30, y una distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) de menos de 4,5, Mw y Mn se determinan usando cromatografía de permeabilidad de gel, la densidad se determina según la norma ASTM D-792, l₂ se determina usando la norma D-1238E (a 190° C, usando 2,16 kg peso) y l₂₁ se determina según la norma ASTM D-1238F (a 190° C, usando un peso de 21,6 kg)

- 2. La mezcla de polímeros según la reivindicación 1, en donde la relación de índices de fluidez (I_{21}/I_2) del LDPE está en el intervalo de 33 a 150 y la distribución de peso molecular (Mw/Mn) del LDPE está en el intervalo de 3 a 4,2.
- 3. La mezcla de polímeros según las reivindicaciones 1 o 2, en donde el LDPE está presente en una cantidad del 5% en peso a 40% en peso, basado en el peso combinado total del LLDPE y del LDPE.
 - 4. La mezcla de polímeros según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el LLDPE comprende un copolímero derivado del etileno y uno o más comonómeros de α -olefina C_3 a C_{20} , y en donde LDPE comprende un copolímero derivado de etileno y uno o más comonómeros de α -olefina C_3 a C_{20} .
- 5. La mezcla de polímeros según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la densidad del LLDPE varía de 0,915 g/cm³ a 0,925 g/cm³, y en donde la densidad del LDPE varía de 0,915 g/cm³ a 0,925 g/cm³.
 - 6. La mezcla de polímeros según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el LLDPE tiene una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 4,1 a 5,5 y en donde LDPE tiene una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 3 a 4.
 - 7. Una película que comprende la mezcla según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
- 25 8. La película según la reivindicación 7, en donde el LLDPE tiene una densidad en el intervalo de 0,915 g/cm³ a 0,940 g/cm³, un índice de fluidez (I₂) mayor de 1 g/10 minutos y menor de 20 g/10 minutos, y una relación de índices de fluidez (I₂₁/I₂) en el intervalo de 20 a menos de 30.
- La película según la reivindicación 7 o 8, en donde el LDPE tiene una densidad en el intervalo de 0,915 g/cm³ a 0,930 g/cm³, un índice de fluidez (I₂) en el intervalo de 0,01 g/10 minutos a 0,8 g/10 minutos, y una relación de índices de fluidez (I₂₁/I₂) mayor de 30 y hasta 150, y una distribución de peso molecular (Mw/Mn) en el intervalo de 3 a 4,5.
 - 10. La película de la reivindicación 8 o 9, en donde la película es una película estirable adherente, y en donde la película comprende un agente de pegajosidad.
- 11. La película de la reivindicación 10, en donde la película estirable adherente tiene un primer valor de adherencia al 0% de estiramiento de 5,51 gramos-fuerza por mm de ancho (70 gramos-fuerza por ancho de pulgada) o más y un segundo valor de adherencia de 2,76 gramos-fuerza por milímetro de ancho (70 gramos fuerza por pulgada de ancho o más después del estiramiento de 200%, los valores de adherencia se miden según la norma ASTM D5458, usando una velocidad de prueba de 3,94 pulgadas/minuto (100 mm/minuto) tanto con la banda superior de prueba como con la banda de prueba inferior (plataforma) que son estiradas al % de estiramiento deseado.
 - 12. La película de la reivindicación 10, en donde la película estirable adherente tiene un primer valor de adherencia al 0% de estiramiento, y en donde la película estirable adherente tiene un segundo valor de adherencia después del estiramiento de 200% que es mayor del 45% del primer valor de adherencia. Los valores de adherencia se miden según la norma ASTM D5458, usando una velocidad de prueba de 3,94 pulgadas/minuto (100 mm/minuto) tanto con la banda superior de prueba como con la banda de prueba inferior (plataforma) que son estiradas al % de estiramiento deseado.
 - 13. La película de la reivindicación 11, en donde la película estirable adherente se estira a al menos el 200% sin exhibir rayas de tigre, observado visualmente usando una película de espesor pre-estirado nominal de 0,8 milésimas (20,3 micrones).

50

45

5

10