

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 680 596**

51 Int. Cl.:

C08J 5/18 (2006.01)

B32B 27/20 (2006.01)

C08L 23/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.04.2014 PCT/US2014/033411**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.10.2014 WO14168998**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.04.2014 E 14723634 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.05.2018 EP 2984126**

54 Título: **Películas con resistencia mejorada al impacto al dardo**

30 Prioridad:

10.04.2013 US 201313859776

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

10.09.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

BAFNA, AYUSH A.

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 680 596 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Películas con resistencia mejorada al impacto al dardo

5 La presente divulgación se refiere a películas termoplásticas monocapa o multicapa particularmente adecuadas para su uso en aplicaciones donde se requiere resistencia al abuso o específicamente resistencia al impacto al dardo mejorada. Las películas contienen relleno orgánico que mejora la resistencia al impacto al dardo de la película, manteniendo a la vez otras propiedades de película clave. Dicho desempeño puede lograrse mediante la selección del relleno orgánico correcto para las películas.

Antecedentes y compendio de la invención

10 Es deseable que las películas de plástico, particularmente aquellas usadas para almacenar y transportar materiales, sean resistentes al daño por impacto repentino. Las bolsas de basura son un muy buen ejemplo en el que la resistencia al impacto repentino es altamente valiosa. Adicionalmente, las películas delgadas que exhiben requisitos de alta resistencia proporcionan una mejor relación costo-rendimiento para el consumidor. Actualmente, dichas películas son comúnmente producidas a partir de películas de poliolefina, incluidas las películas de polietileno y preferiblemente películas de polietileno de baja densidad lineal (LLDPE).

15 Por muchos años, las poliolefinas de alto rendimiento, tales como polietileno de baja densidad (LDPE), se han encontrado fácilmente disponibles a un bajo costo de fabricación suficiente como para justificar el uso comercial en las bolsas de residuos, incluidas bolsas de basura, bolas para hojas y bolsas para cubos de basura de gran resistencia. El uso de polietileno, más particularmente polietileno de baja densidad, permite la producción de bolsas con un grosor notablemente delgado y flexibilidad, a la vez que mantiene características de alta resistencia, tales como dureza a la punción y resistencia a la tensión final.

20 Más recientemente, se ha usado polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) en lugar de LDPE convencional altamente ramificado en muchas aplicaciones de películas, incluidas bolsas. El LLDPE es ampliamente reconocido por ser más duro y fuerte que el LDPE, contribuyendo así a reducir las fallas de las bolsas, incluidas las punciones y roturas bajo estrés. En particular, se han usado LLDPE fabricados con metaloceno o un único catalizador de sitio para proporcionar una dureza mejorada.

25 Típicamente, la resistencia al impacto al dardo de una película en base a LLDPE con un espesor de película constante aumenta al usar LLDPE con un peso molecular más alto o una distribución del peso molecular (DPM) más estrecha o una densidad más baja. Cada una de estas opciones tiene ciertos problemas. En una salida de extrusor fija, usar un LLDPE con peso molecular más alto o DPM más estrecha aumenta significativamente la presión de extrusión y la carga en el extrusor. Si el fabricante de la película está limitado por la presión del extrusor, usar un LLDPE de peso molecular más alto o DPM más estrecha no es una opción. Al usar un LLDPE con densidad más baja, la rigidez de la película disminuye y, por lo tanto, los consumidores perciben a la película como débil. Es valioso desarrollar una formulación de películas que se pudiera ejecutar en extrusores existentes sin provocar ningún problema de extrusión y sin reducir la rigidez de la película.

30 La presente invención logra esta meta al proporcionar una formulación de película que comprende un polímero y al menos un relleno orgánico, comprendiendo dicho polímero un polímero de polietileno que tiene una densidad menor que $0,970 \text{ g/cm}^3$ y un punto de fusión menor que 137°C y teniendo dicho relleno orgánico elasticidad más baja que la del polietileno. Las películas pueden caracterizarse por tener resistencia al impacto al dardo al menos 10% más alta que la de la película sin el relleno orgánico.

35 El documento WO 93/13168 divulga una mezcla de polímero resistente químico termoformable que comprende: A) de 45 a 70 partes en peso de polímero aromático de monovinilideno modificado al impacto que comprende de 1 a 25 por ciento en peso de una goma y 75 a 99 por ciento en peso de una matriz de polímero aromático de monovinilideno que tiene un peso molecular (Pm) de 50.000 a 400.000, basándose dichos porcentajes en peso en el peso total de dicho polímero vinilaromático modificado al impacto; B) de 15 a 40 partes en peso de un polímero de olefina seleccionado del grupo que consiste en homopolímeros de etileno o propileno y copolímeros de etileno con una o más alfa-olefinas C4-8; y C) de 5 a 25 partes en peso de un polímero compatibilizante adaptado para aumentar la adhesión interfacial entre los componentes A) y B), componentes A) y B) o componentes A), B) y C) existentes en dicha mezcla como fases co-continuas, y siendo la suma de A), B) y C) 100 partes.

Descripción detallada de la invención

40 La presente invención se refiere a cierta formulación de película que tiene propiedades mejoradas. Las películas de acuerdo con esta invención proporcionan una resistencia al impacto al dardo mejorada. Dichas películas son idealmente adecuadas para su uso en aplicaciones de bolsas de residuos o basura, sacos de envíos de gran resistencia, películas de colchones, almacenamiento de alimentos, almacenamiento de alimentos congelados, almacenamiento de fertilizante, ensilado y almacenamiento de grano.

45 Las películas de la presente invención comprenden un copolímero de etileno y al menos un relleno orgánico dispersado en el copolímero de etileno, teniendo dicho copolímero una densidad de menos de $0,970 \text{ g/cm}^3$, tal como se determina

mediante ASTM D792, un punto de fusión menor que 137°C, tal como se determina mediante ASTM D3418-03 y un índice de fusión entre 0,1 g/10 min. y 5,0 g/10 min., tal como se determina mediante ASTM D1238: 1999 a 190°C y 2,16 kg de carga; teniendo dicho relleno orgánico cuando se dispersa en el copolímero de etileno un tamaño de partícula d50 de 0,1 micras a 10 micras y un tamaño de partícula d90 de menos de 5 veces el d50, en donde el relleno orgánico es perlas de acrilato reticuladas y dicha película tiene una resistencia al impacto al dardo más alta y similar resistencia a la rasgadura en DM (dirección de la máquina) y resistencia a la tensión final cuando se compara con una película sin el relleno orgánico.

El polímero para su uso en la presente invención es un copolímero de etileno. Copolímeros de etileno preferidos son derivados de unidades de etileno y al menos un comonomero de alfa-olefina C₃ a C₂₀. Más preferiblemente, el comonomero de alfa-olefina comprende buteno, hexeno, octeno o penteno. En algunas realizaciones de la invención, el copolímero de etileno puede seleccionarse del grupo que consiste en LLDPE, polietileno de muy baja densidad (VLDPE), elastómeros y plastómeros. El copolímero de etileno puede prepararse usando cualquier catalizador conocido en la técnica, incluido el catalizador Zeigler-Natta heterogéneo o catalizadores de metaloceno o de único sitio homogéneos. También se contemplan las mezclas de dos o más copolímeros de etileno diferentes.

El polímero debería tener una densidad, tal como se determina mediante ASTM D792, igual o menor que 0,970 g/cm³. Más preferiblemente, la densidad del copolímero de etileno es igual o menor que 0,945 g/cm³, más preferiblemente igual o menor que 0,930 g/cm³ e incluso más preferiblemente menor o igual a 0,920 g/cm³. Adicionalmente el copolímero de etileno tiene un Índice de fusión (tal como se determina mediante ASTM D1238: 1999 190°C, 2,16 kg) en el rango de 0,1 g/10 min a 5,0 g/10 min. El primer polímero también tiene un punto de fusión (tal como se determina mediante ASTM D3418-03) menor o igual a 137°C, más preferiblemente menor o igual a 128°C.

Ejemplos de polímero adecuado son DOWLEX™ 2020G, 2285G, 2085G, 2045G, 2049G, 2038.68G, ATTANE™ 4201, 4203, 4703 y 4202 (todos comercializados por The Dow Chemical Company de Midland, Michigan), LL1001, LL1002, LL2001, LL3002, LL3003.32 y NTX 095 (comercializados por ExxonMobil Chemical Company de Baytown, Texas). Ejemplos de mLLDPE y mVLDPE adecuados son ELITE™ 5400G, 5100G, 5230G y 5111G (todos comercializados por The Dow Chemical Company de Midland, Michigan), polietilenos de metaloceno EXCEED™ 1012, 1018, 1015, 3512, 3518 y 2018 (comercializados por ExxonMobil Chemical Company de Baytown, Texas). Y ejemplos de plastómeros y elastómeros adecuados son elastómeros de poliolefina termoplástica ENGAGE™ y plastómeros de poliolefina AFFINITY™ (ambos comercializados por The Dow Chemical Company de Midland, Michigan), plastómeros de etileno EXACT™ 5361, 4049, 5371, 8201, 4150, 5181, 3132 (comercializados por ExxonMobil Chemical Company de Baytown, Texas).

La película comprende además uno o más rellenos orgánicos. Los rellenos orgánicos pueden estar presentes de manera que la cantidad total de rellenos en la película completa sea de 0,5 a 20% en peso de la película. En algunas realizaciones, el relleno está presente en la primera capa en una cantidad en el rango de 0,75 %p. a 15%p., preferiblemente de 1,0 %p. a 10 %p., más preferiblemente de 1,5% a 5%, más preferiblemente de 2% a 4% en peso de la película.

De acuerdo con la presente invención el relleno orgánico es perlas de acrilato reticuladas. El tamaño de partícula d50, de las partículas de relleno cuando se dispersan en la matriz de polietileno es de 0,1 µm a 10 µm, preferiblemente de 0,5 µm a 5 µm, más preferiblemente de 0,7 µm a 2,5 µm. El tamaño de partícula d90 de las partículas de relleno cuando se dispersan en la matriz de polietileno será menor que 5 veces su d50. Por ejemplo, si se usa un tipo de partícula con d50 de 2 µm, esta partícula tendría un d90 de menos de 20 µm.

El tamaño de partícula d50 también se conoce como el diámetro medio o el valor medio de la distribución de tamaño de partícula: es el valor del diámetro de partícula al 50% en la distribución acumulativa. Es uno de un tamaño de partícula caracterizado por un parámetro importante. Por ejemplo, si d50=2,0 µm, entonces el 50% de las partículas en la muestra son más pequeñas que 2,0 µm y el 50% más grandes que 2,0 µm. d50 se usa a menudo para representar el tamaño de partícula del grupo de partículas. d90 permite que uno comprenda la cantidad de partículas grandes en la distribución de tamaño de partícula. Por ejemplo, si d90=10,0 µm, entonces el 90% de las partículas en la muestra son más pequeñas que 10,0 µm y el 10% más grandes que 10,0 µm.

La película puede incluir además de manera ventajosa un plastificante. Como es conocido para los expertos en la técnica, los plastificantes se usan típicamente para ablandar las cadenas de polímero, aumentando así la docilidad y flexibilidad del polímero. Adicionalmente, se conoce que los plastificantes se combinan con las regiones amorfas de LLDPE y extienden el grado de enredo de cadena de polímero, aumentando así la elasticidad de la lámina de polímero a temperaturas elevadas. En la invención actual, la elasticidad aumentada puede contribuir a una mejor procesabilidad tras su orientación. Los plastificantes para su uso con la invención actual incluyen polímeros amorfos o semi-cristalinos con un punto de fusión menor que aproximadamente 125°C o aditivos de procesamiento tales como aceite blanco. Ejemplos de plastificantes adecuados son LDPE, VLDPE, copolímeros de etileno acetato de vinilo (EVA), copolímeros de etileno ácido acrílico (EAA), copolímeros de etileno-acrilato de etilo (EEA), plastómeros y elastómeros de propileno, plastómeros y elastómeros de etileno, materiales adhesivos de poliolefina, hidrocarburo y resinas naturales, ceras (incluidas ceras sintéticas, micro-cristalinas y parafínicas), poli-alfa-olefinas, polímeros o copolímeros de etileno de baja temperatura de fusión, copolímeros o terpolímeros de etileno propileno o combinaciones de los mismos. Plastificantes disponibles comercialmente que pueden ser adecuados para su uso como se describe en la presente

incluyen, a modo no taxativo, Plastómero VERSIFY™, Copolímero de bloque de olefina INFUSE™, elastómeros de poliolefina termoplástica ENGAGE™ y plastómeros de poliolefina AFFINITY™ (todos comercializados por The Dow Chemical Company de Midland, Michigan), VISTAMAXX™, EXACT™, ESCORENE™; ULTRA LD- 720.92, OPPERA™; PA-851N, PA-702N y ELEVAST™ (todos comercializados por ExxonMobil Chemical Company de Baytown, Texas) y BE SQUARE™; cera microcristalina (comercializada por Baker Petrolite de Sugarland, Texas).

En algunas realizaciones de la presente invención, los plastificantes pueden estar presentes en la película en una cantidad en el rango de 0%p. a 60%p., preferiblemente en el rango de 2%p. a 20%p.

La película puede comprender además uno o más aditivos tales como pigmentos, colorantes, agentes de deslizamiento, agentes contra la formación de bloques, antioxidantes, agentes antiempañantes, agentes antiestáticos, rellenos, aditivos de barrera de humedad, aditivos de barrera de gases y combinaciones de los mismos, como se describe a continuación en mayor detalle. En algunas realizaciones preferidas, la película incluye un pigmento de color. Dicho pigmento puede agregarse directamente a la película. Para los rellenos orgánicos, el pigmento de color puede dispersarse de manera ventajosa en el relleno y para rellenos inorgánicos, el pigmento de color puede recubrir de manera ventajosa el relleno. El dióxido de titanio y negro de carbón pueden ser pigmentos de color preferidos para ciertas aplicaciones.

Preferiblemente, la cantidad total de aditivos, incluidos rellenos, en la película varía de 0,2%p. a 40,0%p., más preferiblemente de 1,0%p. a 20,0%p.

En algunas realizaciones, la película tiene un espesor en el rango de 5 µm a 500 µm, alternativamente de 10 µm a 100 µm o de 12 µm a 50 µm.

Las películas de la presente invención pueden incluir capas adicionales. Dichas capas pueden proporcionar funcionalidad adicional, pero deben elegirse para que sean compatibles con las otras capas de película y para que no afecten perjudicialmente las propiedades generales de la película. Si hay capas adicionales presentes puede preferirse disponer las capas de manera que la capa con el relleno orgánico no sea una capa de superficie para las aplicaciones donde se necesita una película brillante. Si hay capas adicionales presentes puede preferirse disponer las capas de manera que el relleno orgánico también esté presente en la capa de superficie para las aplicaciones donde se necesita un acabado mate. En algunas realizaciones, puede preferirse que al menos una de las capas comprenda un segundo polímero en donde dicho segundo polímero comprende un copolímero de etileno polar o no polar o un copolímero de propileno, en donde dicho tercer polímero se caracteriza por tener un módulo que es al menos 10% menor que el módulo del primer polímero.

Se prefiere que las películas de la presente invención se formen en el proceso de película soplada o película fundida como se conoce en general en la técnica, aunque pueden usarse otros métodos tales como laminación.

Las películas de la presente invención pueden someterse a un paso de orientación post-aplacado donde la película se estira a una temperatura por debajo del punto de fusión de cualquier polietileno usado en la película. El grado de estiramiento podría ser de 1,1:1 a 3,5:1 en la dirección de la máquina o la dirección transversal o ambas direcciones. El grado de estiramiento es la relación entre el espesor de película original y el espesor de película de la porción estirada de la película. De esta forma, la porción de la película que originalmente fue de 100 micras después de una relación de estiramiento de 3:1 sería de 33 micras. En algunas realizaciones el estiramiento post-aplacado es menor que 3:1, 2,5:1, 2:1 o 1,5:1 en la dirección de la máquina, la dirección transversal o ambas direcciones. En algunas realizaciones preferidas, el estiramiento se realiza solo en una dirección (es decir, orientación monoaxial). En dichos casos, puede preferirse que la orientación sea solo en dirección transversal.

El estiramiento puede llevarse a cabo usando marcos de estiramiento u otros métodos que estiran las películas uniformemente. Alternativamente, las películas pueden estirarse mediante técnicas que estiran la película de manera no uniforme de manera que regiones localizadas de la película permanezcan sin estirarse. Dichas técnicas incluyen estiramiento local, rodillos interdigitales o técnicas de grabado. Debe comprenderse que con dicho estiramiento localizado, el grado de estiramiento mencionado anteriormente para algunas realizaciones (es decir de 1,1 a 3,5 a 1) se refiere al estiramiento en el área que se sometió al estiramiento y no a la película en general.

Las películas resultantes de la presente invención pueden caracterizarse por su resistencia a la tensión superior final, resistencia a la rasgadura e impacto al dardo. La resistencia a la rasgadura se mide por ASTM D-1922. El impacto al dardo se mide por ASTM D-1709. La tensión de película final se mide usando ASTM D-882. Las películas de la presente invención tendrán una resistencia al impacto al dardo significativamente mejorada y propiedades similares de rasgadura en DM y tensión final en comparación con la película sin ningún relleno orgánico.

Aditivos

Los aditivos que pueden estar presentes en una o más capas de las películas de múltiples capas de la presente invención incluyen, a modo no taxativo agentes opacificantes, pigmentos, colorantes, agentes de deslizamiento, antioxidantes, agentes antiempañantes, agentes antiestáticos, agentes contra la formación de bloques, rellenos, aditivos de barrera de humedad, aditivos de barrera de gases y combinaciones de los mismos. Dichos aditivos pueden usarse en cantidades efectivas que varían dependiendo de la propiedad requerida. Los agentes de deslizamiento,

agentes antiestáticos, antioxidantes y agentes antiempañantes son particularmente efectivos cuando se usan en la o las capas externas de las películas de la presente invención.

Los pigmentos y colorantes se agregan típicamente a polímeros para impartir opacidad y, en algunos casos, un color particular a las películas resultantes. Ejemplos de pigmentos o colorantes para su uso con la invención actual son óxido de hierro, negro de carbón, pigmentos de color, aluminio, óxido de titanio (TiO₂), carbonato de calcio (CaCO₃), tereftalato de polibutileno, talco y combinaciones de los mismos. Los pigmentos de color y colorantes incluyen agentes que pueden agregarse al polímero para impartir cualquier tono de color deseado como rosa, azul, verde, amarillo, etc. Los pigmentos y colorantes también pueden contribuir a las calidades ópticas deseables de las películas de la invención actual al impartir color y una apariencia perlada que es atractiva para los consumidores.

Los agentes de deslizamiento pueden incluir amidas de ácido alifático superior, ésteres de ácido alifático superior, ceras, aceites de silicona y jabones de metal. Dichos agentes de deslizamiento pueden usarse en cantidades en el rango de 0,05 %p. a 2 %p. en base al peso total de la capa a la cual se agrega. Un ejemplo de un aditivo de deslizamiento que puede ser útil para la presente invención es erucamida.

Antioxidantes adecuados pueden incluir antioxidantes fenólicos, tales como IRGANOX™ 1076 (comercializado por Ciba-Geigy Company de Suiza), y antioxidantes de fosfito, tales como IRGANOX™ 168 (también comercializado por Ciba Geigy Company de Suiza). Dichos antioxidantes se usan en general en cantidades en el rango de 0,1%p. a 2%p.

Agentes antiestáticos pueden incluir sulfonatos de metal alcalino, polidiorganosiloxanos modificados con poliéter, polialquilfenilsiloxanos y aminas terciarias. Dichos agentes antiestáticos pueden usarse en cantidades en el rango de 0,05%p. a 3%p. en base al peso total de la o las capas.

Agentes contra la formación de bloques útiles en la presente invención pueden incluir materiales de sólidos inorgánicos finamente divididos tales como sílice, sílice pirógena, tierra de diatomeas, carbonato de calcio, silicato de calcio, silicato de aluminio, caolín, talco, bentonita, arcilla y pulpa. Ejemplos de rellenos adecuados y agentes contra la formación de bloques pueden incluir SYLOBLOC™ 44 (comercializado por Grace Davison Products de Colombia, DM) o polisiloxanos, tales como TOSPEARL™ (comercializado por GE Bayer Silicones de Wilton, CT). Dichos rellenos y agentes contra la formación de bloques comprenden una cantidad efectiva de hasta 30000 ppm del peso de la o las capas a los cuales se agregan.

Aditivos de barrera de humedad y gas adecuados pueden incluir cantidades efectivas de resinas de bajo peso molecular, resinas de hidrocarburos, particularmente resinas de petróleo, resinas de estireno, resinas de ciclopentadieno y resinas derivadas de colofonia y terpeno.

Opcionalmente, la película puede estar compuesta de una cera o recubierta con un recubrimiento que contiene una cera para lubricación en cantidades en el rango de 1%p. a 15%p. en base al peso total de la capa superficial. Los recubrimientos que contienen cera también pueden aplicarse a una superficie externa de una película monocapa. Se contempla cualquier cera convencional, tal como, a modo no taxativo, cera Carnauba™ (comercializada por Michelman Corporation de Cincinnati, OH), que es útil en películas termoplásticas.

Las películas preparadas pueden usarse en bolsas de basura, incluidas bolsas de basura de cocina, bolsas de basura de gran resistencia, bolsas para hojas, bolsas para cubos de basura y otras aplicaciones similares.

Ejemplos

Para demostrar la efectividad de los rellenos orgánicos para mejorar la resistencia por dardo de películas y evitar la degradación de la resistencia a la rasgadura en DM y tensión, las películas (ejemplos 1-5) se realizaron en una línea de película soplada equipada con una abertura de troquel de 70 mil, troquel de diámetro de 2,5 pulgadas, salida de 50 lb/hr, altura de línea de enfriamiento de ~25 pulgadas, relación de soplado (BUR) de 2,5 y temperatura de fusión de ~400°F.

El ejemplo 1 es una película soplada monocapa con un espesor de 1,0 mil que contiene 95% de LLDPE (1,0 dg/min de índice de fusión (2,16 kg de carga, 190°C), 0,919 g/cc de densidad) mezclado con 5% de concentrado de color blanco (concentrado de dióxido de titanio al 50% en LLDPE).

El ejemplo 2 es una película soplada monocapa con un espesor de 1,0 mil que contiene 90% de LLDPE (1,0 dg/min de índice de fusión (2,16 kg de carga, 190°C), 0,919 g/cc de densidad), 2% en peso de perlas de acrilato reticulado, con gravedad específica ~1,05g/cc y tamaño de partícula d50 cerca de 0,85 µm y tamaño de partícula d90 cerca de 1,2 µm, como un relleno y 2,5% en peso de pigmento (dióxido de titanio).

El ejemplo 3 es una película soplada monocapa con un espesor de 1,0 mil que contiene 90% de LLDPE (1,0 dg/min de índice de fusión (2,16 kg de carga, 190°C), 0,919 g/cc de densidad), 5% en peso de perlas de acrilato reticulado, con gravedad específica ~1,05g/cc y tamaño de partícula d50 cerca de 0,85 µm y tamaño de partícula d90 cerca de 1,2 µm, como un relleno y 2,5% en peso de pigmento (dióxido de titanio).

El ejemplo 4 es una película soplada monocapa con un espesor de 1,0 mil que contiene 90% de LLDPE (1,0 dg/min de índice de fusión (2,16 kg de carga, 190°C), 0,919 g/cc de densidad), 2% en peso de perlas de acrilato reticulado,

ES 2 680 596 T3

con gravedad específica ~1,05g/cc y tamaño de partícula d50 cerca de 5,6 µm y tamaño de partícula d90 cerca de 8,2 µm, como un relleno y 2,5% en peso de pigmento (dióxido de titanio).

5 El ejemplo 5 es una película soplada monocapa con un espesor de 1,0 mil que contiene 90% de LLDPE (1,0 dg/min de índice de fusión (2,16 kg de carga, 190°C), 0,919 g/cc de densidad), 5% en peso de perlas de acrilato reticulado, con gravedad específica ~1,05g/cc y tamaño de partícula d50 cerca de 5,6 µm y tamaño de partícula d90 cerca de 8,2 µm, como un relleno y 2,5% en peso de pigmento (dióxido de titanio).

10 Para comprender el efecto de la adición del agente inorgánico de generación de vacíos en el desempeño de la película se realizaron películas (ejemplos 6-8) en la línea de película soplada Egan que está equipada con un troquel de 3 pulgadas y un tornillo de polietileno de 2 pulgadas (24:1 L/D). Se usó una BUR de 2,5 y se mantuvo una FLH de 12 pulgadas. La temperatura de fusión estuvo cerca de los 500°F.

El Ejemplo 6 es una película soplada monocapa con 1,0 mil de espesor que contiene 100% de LLDPE (1,0 dg/min de índice de fusión (2,16 kg de carga, 190°C), 0,920 g/cc de densidad).

El Ejemplo 7 es una película soplada monocapa con 1,0 mil de espesor que contiene 95% de LLDPE (1,0 dg/min de índice de fusión (2,16 kg de carga, 190°C), 0,920 g/cc de densidad) y 5% de carbonato de calcio.

15 El Ejemplo 8 es una película soplada monocapa con 1,0 mil de espesor que contiene 95% de LLDPE (1,0 dg/min de índice de fusión (2,16 kg de carga, 190°C), 0,920 g/cc de densidad) y 5% de caolín.

Se midieron las propiedades físicas de todas las películas y se indican en las tablas 1 y 2 a continuación:

Tabla 1: Propiedades de película para las formulaciones sin (ejemplo 1) y con (ejemplo 2-5) relleno orgánico.

Id de muestra	Rotura por tensión - DM	Rotura por tensión - DT	Rasgadura - DM	Rasgadura - DT	Impacto al dardo
	psi	psi	gramos/mil	gramos	gramos
Ejemplo 1	4953	3487	391	648	232
Ejemplo 2	5956	3540	417	739	304
Ejemplo 3	4785	3745	453	699	532
Ejemplo 4	4537	3468	438	667	391
Ejemplo 5	4197	2927	476	648	558

20 Tabla 2: Propiedades de película para las formulaciones sin (ejemplo 6) y con (ejemplo 7-8) relleno inorgánico.

Id de muestra	Rotura por tensión - DM	Rotura por tensión - DT	Rasgadura por Elmendorf - DM	Impacto al dardo
	psi	psi	gramos	gramos
Ejemplo 6	8547	7241	263	290
Ejemplo 7	6458	4928	136	295
Ejemplo 8	5861	4322	180	230

25 De la tabla 1 queda claro que la adición de relleno orgánico aumenta significativamente la resistencia al impacto al dardo de película, manteniendo al mismo tiempo, o en algunos casos incluso mejorando, otras propiedades de película como la resistencia a la rasgadura en DM y la resistencia a la tensión final (rotura por tensión). De la tabla 2 queda claro que la adición de relleno inorgánico no mejora la resistencia al impacto al dardo de película pero deteriora significativamente la mayoría de las propiedades de película, especialmente la resistencia a la rasgadura en DM y resistencia a la tensión final (rotura por tensión).

30 Por lo tanto, el uso de relleno orgánico permite mejorar significativamente la resistencia al impacto al dardo de las películas, manteniendo o mejorando a la vez otras propiedades de las películas (resistencia a la tensión final y por rasgadura en DM).

ES 2 680 596 T3

Las siguientes realizaciones se consideran expresamente como parte de la presente invención aunque cada realización no puede ser reivindicada por separado.

- 5 1. Una película que comprende un copolímero de etileno y al menos un relleno orgánico dispersado en el copolímero de etileno, teniendo dicho copolímero una densidad de menos de $0,970 \text{ g/cm}^3$, tal como se determina mediante ASTM D792, un punto de fusión menor que 137°C , tal como se determina mediante ASTM D3418-03 y un índice de fusión entre $0,1 \text{ g/10 min.}$ y $5,0 \text{ g/10 min.}$, tal como se determina mediante ASTM D1238: 1999 a 190°C y $2,16 \text{ kg}$ de carga; teniendo dicho relleno orgánico cuando se dispersa en el copolímero de etileno un tamaño de partícula d_{50} de $0,1 \text{ micras}$ a 10 micras y un tamaño de partícula d_{90} de menos de 5 veces el d_{50} , en donde el relleno orgánico es perlas de acrilato reticulado y dicha película tiene una resistencia al impacto al dardo más alta y similar
10 Resistencia a la rasgadura en DM y resistencia a la tensión final cuando se compara con una película sin el relleno orgánico.
2. La película de la realización 1 en donde el impacto al dardo es al menos 20% más alto que la película sin relleno orgánico.
3. La película de la realización 1 en donde el impacto al dardo es al menos 40% más alto que la película sin
15 relleno orgánico.
4. La película de la realización 1 en donde el impacto al dardo es al menos 60% más alto que la película sin relleno orgánico.
5. La película de la realización 1 en donde la película es una película soplada.
6. La película de la realización 1 en donde la película es una película fundida.
- 20 7. La película de la realización 1 en donde opcionalmente una porción de la película se estira en la dirección de la máquina o la dirección transversal o ambas direcciones.
8. La película de la realización 7 en donde la película se ha estirado usando una técnica de estiramiento local.
9. La película de la realización 7 en donde la película se ha estirado usando una técnica de grabado.
10. La película de la realización 1 en donde el relleno sobre la dispersión en el polímero se dispersa como
25 partículas con tamaño de partícula promedio (d_{50}) entre $0,5 \text{ micras}$ y 7 micras .
11. La película de la realización 1 en donde el relleno sobre la dispersión en el polímero se dispersa como partículas con tamaño de partícula promedio (d_{50}) entre $0,7 \text{ micras}$ y 5 micras .
12. La película de la realización 1 en donde el relleno sobre la dispersión en el polímero se dispersa como partículas con tamaño de partícula promedio (d_{50}) entre $0,8 \text{ micras}$ y 2 micras .
- 30 13. La película de la realización 1 en donde el relleno sobre la dispersión en el polímero se dispersa como partículas con tamaño de partícula promedio (d_{90}) menor que 3,5 veces el d_{50} .
14. La película de la realización 1 en donde el relleno sobre la dispersión en el polímero se dispersa como partículas con tamaño de partícula promedio (d_{90}) menor que 2,0 veces el d_{50} .
15. La película de la realización 1 en donde el relleno es al menos 0,5% a 20% en peso de la película.
- 35 16. La película de la realización 1 en donde el relleno es al menos 0,75 % a 15% en peso de la película.
17. La película de la realización 1 en donde el relleno es al menos 1,0 % a 10% en peso de la película.
18. La película de la realización 1 en donde el relleno es al menos 1,5 % a 5% en peso de la película.
19. La película de la realización 1 en donde el relleno es al menos 2,0 % a 4% en peso de la película.
20. La película de la realización 1 en donde la película comprende un pigmento de color.
- 40 21. La película de la realización 20 en donde el pigmento de color comprende dióxido de titanio o negro de carbón.
22. La película de la realización 1 caracterizada porque tiene un espesor de $0,5 \text{ mil}$ a $20,0 \text{ mil}$ anterior a cualquier paso de estiramiento.
23. La película de la realización 1 caracterizada porque tiene un espesor de $0,7 \text{ mil}$ a 10 mil anterior a cualquier paso de estiramiento.
- 45 24. La película de la realización 23 caracterizada porque tiene un espesor de $0,8 \text{ mil}$ a $2,0 \text{ mil}$ anterior a cualquier paso de estiramiento.

25. La película de la realización 1 en donde el polímero de polietileno es un copolímero de polietileno de baja densidad lineal que tiene una densidad en el rango de 0,868 g/cm³ a 0,970 g/cm³.
26. La película de la realización 1 en donde el polímero de polietileno es un copolímero de polietileno de baja densidad lineal que tiene una densidad en el rango de 0,900 g/cm³ a 0,940 g/cm³.
- 5 27. La película de la realización 1 en donde el polímero de polietileno es un copolímero de polietileno de baja densidad lineal que tiene una densidad en el rango de 0,910 g/cm³ a 0,930 g/cm³.
28. La película de la realización 1 en donde el polímero de polietileno es un copolímero de polietileno de baja densidad lineal que tiene una densidad en el rango de 0,915 g/cm³ a 0,928 g/cm³.
- 10 29. La película de la realización 1 en donde la película comprende además un segundo polímero en donde dicho segundo polímero comprende un copolímero de etileno polar o no polar o un copolímero de propileno, en donde dicho tercer polímero se caracteriza por tener un módulo que es al menos 10% menor que el módulo del primer polímero.
30. La película de la realización 1 tiene una o más capas adicionales.
31. La película de la realización 1 que comprende además uno o más aditivos seleccionados del grupo que consiste en agentes de deslizamiento, agentes contra la formación de bloques, agentes antiestáticos, antioxidantes o agentes antiempañantes en al menos la segunda capa.
- 15

Se comprenderá que varios cambios y modificaciones descritos en la presente a las realizaciones que se prefieren en la presente serán evidentes para los expertos en la técnica. Por lo tanto, se pretende que dichos cambios y modificaciones estén cubiertos por las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Una película que comprende un copolímero de etileno y al menos un relleno orgánico disperso en el copolímero de etileno, teniendo dicho copolímero
5 una densidad menor que $0,970 \text{ g/cm}^3$, tal como se determina mediante ASTM D792, un punto de fusión menor que 137°C , tal como se determina mediante ASTM D3418-03, y un índice de fusión entre $0,1 \text{ g/10 min.}$ y $5,0 \text{ g/10 min.}$, tal como se determina mediante ASTM D1238: 1999 a 190°C y $2,16 \text{ kg}$ de carga;
teniendo dicho relleno orgánico cuando se dispersa en el copolímero de etileno un tamaño de partícula d_{50} de $0,1$ micras a 10 micras, y un tamaño de partícula d_{90} de menos de 5 veces el d_{50} ,
10 en donde el relleno orgánico es perlas de acrilato reticuladas y dicha película tiene una resistencia al impacto al dardo más alta y similar resistencia a la rasgadura en DM y resistencia a la tensión final en comparación con una película sin el relleno orgánico.
2. La película de la reivindicación 1 en donde la película es una película soplada.
3. La película de la reivindicación 1 en donde la película es una película fundida.
4. La película de la reivindicación 1 en donde una porción de la película se estira en la dirección de la máquina
15 o la dirección transversal o ambas direcciones.
5. La película de la reivindicación 4 en donde la película se ha estirado usando una técnica de estiramiento local.
6. La película de la reivindicación 4 en donde la película se ha estirado usando una técnica de grabado.
7. La película de la reivindicación 1 en donde el relleno está presente en una cantidad de $0,5\%$ a 20% en peso de la película.
- 20 8. La película de la reivindicación 1 en donde la película comprende un pigmento de color que comprende dióxido de titanio o negro de carbón.
9. La película de la reivindicación 1 caracterizada porque tiene un espesor de $0,5$ mil a $20,0$ mil anterior a cualquier paso de estiramiento.
10. La película de la reivindicación 1 en donde el polímero de polietileno es un copolímero de polietileno de baja
25 densidad lineal que tiene una densidad en el rango de $0,915 \text{ g/cm}^3$ a $0,928 \text{ g/cm}^3$.
11. La película de la reivindicación 1 que tiene una o más capas adicionales.