



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 247**

51 Int. Cl.:

C08F 297/08 (2006.01)

C08F 4/646 (2006.01)

C08F 2/38 (2006.01)

C08L 23/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06738548 .4**

96 Fecha de presentación : **15.03.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1869095**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.12.2007**

54

Título: **Composiciones de interpolímeros multibloques de etileno/ α -olefina para películas elásticas y estratificados.**

30

Prioridad: **17.03.2005 PCT/US2005/008917**
16.09.2005 US 718081 P

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
27.09.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
27.09.2011

73

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

72

Inventor/es: **Chang, Andy C.;**
Weeks, Ronald J.;
Peng, Hong;
Doufas, Antonios K. y
Cheung, Yunwa Wilson

74

Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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

Composiciones de interpolímeros multibloques de etileno/alfa-olefina para películas elásticas y estratificados.

Campo de la invención

- 5 Esta invención se refiere a composiciones de interpolímeros multibloques de etileno/α-olefina que tienen idoneidad para películas elásticas y estratificados con relajación de la tensión mejorada. Las composiciones pueden procesarse con frecuencia más fácilmente en líneas de colado de películas, líneas de laminación por extrusión o de revestimiento debido a la mejor resistencia a la resonancia de estirado.

Antecedentes y Resumen de la invención

- 10 Con frecuencia es deseable revestir el artículo, sustrato o película con el fin de modificar las propiedades. Un revestimiento particularmente deseable es el de una película elástica, es decir, una película que puede ser estirada sin que se rompa y que retorna sustancialmente a la misma forma. De este modo, el artículo, sustrato o película se puede usar para formar estructuras que requieren elasticidad.

- 15 Las películas elásticas preparadas con polímeros elastoméricos ha encontrado uso en estratificados. Los estratificados se preparan convenientemente revistiendo un sustrato, por ejemplo, papel o película, con una capa elástica mediante revestimiento por extrusión. El revestimiento por extrusión es un procedimiento mediante el cual un polímero o mezcla de polímeros se alimenta a la tolva de una extrusora. En la tolva, el polímero o mezcla se funde y se hace pasar a través de una boquilla para conformar una banda. La banda es extrudida a continuación a través de la interfase de un cilindro de presión/cilindro frío, por ejemplo, de modo que la banda en estado fundido es presionada sobre el sustrato. El sustrato es enfriado por el cilindro frío y arrollado en una bobinadora.

- 20 Las películas elásticas preparadas a partir de polímeros elastoméricos tienen uso particular en estratificados en los que el sustrato es una tela no tejida debido a que la película elástica imparte elasticidad a los estratificados no tejidos. Tales materiales estratificados no tejidos elásticos han encontrado uso en los mercados de la higiene y médico, en particular, en aplicaciones tales como cierres de pañales elásticos, paneles laterales de pañales de aprendizaje, zonas de los pliegues de las piernas en pañales, artículos para la higiene femenina, pañales para nadar, prendas para incontinencia, productos veterinarios, vendas, artículos para el sector sanitario tales como batas de quirófano, paños quirúrgicos, sábanas esterilizadas, paños y similares. Estos materiales también encuentran uso en aplicaciones no tejidas que incluyen, aunque sin quedar limitadas a las mismas, filtros (de gas y líquido), cubiertas protectoras de automóviles y embarcaciones, mobiliario doméstico tal como ropa de cama, respaldos de alfombras, coberturas de paredes, coberturas de suelos, pantallas para ventanas, pantallas traslúcidas, etc. Estas películas elásticas se pueden incorporar en diseños estratificados tales como los descritos en el documento WO9003464A2 y en las patentes de Estados Unidos números 4.116.892 y 5.156.793.

- 35 Con frecuencia se emplean muchos procedimientos diferentes para preparar películas elásticas de una capa o multicapa. Tales procedimientos pueden incluir procedimientos de orientación por extrusión de burbuja o biaxial, así como técnicas de bastidor tensor. Con el fin de facilitar la elasticidad, la película elástica se emplea normalmente sola o como la capa más externa de películas multicapa.

- 40 Las películas elásticas se preparan con frecuencia usando procedimientos de película colada. En un procedimiento típico de película colada, el polímero fundido se extrude a través de una boquilla y seguidamente se estira la película fundida hasta los cilindros de presión/frío en los que se enfría rápidamente en el cilindro frío. En particular, a medida que la velocidad de producción aumenta, se puede presentar un fenómeno conocido como resonancia de estirado en las condiciones particulares de extrusión, en especial cuando se usa un cilindro de presión. La resonancia de estirado es el nombre que se da a las fluctuaciones periódicas en el espesor de la película en la dirección de la máquina (MD) que corresponde a variaciones periódicas en la anchura de la película en la dirección transversal (CD). La resonancia de estirado da lugar a inestabilidad en la película lo cual puede limitar la productividad del procedimiento comercial. La resonancia de estirado es conocida como un problema particular para elastómeros de poliolefinas, en particular, poliolefinas lineales. Por consiguiente, un objetivo es reducir o eliminar la resonancia de estirado en la producción de películas, en particular en la producción de películas elásticas. Este fenómeno se ha descrito con anterioridad en la literatura científica. A continuación se dan algunos ejemplos:

- 50 Silagy, D, J. Non-Newtonian Fluid Mech., "Stationary and Stability Analysis of the Film Casting Process", página 563-583, vol. 79 (1998).
- Silagy, D., "A Theoretical & Experimental Analysis of Line Speed Limitations in the Film Casting of Polyethylene", 6th European TAPPI Seminar on Polymers, Films, and Coatings, Copenhagen, 8-9 de junio de 1999.
- Denn, M, "Instabilities in Polymer Processing", AICHE J., (22), N° 2, páginas 209 - 236, (Marzo, 1976).
- Anturkar, N., "Draw Resonance Film Casting of Viscoelastic Fluids: a Linear Stability Analysis", J. of Non-Newtonian Fluid Mech., 28, páginas 287-307, (1998).

Pis-Lopez, M., Multilayer Film Casting of Modified Giesekus Fluids Part 1. Steady State analysis", J. Non-Newtonian Fluid Mech., 66 páginas 71- 93, (1996).

Bortner, M., "Dependence of Draw Resonance on Extensional Rheological Properties of LLDPE", SPE 2003 ANTEC.

- 5 Smith, Spencer, "Numerical Simulation of Film Casting Using an Updated Lagrangian Finite Element Algorithm", Polymer Engineering and Science, Mayo de 2003, Vol. 43, Nº 5, página 1105.

Las películas elásticas preparadas con composiciones elastoméricas o plastómeras de poliolefinas convencionales en una aplicación de estratificado por extrusión/revestimiento se producen con frecuencia de forma lenta o son difíciles de producir debido a la resonancia de estirado y contracción transversal. Por consiguiente, se desean composiciones que sean más adecuadas para películas elásticas y estratificados elásticos que se puedan producir más fácilmente y que tengan la misma o mejor elasticidad.

Ejemplos de procedimientos, fabricación y artículos adecuados para uso con la presente invención incluyen, aunque sin quedar limitados a los mismos, los documentos EP472942B1, EP0707106B1, US4422892, US4525407, US4720415, US4965122, US4981747, US5114781, US5116662, US5169706, US5226992, US5336545, US5514470, WO900325SA1, WO9003464A2, EP0575509B1, US6605172, US5650214, US3,833,973, US3860003, US4116892, US5151092, US5156793, US5691035, US5891544, US5916663, US6027483.

De forma ventajosa, las composiciones de la presente invención son adecuadas para películas y estratificados elásticos. Las películas y estratificados elásticos se pueden producir fácilmente a partir de las composiciones de la invención y con frecuencia tienen la misma o mejor elasticidad que las composiciones convencionales.

1. En una primera realización, la presente invención se refiere a un estratificado que comprende al menos una tela elástica o no elástica, y una capa de película elástica que comprende al menos un interpolímero de etileno/α-olefina, en la que el interpolímero de etileno/α-olefina es un interpolímero de bloques que comprende al menos 50 por ciento en moles de etileno:

(a) tiene una Mw/Mn de 1,7 a 3,5, al menos un punto de fusión, Tm, en grados centígrados, y una densidad, d, en gramos/centímetro cúbico, correspondiendo los valores numéricos de Tm y d a la relación:

$$T_m > -2002,9 + 4538,5(d) - 2422,2(d)^2$$

(b) tiene una Mw/Mn de 1,7 a 3,5, y se caracteriza por un calor de fusión, ΔH en J/g, y un valor de delta, ΔT, en grados centígrados definido como la diferencia de temperatura entre el pico de DSC mayor y el pico de CRYSTAF mayor, teniendo los valores numéricos de ΔT y ΔH las siguientes relaciones:

$$\Delta T > -0,1299(\Delta H) + 62,81 \text{ para } \Delta H \text{ mayor que cero y hasta } 130 \text{ J/g,}$$

$$\Delta T \geq 48^\circ\text{C para } \Delta H \text{ mayor que } 130 \text{ J/g,}$$

donde el pico de CRYSTAF se determina usando al menos 5 por ciento del polímero acumulado, y si es menor que 5 por ciento del polímero tiene un pico de CRYSTAF identificable, entonces la temperatura CRYSTAF es 30°C; o bien

(c) se caracteriza por una recuperación elástica, Re, en tanto por ciento para una deformación de 300 por ciento y 1 ciclo medido con una película moldeada por compresión del interpolímero de etileno/α-olefina y tiene una densidad, d, en gramos/centímetro cúbico, donde los valores numéricos de Re y d satisfacen la siguiente relación cuando los interpolímeros de etileno/α-olefina están esencialmente libres de fase reticulada:

$$Re > 1481 - 1629(d);$$

o bien

(d) tiene un contenido de comonomero de una fracción por TREF que eluye entre 40°C y 130°C mayor o igual que la cantidad $(-0,2013) T + 21,07$, donde T es el valor numérico de la temperatura de elución de la fracción por TREF en el pico en °C; o bien

(e) tiene un módulo de almacenamiento a 25°C, G'(25°C), y un módulo de almacenamiento a 100°C, G'(100°C), donde la relación de G'(25°C) a G'(100°C) se sitúa en el intervalo de 1:1 a 9:1.

en la que el interpolímero de etileno/α-olefina tiene una densidad de desde 0,85 a 0,89 g/cc y un índice de fluidez (I₂) de desde 0,5 g/10 min. a 20 g/10 min. y en el que la capa de película puede relajar la tensión de como máximo aproximadamente 60% a una deformación de 75% a 37°C (100 °F) durante al menos 10 horas.

En un segundo aspecto, la invención se refiere a una capa de película elástica para uso en el estratificado de la invención, comprendiendo dicha capa de película elástica al menos un interpolímero de etileno/α-olefina, en la que el interpolímero de etileno/α-olefina es un interpolímero de bloques que comprende al menos 50 por ciento en moles de etileno:

- 5 (a) tiene una Mw/Mn de 1,7 a 3,5, al menos un punto de fusión, Tm, en grados centígrados y una densidad, d, en gramos/centímetro cúbico, correspondiendo los valores numéricos de Tm y d a la relación:

$$T_m > -2002,9 + 4538,5(d) - 2422,2(d)^2$$

- 10 (b) tiene una Mw/Mn de 1,7 a 3,5, y se caracteriza por un calor de fusión, ΔH en J/g, y un valor de delta, ΔT, en grados centígrados definido como la diferencia de temperatura entre el pico de DSC mayor y el pico de CRYSTAF mayor, teniendo los valores numéricos de ΔT y ΔH las siguientes relaciones:

$$\Delta T > -0,1299(\Delta H) + 62,81 \text{ para } \Delta H \text{ mayor que cero y hasta } 130 \text{ J/g,}$$

$$\Delta T \geq 48^\circ\text{C para } \Delta H \text{ mayor que } 130 \text{ J/g,}$$

- 15 donde el pico de CRYSTAF se determina usando al menos 5 por ciento del polímero acumulado, y si es menor que 5 por ciento del polímero tiene un pico de CRYSTAF identificable, entonces la temperatura CRYSTAF es 30°C; o bien

(c) se caracteriza por una recuperación elástica, Re, en tanto por ciento para una deformación de 300 por ciento y 1 ciclo medido con una película moldeada por compresión del interpolímero de etileno/α-olefina y tiene una densidad, d, en gramos/centímetro cúbico, donde los valores numéricos de Re y d satisfacen la siguiente relación cuando los interpolímeros de etileno/α-olefina están esencialmente libres de fase reticulada:

20
$$Re > 1481 - 1629(d);$$

o bien

(d) tiene un contenido de comonomero de una fracción por TREF que eluye entre 40°C y 130°C mayor o igual que la cantidad $(-0,2013) T + 21,07$, donde T es el valor numérico de la temperatura de elución de la fracción por TREF en el pico en °C; o bien

- 25 (e) tiene un módulo de almacenamiento a 25°C, G'(25°C), y un módulo de almacenamiento a 100°C, G'(100°C), donde la relación de G'(25°C) a G'(100°C) se sitúa en el intervalo de 1:1 a 9:1. en la que el interpolímero de etileno/α-olefina tiene una densidad de desde 0,85 a 0,89 g/cc y un índice de fluidez (I₂) de desde 0,5 g/10 min. a 20 g/10 min. y en el que la capa de película moldeada por compresión puede relajar la tensión de como máximo 60% a una deformación de 75% a 37°C (100 °F) durante al menos 10 horas.

- 30 En un tercer aspecto, la invención se refiere a una composición adecuada para uso en la película elástica y en el estratificado de la invención, comprendiendo dicha composición al menos un interpolímero de etileno/α-olefina, en la que el interpolímero de etileno/α-olefina es un interpolímero de bloques que comprende al menos 50 por ciento en moles de etileno:

- 35 (a) tiene una Mw/Mn de 1,7 a 3,5, al menos un punto de fusión, Tm, en grados centígrados y una densidad, d, en gramos/centímetro cúbico, correspondiendo los valores numéricos de Tm y d a la relación:

$$T_m > -2002,9 + 4538,5(d) - 2422,2(d)^2$$

o bien

- 40 (b) tiene una Mw/Mn de 1,7 a 3,5, y se caracteriza por un calor de fusión, ΔH en J/g, y un valor de delta, ΔT, en grados centígrados definido como la diferencia de temperatura entre el pico de DSC mayor y el pico de CRYSTAF mayor, teniendo los valores numéricos de ΔT y ΔH las siguientes relaciones:

$$\Delta T > -0,1299(\Delta H) + 62,81 \text{ para } \Delta H \text{ mayor que cero y hasta } 130 \text{ J/g,}$$

$$\Delta T \geq 48^\circ\text{C para } \Delta H \text{ mayor que } 130 \text{ J/g,}$$

- 45 donde el pico de CRYSTAF se determina usando al menos 5 por ciento del polímero acumulado, y si es menor que 5 por ciento del polímero tiene un pico de CRYSTAF identificable, entonces la temperatura CRYSTAF es 30°C; o bien

(c) se caracteriza por una recuperación elástica, Re, en tanto por ciento para una deformación de 300 por ciento y 1 ciclo medido con una película moldeada por compresión del interpolímero de etileno/α-olefina y tiene una

densidad, d , en gramos/centímetro cúbico, donde los valores numéricos de Re y d satisfacen la siguiente relación cuando los interpolímeros de etileno/ α -olefina están esencialmente libres de fase reticulada:

$$Re > 1481 - 1629(d);$$

o bien

5 (d) tiene un contenido de comonomero de una fracción por TREF que eluye entre 40°C y 130°C mayor o igual que la cantidad $(-0,2013) T + 21,07$, donde T es el valor numérico de la temperatura de elución de la fracción por TREF en el pico en °C; o bien

(e) tiene un módulo de almacenamiento a 25°C, $G'(25^\circ\text{C})$, y un módulo de almacenamiento a 100°C, $G'(100^\circ\text{C})$, donde la relación de $G'(25^\circ\text{C})$ a $G'(100^\circ\text{C})$ se sitúa en el intervalo de 1:1 a 9:1.

10 en el que el interpolímero de etileno/ α -olefina tiene una densidad de desde 0,85 a 0,89 g/cc y un índice de fluidez (I_2) de desde 0,5 g/10 min. a 20 g/10 min;

dicha composición comprende además de 1 a 12 por ciento en peso de la composición de una resina tipo de baja densidad y alta presión, copolímero de etileno y acetato de vinilo, o una mezcla de los mismos.

15 Además, la invención se refiere a un artículo fabricado a partir del estratificado, la capa elástica y/o la composición de la invención.

Todavía en otra realización, la presente invención se refiere a una composición adecuada para uso en películas y estratificados elásticos, que comprende al menos un interpolímero de etileno/ α -olefina, en la que el interpolímero de etileno/ α -olefina es un interpolímero de bloques que comprende al menos 50 por ciento en moles de etileno; y tiene un índice promedio de bloques de 0,1 y hasta 0,3 y una distribución de peso molecular, M_w/M_n , mayor que 1,3; en el
20 que el interpolímero de etileno/ α -olefina tiene una densidad de desde 0,85 a 0,89 g/cc y un índice de fluidez (I_2) de desde 0,5 g/10 min. a 20 g/10 min;

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 muestra la relación punto de fusión/densidad para los polímeros de la invención (representados por
25 rombos) en comparación con los copolímeros al azar tradicionales (representados por círculos) y los copolímeros de Ziegler-Natta (representados por triángulos).

La figura 2 muestra la gráfica de delta DSC-CRYSTAF en función de la entalpía de fusión obtenida por DSC para varios polímeros. Los rombos representan copolímeros al azar de etileno/octeno; los cuadrados representan los
ejemplos de polímero 1-4; los triángulos representan los ejemplos de polímero 5-9; y los círculos representan los
ejemplos de los polímeros 10-19. Los símbolos "X" representan los ejemplos A*-F* comparativos de polímero.

30 La figura 3 representa el efecto de la densidad sobre la recuperación elástica para películas no orientadas elaboradas a partir de interpolímeros de bloques (representados por los cuadrados y los círculos) de la invención y copolímeros tradicionales (representados por los triángulos que son diversos polímeros de Dow AFFINITY®). Los cuadrados representan copolímeros de bloques de etileno/buteno de la invención y los círculos representan copolímeros de bloques de etileno/octeno de la invención.

35 La figura 4 es una representación del contenido de octeno de las fracciones de copolímero de etileno/1-octeno fraccionado por TREF frente a la temperatura de elución obtenida por TREF de la fracción del polímero del Ejemplo 5 (representado por círculos) y los polímeros comparativos E y F (representados por los símbolos "X"). Los rombos representan copolímeros al azar de etileno/octeno tradicionales.

40 La figura 5 es una representación del contenido en octeno de fracciones de copolímero de etileno/1-octeno fraccionadas por TREF frente a la temperatura de elución por TREF de la fracción para el polímero del Ejemplo 5 (curva 1) y para el Ejemplo comparativo F* (curva 2). Los cuadrados representan el polímero del Ejemplo comparativo F*; y los triángulos representan el Ejemplo 5.

45 La figura 6 es una gráfica del logaritmo del módulo de almacenamiento en función de la temperatura para el copolímero de etileno/1-octeno comparativo (curva 2) y el copolímero de propileno/etileno (curva 3) y para dos copolímeros de bloques de etileno/1-octeno adecuados para la invención elaborados con diferentes cantidades de agentes de transferencia de cadena (curvas 1).

La figura 7 es una gráfica de TMA (1 mm) frente al módulo de flexión para algunos polímeros de la invención (representados por los rombos), comparado con algunos polímeros conocidos. Los triángulos representan diversos
50 polímeros Dow VERSIFY®; los círculos representan diversos copolímeros al azar de etileno/estireno; y los cuadrados representan diversos polímeros Dow AFFINITY®.

La Figura 8 muestra la relación existente entre el comportamiento de recuperación - densidad de las composiciones de la invención al compararlas con copolímeros al azar tradicionales.

La Figura 9 muestra el comportamiento de relajación a una deformación del 50% después de 10 horas a 37°C para películas de la invención y películas y estratificados comparativos.

La Figura 10 muestra el comportamiento de relajación a una deformación del 75% después de 10 horas a 37°C para películas de la invención y películas y estratificados comparativos.

5 **Descripción detallada de la invención**

Definiciones generales

Los siguientes términos tendrán los significados dados para los fines de esta invención:

10 "Resonancia de estireno" se refiere al ciclo límite que corresponde a una oscilación periódica sostenida en la velocidad y área de la sección transversal de un proceso de estireno cuando las condiciones límite son una velocidad fija en la salida de una extrusora y una velocidad fija en la posición de salida.

"Contracción transversal" se refiere a la reducción en la anchura de la banda de película cuando es extrudida en una boquilla y que estará causada por una combinación de efectos de hinchamiento y tensión superficial cuando el material abandona la boquilla. La contracción transversal se mide como la distancia entre la banda extrudida cuando sale de la boquilla menos la anchura de la banda extrudida cuando es recogida.

15 "Polímero" significa un compuesto polimérico preparado polimerizando monómeros, ya sean del mismo o de diferente tipo. El término genérico "polímero" abarca los términos "homopolímero", "copolímero", "terpolímero" así como "interpolímero".

20 "Interpolímero" significa un polímero preparado por la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. El término genérico "interpolímero" incluye el término "copolímero" (que se emplea usualmente para referirse a un polímero preparado a partir de dos monómeros diferentes) así como el término "terpolímero" (que se emplea usualmente para referirse a un polímero preparado a partir de tres tipos diferentes de monómeros). También incluye polímeros elaborados por polimerización de cuatro o más tipos de monómeros.

25 La expresión "interpolímero de etileno/ α -olefina" se refiere generalmente a polímeros que comprenden etileno y una α -olefina que tiene 3 ó más átomos de carbono. De preferencia, el etileno comprende la fracción molar mayoritaria del polímero completo, es decir el etileno comprende al menos aproximadamente 50 por ciento en moles del polímero completo. Preferentemente, el etileno comprende al menos aproximadamente 60 por ciento en moles, al menos 70 por ciento en moles o al menos aproximadamente 80 por ciento en moles, comprendiendo esencialmente el resto del polímero completo al menos otro comonómero que es una α -olefina que tiene 3 o más átomos de carbono. Para muchos copolímeros de etileno/octeno, la composición preferida comprende un contenido de etileno mayor que 80 por ciento en moles del polímero completo y un contenido de octeno de 10 a 15, preferiblemente de 15 a 20 por ciento en moles del polímero completo. En algunos modos de realización, los interpolímeros de etileno/ α -olefina no incluyen los producidos con bajos rendimientos o en una cantidad menor o como subproductos de un procedimiento químico. Aunque los interpolímeros de etileno/ α -olefina se pueden mezclar con uno o más polímeros, los interpolímeros de etileno/ α -olefina tal y como se producen son esencialmente puros y a menudo comprenden un componente mayoritario del producto de reacción de un procedimiento de polimerización.

35 Los interpolímeros de etileno/ α -olefina comprenden etileno y uno o más comonómeros de α -olefina copolimerizables de forma polimerizada, caracterizados por múltiples bloques o segmentos de dos o más unidades monoméricas polimerizadas que difieren en sus propiedades químicas o físicas. Es decir, los interpolímeros de etileno/ α -olefina son interpolímeros de bloques, preferiblemente interpolímeros o copolímeros multibloques. Los términos "interpolímero" y "copolímero" se usan de forma indistinta en la presente memoria. En algunos modos de realización, el copolímero multibloques se puede representar por la siguiente fórmula:



45 en la que n es al menos 1, preferiblemente un número entero mayor que 1, tal como 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, o superior, "A" representa un bloque o segmento duro y "B" representa un bloque o segmento blando. Preferiblemente A y B están unidos de una forma sustancialmente lineal, en contraposición a una forma sustancialmente ramificada o sustancialmente con forma de estrella. En otras realizaciones, los bloques A y los bloques B están distribuidos aleatoriamente a lo largo de la cadena polimérica. En otras palabras, los copolímeros de bloques generalmente no tienen una estructura como la siguiente:



50 En otras realizaciones, los copolímeros de bloques no tienen normalmente un tercer tipo de bloque, el cual comprende diferente(s) monómero(s). Todavía en otro modo de realización, cada bloque A y cada bloque B tienen monómeros o comonómeros sustancialmente distribuidos al azar en el bloque. En otras palabras, ni el bloque A ni el bloque B comprende dos o más subsegmentos (o subbloques) de distinta composición, tal como un segmento terminal, que tiene una composición sustancialmente diferente que la del resto del bloque.

Los polímeros multibloques comprenden típicamente cantidades variables de los segmentos "duro" y "blando". Los segmentos "duros" se refieren a bloques de unidades polimerizadas en las que el etileno está presente en una cantidad mayor que aproximadamente 95 por ciento y preferiblemente mayor que aproximadamente 98 por ciento en peso en base al peso del polímero. En otras palabras, el contenido en comonomero (contenido de monómeros distintos de etileno) en los segmentos duros es menor que aproximadamente 5 por ciento en peso, y preferiblemente menor que aproximadamente 2 por ciento en peso basado en el peso del polímero. En algunos modos de realización, los segmentos duros comprenden únicamente etileno o esencialmente solo etileno. Los segmentos "blandos", por otro lado, se refieren a bloques de unidades polimerizadas en las cuales el contenido en comonomero (contenido de monómeros distintos de etileno) es mayor que 5 por ciento en peso, preferiblemente mayor que 8 por ciento en peso, mayor que 10 por ciento en peso o mayor que 15 por ciento en peso en base al peso del polímero. En algunos modos de realización, el contenido de comonomero en los segmentos blandos puede ser mayor que 20 por ciento en peso, mayor que 25 por ciento en peso, mayor que 30 por ciento en peso, mayor que 35 por ciento en peso, mayor que 40 por ciento en peso, mayor que 45 por ciento en peso, mayor que 50 por ciento en peso o mayor que 60 por ciento en peso.

Los segmentos blandos pueden estar presentes en un interpolímero de bloques de 1 por ciento en peso a 99 por ciento en peso del peso total del interpolímero de bloques, preferiblemente de 5 por ciento en peso a 95 por ciento en peso, de 10 por ciento en peso a 90 por ciento en peso, de 15 por ciento en peso a 85 por ciento en peso, de 20 por ciento en peso a 80 por ciento en peso, de 25 por ciento en peso a 75 por ciento en peso, de 30 por ciento en peso a 70 por ciento en peso, de 35 por ciento en peso a 65 por ciento en peso, de 40 por ciento en peso a 60 por ciento en peso o de 45 por ciento en peso a aproximadamente 55 por ciento en peso del peso total del interpolímero de bloques. Por el contrario, los segmentos duros pueden estar presentes en intervalos similares. El porcentaje en peso del segmento blando y el porcentaje en peso del segmento duro se pueden calcular en base a datos obtenidos de DSC o RMN. Tales procedimientos y cálculos se dan a conocer en la solicitud de patente de Estados Unidos, presentada de forma conjunta con la presente, número de serie 60/133.930 titulada "Interpolímeros de bloques de etileno/ α -olefina", presentada el 15 de marzo de 2006, a nombre de Colin L.P. Shan, Lonnie Hazlitt, et. al. y cedida a Dow Global Technologies Inc.

El término "cristalino", si se emplea, se refiere a un polímero que presenta una transición de primer orden o punto de fusión cristalino (T_m) determinado por calorimetría de barrido diferencial (siglas inglesas DSC) o una técnica equivalente. El término se puede usar de forma indistinta con el término "semicristalino". El término "amorfo" se refiere a un polímero que no presenta un punto de fusión cristalino determinado por calorimetría de barrido diferencial (DSC) o una técnica equivalente.

El término "copolímero multibloques" o "copolímero segmentado" se refiere a un polímero que comprende dos o más regiones o segmentos químicamente distintos (denominados "bloques") preferiblemente unidos de forma lineal, es decir un polímero que comprende unidades químicamente diferenciadas que están unidas extremo-con-extremo con respecto al grupo funcional etilénico polimerizado, más que en una forma ramificada o injertada. En un modo de realización preferido, los bloques se diferencian en la cantidad o tipo de comonomero incorporados en ellos, la densidad, el grado de cristalinidad, el tamaño del grano cristalino atribuible a un polímero de dicha composición, el tipo o grado de tacticidad (isotáctico o sindiotáctico), la regiorregularidad o regioirregularidad, la cantidad de ramificaciones, incluyendo ramificación de cadena larga o hiper-ramificación, la homogeneidad o cualquier otra propiedad física o química. Los copolímeros multibloques se caracterizan por distribuciones del índice de polidispersión (PDI o M_w/M_n), distribución de la longitud de bloques y/o distribución del número de bloques singulares debido al procedimiento singular de elaboración de los copolímeros. Más específicamente, cuando se producen en un procedimiento continuo, los polímeros presentan de forma deseable un PDI de 1,7 a 2,9, preferiblemente de 1,8 a 2,5, más preferiblemente de 1,8 a 2,2 y lo más preferiblemente de 1,8 a 2,8. Cuando se producen en un procedimiento en lotes o semi-lotes, los polímeros presentan un PDI de 1,0 a 2,9, preferiblemente de 1,3 a 2,5, más preferiblemente de 1,4 a 2,0 y lo más preferiblemente de 1,4 a 2,8.

En la siguiente descripción, todos los números descritos en la presente memoria son valores aproximados, sin importar si la palabra "alrededor de" o "aproximadamente" se usa en relación con ellos. Pueden variar en 1 por ciento, 2 por ciento, 5 por ciento o, a veces, 10 ó 20 por ciento. Siempre que se describe un intervalo numérico con un límite inferior RI, y un límite superior RS, cualquier número R que se encuentre dentro del intervalo se describe específicamente. En particular, se describen específicamente los siguientes números dentro del intervalo: $R = RI + k \cdot (RS - RI)$, donde k es una variable que varía de 1 por ciento a 100 por ciento con un 1 por ciento de aumento, es decir k es 1 por ciento, 2 por ciento, 3 por ciento, 4 por ciento, 5 por ciento, ..., 50 por ciento, 51 por ciento, 52 por ciento, ..., 95 por ciento, 96 por ciento, 97 por ciento, 98 por ciento, 99 por ciento o 100 por ciento. Además, para cualquier intervalo numérico definido por dos números R, como se han definido anteriormente, también está descrito específicamente.

Para los fines de esta invención, se considera que una película es "elástica" si tiene una deformación permanente menor que 40% determinada de acuerdo con el siguiente procedimiento: las muestras se cargan en un dispositivo de ensayos mecánicos Sintech provisto de mordazas de contacto en línea activadas neumáticamente con una separación inicial de 10,16 cm. A continuación, se estira la muestra hasta una deformación del 80% a 500 mm/min y se devuelve a una deformación de 0% a la misma velocidad. La deformación a una carga de 10 g tras la retracción se considera como deformación permanente.

La "densidad" se mide de acuerdo con la norma ASTM D792.

El "índice de fluidez (I_2)" se determina de acuerdo con la norma ASTM D1238 usando un peso de 2,16 kg a 190°C para polímeros que comprenden etileno como componente mayoritario en el polímero.

5 La "velocidad de flujo del fundido (MFR)" se determina de acuerdo con la norma ASTM D1238 usando un peso de 2,16 kg a 230°C para polímeros que comprenden etileno como componente mayoritario en el polímero.

La "Distribución de Peso Molecular" o MWD se mide por GPC convencional según el procedimiento descrito por Williams, T.; Ward, L M. Journal of Polymer Science, Polymer Letters Edition (1968), 6(9), 621-624. Coeficiente B es 1. Coeficiente A es 0,4316.

10 El término "resina tipo de baja densidad y alta presión" se define para indicar que el polímero está en parte o enteramente homopolimerizado o copolimerizado en autoclave o reactores tubulares a presiones por encima de 14.500 psi (100 MPa) con el uso de iniciadores de radicales libres, tales como peróxidos (véase por ejemplo el documento US 4.599.392, incorporado en este documento por referencia) e incluye "LDPE" que también se puede denominar "polímero de etileno de alta presión" o "polietileno altamente ramificado". El CDF de estos materiales es mayor que aproximadamente 0,02.

15 El término "resina tipo de baja densidad y alta presión" también incluye materiales de polipropileno ramificados (tanto homopolímeros como copolímeros). Para los fines de esta invención, "materiales de polipropileno ramificados" se refiere al tipo de materiales de polipropileno ramificados que se dan a conocer en el documento WO2003/082971.

Interpolímeros de bloques de etileno/ α -olefina

20 Los interpolímeros de bloques de etileno/ α -olefina usados en las realizaciones de la invención (también denominados como "interpolímero de la invención" o "polímero de la invención") comprenden etileno y uno o más comonómeros de α -olefina copolimerizables en forma polimerizada, caracterizado por múltiples bloques o segmentos de dos o más unidades de monómero polimerizadas que se diferencian en las propiedades químicas o físicas (interpolímero de bloques), preferiblemente un copolímero multibloques. Los interpolímeros de bloques de etileno/ α -olefina se caracterizan por uno o más de los aspectos descritos a continuación.

25 En un aspecto, los interpolímeros de bloques de etileno/ α -olefina usados en los modos de realización de la invención tienen una M_w/M_n de 1,7 a 3,5 y al menos un punto de fusión, T_m , en grados Celsius y una densidad, d , en gramos/centímetro cúbico, en los que los valores numéricos de las variables corresponden a la relación:

$$T_m > -2002,9 + 4538,5(d) - 2422,2(d)^2$$

30 y preferiblemente

$$T_m \geq -6288,1 + 13141(d) - 6720,3(d)^2$$

y más preferiblemente:

$$T_m \geq 858,91 - 1825,3(d) - 1112,8(d)^2$$

35 Dicha relación punto de fusión/densidad se ilustra en la figura 1. A diferencia de los copolímeros al azar de etileno/ α -olefinas tradicionales, cuyos puntos de fusión disminuyen al disminuir la densidad, los interpolímeros de la invención (representados por rombos) presentan puntos de fusión esencialmente independientes de la densidad, particularmente cuando la densidad está entre 0,87 g/cm³ (g/cc) y 0,95 g/cm³ (g/cc). Por ejemplo, el punto de fusión de dichos polímeros está en el intervalo de 110°C a 130°C cuando la densidad varía de 0,875 g/cc a 0,945 g/cc. En algunas realizaciones, el punto de fusión de dichos polímeros está en el intervalo de 115°C a 125°C cuando la densidad varía de 0,875 g/cc a 0,945 g/cc.

40 En otro aspecto, los interpolímeros de bloques de etileno/ α -olefina comprenden, en forma polimerizada, etileno y una o más α -olefinas que se caracterizan por una ΔT , en grados centígrados, definida como la temperatura para la que el pico mayor de la calorimetría de barrido diferencial ("DSC") menos la temperatura para el pico mayor del fraccionamiento analítico de polímeros cristalizables ("CRYSTAF") y el calor de fusión en J/g, ΔH , y ΔT y ΔH satisfacen las siguientes relaciones:

$$\Delta T > 0,1299(\Delta H) + 62,81,$$

y preferiblemente

$$\Delta T \geq -0,1299(\Delta H) + 64,38,$$

y más preferiblemente:

$$\Delta T \geq -0,1299(\Delta H) + 65,95,$$

para ΔH hasta 130 J/g. Además, ΔT es igual a o mayor que 48°C para ΔH mayor que 130 J/g. El pico de CRYSTAF se determina usando al menos 5 por ciento del polímero acumulativo (es decir, el pico debe representar al menos 5 por ciento del polímero acumulativo) y si menos que 5 por ciento del polímero tiene un pico de CRYSTAF identificable, entonces la temperatura de CRYSTAF es 30°C y ΔH es el valor numérico del calor de fusión en J/g. Más preferiblemente, el pico de CRYSTAF mayor contiene al menos 10 por ciento del polímero acumulativo. La figura 2 muestra los datos representados para los polímeros de la invención así como los ejemplos comparativos. Las áreas de pico integradas y las temperaturas pico se calculan mediante un programa de gráficos por ordenador suministrado por el fabricante del instrumento. La línea diagonal mostrada para los polímeros aleatorios comparativos de octeno y etileno corresponden a la ecuación $\Delta T = -0,1299 (\Delta H) + 62,81$.

Aun en otro aspecto, los interpolímeros de bloques de etileno/ α -olefina tienen una fracción molecular que eluye entre 40°C y 130°C cuando se fracciona usando el Fraccionamiento con Elución con Elevación de Temperatura ("TREF"), caracterizado porque el contenido de comonomero de dicha fracción es mayor o igual que la cantidad de (-0,2013) T+ 21,07, donde T es el valor numérico de la temperatura de elución del pico de la fracción por TREF, medida en °C.

Todavía en otro aspecto, los interpolímeros de bloques de etileno/ α -olefina se caracterizan por una recuperación elástica en tanto por ciento para una deformación de 300 por ciento y 1 ciclo, medido en una película moldeada por compresión de un interpolímero de etileno/ α -olefina y tiene una densidad, d, en gramos/centímetro cúbico, donde los valores numéricos de Re y d satisfacen la siguiente relación cuando los interpolímeros de etileno/ α -olefina están esencialmente libres de fase reticulada:

$$Re > 1481 - 1629(d);$$

y preferiblemente

$$Re \geq 1491 - 1629(d);$$

y más preferiblemente:

$$Re \geq 1501 - 1629(d);$$

e incluso más preferiblemente

$$Re \geq 1511 - 1629(d);$$

La figura 3 muestra el efecto de la densidad sobre la recuperación elástica para películas no orientadas elaboradas a partir de algunos interpolímeros de la invención y de copolímeros al azar tradicionales. Para la misma densidad, los interpolímeros de la invención tienen recuperaciones elásticas esencialmente mayores.

En algunas realizaciones, los interpolímeros de bloques de etileno/ α -olefina presentan una resistencia a la tracción por encima de 10 MPa, preferiblemente una resistencia a la tracción ≥ 11 MPa, más preferiblemente una resistencia a la tracción ≥ 13 MPa y/o una elongación de ruptura de al menos 600 por ciento, más preferiblemente al menos 700 por ciento, muy preferiblemente al menos 800 por ciento y lo más preferiblemente al menos 900 por ciento con una velocidad de separación de la cruceta de 11 cm/minuto.

En otras realizaciones, los interpolímeros de bloques de etileno/ α -olefina presentan (1) una relación de módulo de almacenamiento, $G'(25^\circ\text{C})/G'(100^\circ\text{C})$, de 1 a 50, preferiblemente de 1 a 20, más preferiblemente de 1 a 9; y/o (2) una deformación permanente por compresión a 70°C de menos de 80 por ciento, preferiblemente menos que 70 por ciento, especialmente menos que 60 por ciento, menos que 50 por ciento o menos que 40 por ciento, hasta una deformación permanente por compresión de 0 por ciento.

Todavía en otras realizaciones, los interpolímeros de bloques de etileno/ α -olefina presentan una deformación permanente por compresión a 70°C de menos de 80 por ciento, menos de 70 por ciento, menos de 60 por ciento o menos de 50 por ciento. Preferiblemente, la deformación permanente por compresión a 70°C de los interpolímeros de la invención es menos de 40 por ciento, menos de 30 por ciento, menos de 20 por ciento y puede bajar hasta aproximadamente 0 por ciento.

En algunas realizaciones, los interpolímeros de bloques de etileno/ α -olefina presentan un calor de fusión de menos de 85 J/g y/o una resistencia a la adherencia en gránulos igual o menor que 100 libras/pie² (4800 Pa), preferiblemente igual o menor a 50 libras/pie² (2400 Pa), especialmente igual o menor a 5 libras/pie² (240 Pa) y tan bajo como 0 libras/pie² (0 Pa).

En algunos modos de realización, los copolímeros multibloques presentan un PDI que se ajusta a la distribución de Schultz-Flory más que a una distribución de Poisson. Los copolímeros se caracterizan además porque tienen tanto una distribución polidispersa de bloques como una distribución polidispersa de tamaños de bloques y porque presentan una distribución de longitud de bloques más probable. Los copolímeros multibloques preferidos son aquellos que contienen 4 o más bloques o segmentos incluyendo los bloques terminales. Más preferiblemente, los copolímeros incluyen al menos 5, 10 ó 20 bloques o segmentos incluyendo los bloques terminales.

El contenido de comonomero se puede medir usando cualquier técnica adecuada, prefiriéndose las técnicas basadas en la espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN). Además, para polímeros o mezclas de polímeros que tienen curvas de TREF relativamente amplias, el polímero se fracciona de forma adecuada primero usando TREF en dos fracciones que tienen cada una un intervalo de temperatura de elución en un intervalo de 10°C o menos. Es decir, cada fracción eluida tiene una ventana de temperatura de obtención de 10°C o menos. Usando esta técnica, dichos interpolímeros de bloques tienen al menos una de dichas fracciones que tiene un contenido molar de comonomero mayor que una fracción correspondiente del interpolímero comparable.

En otro aspecto, el interpolímero de bloques de la invención, preferentemente un copolímero multibloques, tiene un pico (pero no solo una fracción molecular) que eluye entre 40°C y 130°C (pero sin recoger y/o aislar fracciones individuales), caracterizado porque dicho pico, tiene un contenido de comonomero estimado por espectroscopía de infrarrojos cuando se expande usando un cálculo del área a la anchura total a la mitad del máximo (FWHM), tiene un contenido molar medio de comonomero al menos 5 por ciento superior, más preferentemente al menos 10 por ciento superior, que el de un pico de interpolímero de etileno al azar comparable a la misma temperatura de elución y expandido usando un cálculo del área a la anchura total a la mitad del máximo (FWHM), en el que dicho interpolímero de etileno al azar comparable tiene los mismos comonomeros y tiene un índice de fluidez, densidad y contenido molar en comonomero (basado en el polímero completo) dentro del margen de 10 por ciento el que tiene el interpolímero de bloques. Preferiblemente, la Mw/Mn del interpolímero comparable también está en el 10 por ciento de la del interpolímero con estructura de bloques y/o el interpolímero comparable tiene un contenido de comonomero total en el 10 por ciento en peso del que tiene el interpolímero con estructura de bloques. El cálculo de la anchura total a la mitad del máximo (FWHM) se basa en la relación de las áreas de respuesta del metilo y el metileno [CH₃/CH₂] del detector de infrarrojos del ATREF, donde el pico de mayor intensidad (el mayor) se identifica a partir de la línea de base y a continuación se determina el área a la FWHM. Para una distribución usando un pico de ATREF, el área a la FWHM se define como el área bajo la curva entre T₁ y T₂, donde T₁ y T₂ son puntos determinados, de izquierda a derecha del pico de ATREF, dividiendo la altura del pico por dos y luego dibujando una línea horizontal paralela a la línea de base que intersecta las porciones izquierda y derecha de la curva de ATREF. Se elabora una curva de calibración para el contenido de comonomero usando copolímeros al azar de etileno/α-olefina representando el contenido de comonomero por RMN frente a la relación de áreas a la FWHM del pico obtenido por TREF. Para este procedimiento por infrarrojos, la curva de calibración se genera a partir del mismo tipo de comonomero de interés. El contenido de comonomero del pico de TREF del polímero de la invención se puede determinar a partir de esta curva de calibración usando como referencia la relación de áreas a la FWHM de metilo: metileno [CH₃/CH₂] del pico de TREF.

El contenido de comonomero se puede medir usando cualquier técnica adecuada, prefiriéndose las técnicas basadas en la espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN). Usando esta técnica, dichos interpolímeros con estructura en bloques tienen un contenido molar de comonomero mayor que el interpolímero comparable correspondiente.

Como se ha indicado antes en el presente documento, el interpolímero de bloques de la invención tiene un contenido en comonomero de la fracción por TREF que eluye entre 40 y 130°C mayor o igual que la cantidad (-0,213) T + 21,07, donde T es el valor numérico de la temperatura de elución del pico de la fracción por TREF que se compara, medida en °C.

La figura 4 muestra gráficamente un modo de realización de los interpolímeros de bloques de etileno y 1-octeno en el que una representación gráfica del contenido de comonomero frente a la temperatura de elución de TREF para varios interpolímeros (copolímeros al azar) de etileno/1-octeno comparables se ajusta a la línea que representa (-0,213) T + 20,07 (línea continua). La línea de la ecuación (-0,213) T + 21,07 se muestra con un línea discontinua. También se muestran los contenidos de comonomero para las fracciones de varios interpolímeros de bloques de etileno/1-octeno de la invención (copolímeros multibloques). Todas las fracciones de interpolímeros de bloques tienen un contenido de 1-octeno significativamente mayor que cualquier línea a temperaturas de elución equivalentes. Este resultado es característico del interpolímero de la invención y se cree que es debido a la presencia de bloques diferenciados en las cadenas poliméricas que tienen tanto naturaleza cristalina como amorfa.

La figura 5 muestra gráficamente la curva de TREF y los contenidos de comonomero de las fracciones de polímero para el Ejemplo 5 y El ejemplo Comparativo F* que se presentarán a continuación. El pico que eluye desde 40 a 130°C, preferiblemente desde 60°C a 95°C para ambos polímeros se fracciona en tres partes, eluyendo cada parte sobre un intervalo de temperatura menor que 10°C. Los datos reales para el ejemplo 5 se representan por triángulos. El experto en la técnica puede apreciar que se puede construir una curva de calibración apropiada para interpolímeros que contienen monómeros diferentes y una línea usada como ajuste comparativo respecto a los valores de TREF obtenidos de interpolímeros comparativos de los mismos monómeros, preferiblemente copolímeros

al azar preparados usando un catalizador metalocénico u otra composición de catalizador homogéneo. Los interpolímeros de la invención se caracterizan por un contenido molar de comonomero al menos 5 por ciento mayor, más preferiblemente al menos 10 por ciento mayor que el valor determinado a partir de la curva de calibración a la misma temperatura de elución por TREF, preferiblemente.

- 5 Además de los aspectos y propiedades anteriores descritos en la presente memoria, los polímeros de la invención se pueden caracterizar por una o más características adicionales. En un aspecto, el polímero de la invención es un interpolímero olefínico que comprende etileno y uno o más comonomeros copolimerizables en forma polimerizada, caracterizados por bloques o segmentos múltiples de dos o más unidades monoméricas polimerizadas que se diferencian en sus propiedades químicas o físicas (interpolímeros con estructura en bloques), más preferiblemente
- 10 un copolímero multibloques, teniendo dicho interpolímero de bloques una fracción molecular que eluye entre 40°C y 130°C cuando se fracciona usando incrementos por TREF, caracterizado porque dicha fracción tiene un contenido molar de comonomero al menos 5 por ciento mayor, más preferiblemente al menos 10, 15, 20 ó 25 por ciento mayor, que el de la fracción del interpolímero aleatorio de etileno comparable que eluye entre las mismas temperaturas, donde dicho interpolímero aleatorio de etileno comparable que comprende el(los) mismo(s) comonomero(s),
- 15 preferiblemente es(son) el(los) mismo(s) comonomero(s), y tiene un índice de fusión, densidad y contenido molar de comonomero (basado en el polímero completo) en el 10 por ciento de los interpolímeros con estructura en bloques. Preferiblemente, la Mw/Mn del interpolímero comparable también está en el 10 por ciento de la del interpolímero con estructura de bloques y/o el interpolímero comparable tiene un contenido de comonomero total en el 10 por ciento en peso del que tiene el interpolímero con estructura de bloques.
- 20 Todavía en otro aspecto, el polímero de la invención es un interpolímero olefínico que comprende preferentemente etileno y uno o más comonomeros de α -olefina copolimerizables en forma polimerizada, caracterizado por bloques o segmentos múltiples de dos o más unidades monoméricas polimerizadas que se diferencian en sus propiedades químicas o físicas (interpolímero con estructura en bloques), lo más preferiblemente un copolímero multibloques, teniendo dicho interpolímero de bloques una fracción molecular que eluye entre 40°C y 130°C cuando se fracciona usando incrementos de TREF, caracterizado porque cada fracción que tiene un contenido de comonomero de al
- 25 menos aproximadamente 6 por ciento en moles tiene un punto de fusión mayor que aproximadamente 100°C. Para aquellas fracciones que tienen un contenido de comonomero de aproximadamente 3 por ciento en moles a aproximadamente 6 por ciento en moles, cada fracción tiene un punto de fusión por DSC de aproximadamente 110°C o mayor. Más preferiblemente, dichas fracciones poliméricas que tienen al menos 1 por ciento en moles de comonomero tienen un punto de fusión por DSC que corresponde a la ecuación:
- 30

$$T_m \geq (-5,5926)(\text{porcentaje en moles de comonomero en la fracción}) + 135,90.$$

- Todavía en otro aspecto, el polímero de la invención es un interpolímero olefínico que comprende preferentemente etileno y uno o más comonomeros de α -olefina copolimerizables en forma polimerizada, caracterizado por bloques o segmentos múltiples de dos o más unidades monoméricas polimerizadas que se diferencian en sus propiedades químicas o físicas (interpolímero con estructura en bloques), lo más preferiblemente un copolímero multibloques,
- 35 teniendo dicho interpolímero de bloques una fracción molecular que eluye entre 40°C y 130°C cuando se fracciona usando incrementos de TREF, caracterizado porque cada fracción que tiene una temperatura de elución por ATREF mayor que o igual a aproximadamente 76°C, tiene una entalpía de fusión (calor de fusión) medida por DSC que se corresponde con la ecuación:

40 **Calor de fusión (J/g) $\leq$ (3,1718)(temperatura de elución por ATREF en grados centígrados) – 136,58,**

- Los interpolímeros de bloques tienen una fracción molecular que eluye entre 40°C y 130°C, cuando se fracciona usando incrementos de TREF, caracterizada porque cada fracción que tiene una temperatura de elución por ATREF entre 40°C y menos de aproximadamente 76°C, tiene una entalpía de fusión (calor de fusión) medida por DSC que se corresponde con la ecuación:
- 45

$$\text{Calor de fusión (J/g)} \leq (1,1312)(\text{temperatura de elución por ATREF en grados centígrados}) + 22,97.$$

Medida de la composición de comonomero del pico de ATREF por detector de infrarrojos

- La composición de comonomero del pico de TREF se puede medir usando un detector de infrarrojos disponible en Polymer Char, Valencia, España (<http://www.polymerchar.com/>).
- 50

- El "modo composición" del detector está equipado con un sensor de medida (CH_2) y un sensor de composición (CH_3) que están provistos con filtros de infrarrojo de banda estrecha en la región de 2800-3000 cm^{-1} . El sensor de medida detecta los átomos de carbono del metileno (CH_2) en el polímero (que se relacionan directamente con la concentración de polímero en disolución), mientras que el sensor de composición detecta los grupos metilo (CH_3) del polímero. La relación matemática entre la señal de composición (CH_3) dividida entre la señal de medida (CH_2) es sensible al contenido de comonomero del polímero medido en disolución y su respuesta se calibra con patrones de copolímeros de etileno y alfa-olefina bien conocidos.
- 55

Quando se usa el detector con un instrumento de ATREF proporciona tanto una señal de respuesta de concentración (CH_2) como de composición (CH_3) del polímero eluido durante el procedimiento de TREF. Se puede obtener una calibración específica para el polímero midiendo la relación de áreas entre la señal de CH_3 y la de CH_2 para polímeros de contenido de comonomero conocido (preferiblemente medido por RMN). El contenido de comonomero de un pico de ATREF de un polímero se puede estimar aplicando la calibración de referencia de la relación de áreas de las respuestas individuales de CH_3 y CH_2 (es decir, la relación de áreas CH_3/CH_2 frente al contenido de comonomero).

El área de los picos se puede calcular usando un cálculo a la anchura total a la mitad del máximo (FWHM) después de aplicar las líneas de base apropiadas para integrar las respuestas de señal individuales a partir del cromatograma de TREF. El cálculo de la anchura total a la mitad del máximo (FWHM) se basa en la relación de las áreas de respuesta del metilo y el metileno [CH_3/CH_2] del detector de infrarrojos del ATREF, donde el pico de mayor intensidad (el mayor) se identifica a partir de la línea de base y a continuación se determina el área a la FWHM. Para una distribución usando un pico de ATREF, el área a la FWHM se define como el área bajo la curva entre T1 y T2, donde T1 y T2 son puntos determinados, de izquierda a derecha del pico de ATREF, dividiendo la altura del pico por dos y luego dibujando una línea horizontal paralela a la línea de base que intersecta las porciones izquierda y derecha de la curva de ATREF.

La aplicación de la espectroscopía de infrarrojos a la medida del contenido de comonomero de los polímeros en estos métodos de ATREF-infrarrojos es, en principio, similar a la de los sistemas GPC/PTIR como se describe en las siguientes referencias: Markovich, Ronald P.; Hazlitt, Lonnie G.; Smith, Linley; "Development of gel-permeation chromatography-Fourier transform infrared spectroscopy for characterization of ethylene-based polyolefin copolymers". *Polymeric Materials Science and Engineering* (1991), 65, 98-100; y Deslauriers, P. J.; Rohlfing, D.C.; Shieh, E. T.; "Quantifying short chain branching microstructures in ethylene-1-olefin copolymers using size exclusion chromatography and Fourier transform infrared spectroscopy (SEC-FTIR)", *Polymer* (2002), 43,59-170.

En otras formas de realización, el interpolímero de etileno/ α -olefina de la invención se caracteriza por un índice de bloques promedio, ABI, que varía de 0,1 y hasta 1,0 y una distribución de peso molecular, M_w/M_n , mayor que 1,3. El índice de bloques promedio, ABI, es el peso ponderado del índice de bloques ("BI") para cada una de las fracciones de polímero obtenida por TREF preparativa de 20°C a 110°C, con un incremento de 5°C:

$$ABI = \sum (w_i BI_i)$$

donde BI_i es el índice de bloques para la fracción i del interpolímero de etileno/ α -olefina de la invención por TREF preparativa y w_i es el porcentaje en peso de la fracción i.

Para cada fracción de polímero, BI se define por una de las dos ecuaciones siguientes (ambas dan el mismo valor de BI):

$$BI = \frac{1/T_X - 1/T_{XO}}{1/T_A - 1/T_{AB}} \quad BI = -\frac{\ln P_X - \ln P_{XO}}{\ln P_A - \ln P_{AB}}$$

o bien

donde T_X es la temperatura de elución por ATREF preparativa para la fracción i (expresada preferiblemente en Kelvin), P_X es la fracción molar de etileno para la fracción i que se puede medir por RMN o por IR como se describe antes. P_{AB} es la fracción molar de etileno en el interpolímero de etileno/ α -olefina completo (antes de fraccionamiento) que también se puede medir por RMN o por IR. T_A y P_A son la temperatura de elución por ATREF y la fracción molar de etileno para los "segmentos duros" puros (que se refieren a los segmentos cristalinos del interpolímero). Como una aproximación de primer orden, los valores de T_A y P_A se ajustan a aquellos para homopolímero de polietileno de alta densidad, si los valores reales para los "segmentos duros" no están disponibles. Para los cálculos presentados en la presente memoria, T_A es 372°K, P_A es 1.

T_{AB} es la temperatura por ATREF para un copolímero al azar de la misma composición y que tiene una fracción molar de etileno de P_{AB} . T_{AB} se puede calcular a partir de la siguiente ecuación:

$$\ln P_{AB} = \alpha/T_{AB} + \beta$$

donde α y β son dos constantes que se pueden determinar por calibración usando una serie de copolímeros de etileno al azar conocidos. Nótese que α y β pueden variar de un instrumento a otro. Por otro lado, sería necesario crear su propia curva de calibración con la composición de polímero de interés y también en un intervalo de pesos moleculares similares en lo que se refiere a las fracciones. Hay un ligero efecto del peso molecular. Si se obtiene la curva de calibración a partir de intervalos de peso molecular similares, dicho efecto debería ser básicamente despreciable. En algunas formas de realización, copolímeros de etileno al azar satisfacen la siguiente relación:

$$\ln P = -237,83/T_{ATREF} + 0,639$$

T_{XO} es la temperatura por ATREF para un copolímero al azar de la misma composición y que tiene una fracción molar de etileno de P_X . T_{XO} se puede calcular a partir de $\ln P_X = \alpha/T_{XO} + \beta$. Por el contrario, P_{XO} es la fracción molar de etileno para un copolímero al azar de la misma composición y que tiene una temperatura por ATREF de T_X , que se pueden calcular a partir de $\ln P_{XO} = \alpha/T_X + \beta$.

Una vez que se obtiene el índice de bloques (BI) para cada fracción por TREF preparativa, se calcula el índice de bloques promedio en peso, ABI, para todo el polímero, en algunas realizaciones, ABI varía de 0,1 a 0,3. En otros modos de realización, ABI es mayor que 0,3 y hasta 1,0. Preferiblemente, ABI variará en el intervalo de 0,4 a 0,7, de 0,5 a 0,7, o de 0,6 a 0,9. En algunos modos de realización, ABI está en el intervalo de 0,3 a 0,9, de 0,3 a 0,8, o de 0,3 a 0,7, de 0,3 a 0,6, de 0,3 a 0,5, o de 0,3 a 0,4. En otros modos de realización, ABI está en el intervalo de 0,4 a 1,0, de 0,5 a 1,0, o de 0,6 a 1,0, de 0,7 a 1,0, de 0,8 a 1,0, o de 0,9 a 1,0.

Otra característica del interpolímero de etileno/ α -olefina de la invención es que el interpolímero de etileno/ α -olefina de la invención comprende al menos una fracción polimérica que se puede obtener por TREF preparativa, donde la fracción tiene un índice de bloques de al menos 0,5 y hasta 1,0 y una distribución de peso molecular, M_w/M_n , mayor que 1,3. En algunos modos de realización, la fracción de polímero tiene un índice de bloques mayor que 0,6 y hasta 1,0, mayor que 0,7 y hasta 1,0, mayor que 0,8 y hasta 1,0, o mayor que 0,9 y hasta 1,0.

Para copolímeros de etileno y una α -olefina, los polímeros de la invención, a no ser que se indique de otro modo, presentan preferiblemente (1) un PDI mayor que 1,3, más preferiblemente al menos 1,5, al menos 1,7 o al menos 2,0, y lo más preferible al menos 2,6, hasta un valor máximo de 5,0, más preferiblemente hasta un máximo de 3,5 y especialmente hasta un máximo de 2,7; (2) un calor de fusión de 80 J/g o menos; (3) un contenido de etileno de al menos 50 por ciento en peso; (4) una temperatura de transición vítrea, T_g , menor que -25°C , más preferiblemente menor que -30°C y/o (5) una y solo una T_m .

Además, los polímeros de la invención pueden tener, solo o en combinación con cualquiera de las otras propiedades descritas en la presente memoria, un módulo de almacenamiento, G' , tal que el $\log(G')$ es mayor que o igual a 400 kPa, preferiblemente mayor que o igual a 1,0 MPa, a una temperatura de 100°C . Además, los polímeros de la invención presentan un módulo de almacenamiento relativamente plano en función de la temperatura en el intervalo de 0 a 100°C (como se muestra en la figura 6) que es característico de los copolímeros de bloques y hasta el momento desconocido para un copolímero olefinico, especialmente un copolímero de etileno y una o más α -olefinas C_{3-8} alifáticas. (En este contexto mediante la expresión "relativamente plano" se indica que $\log G'$ (en Pascales) disminuye en menos de un orden de magnitud entre 50 y 100°C , preferiblemente entre 0 y 100°C).

Los interpolímeros de la invención se pueden caracterizar además por una profundidad de penetración en análisis termomecánico de 1 mm a una temperatura de al menos 90°C así como un módulo de flexión de 3 kpsi (20 MPa) a 13 kpsi (90 MPa). Alternativamente, los interpolímeros de la invención pueden tener una profundidad de penetración en análisis termomecánico de 1 mm a una temperatura de al menos 104°C así como un módulo de flexión de al menos 3 kpsi (20 MPa). Se pueden caracterizar por una resistencia a la abrasión (o pérdida de volumen) de menos de 90 mm^3 . La figura 7 muestra el TMA (1 mm) frente al módulo de flexión para los polímeros de la invención en comparación con otros polímeros conocidos. Los polímeros de la invención tienen mejor equilibrio flexibilidad-resistencia al calor que los otros polímeros.

En ciertas realizaciones, los interpolímeros de bloques de etileno/ α -olefina tienen un índice de fluidez, I_2 , de 0,75 a 1,5 g/10 minutos, de 1 a 6 g/10 minutos o de 0,5 a 10 g/10 minutos. En algunos modos de realización, el índice de fluidez para los interpolímeros de bloques de etileno/ α -olefina es 1 g/10 minutos, 3 g/10 minutos o 5 g/10 minutos.

Los polímeros pueden tener pesos moleculares, M_w , de 1.000 g/mol a 5.000.000 g/mol, preferiblemente de 1.000 g/mol a 1.000.000, más preferiblemente de 10.000 g/mol a 500.000 g/mol y especialmente de 10.000 g/mol a 300.000 g/mol.

El procedimiento para elaborar los polímeros ha sido descrito en las siguientes solicitudes de patente: solicitud provisional de Estados Unidos nº 60/553.906, presentada el 17 de marzo de 2004; solicitud provisional de Estados Unidos nº 60/662.937, presentada el 17 de marzo de 2005; solicitud provisional de Estados Unidos nº 60/662.939, presentada el 17 de marzo de 2005; solicitud provisional de Estados Unidos nº 60/5662938, presentada el 17 de marzo de 2005; solicitud PCT nº PCT/US2005/008916, presentada el 17 de marzo de 2005; solicitud PCT nº PCT/US2005/008915, presentada el 17 de marzo de 2005; y solicitud PCT nº PCT/US2005/008917, presentada el 17 de marzo de 2005.

Por ejemplo, uno de dichos procedimientos comprende poner en contacto etileno y opcionalmente uno o más monómeros de α -olefina polimerizables por adición, distintos del etileno, en condiciones de polimerización por adición con una composición catalítica que comprende:

la mezcla o producto de reacción que resulta de combinar:

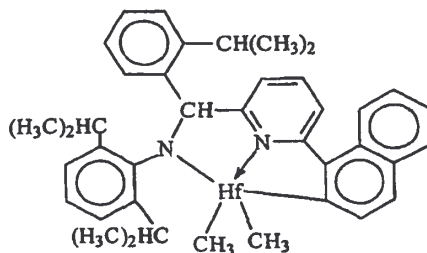
(A) un primer catalizador de polimerización de olefinas con un índice de incorporación de comonómero elevado,

(B) un segundo catalizador de polimerización de olefinas que tiene un índice de incorporación de comonómero menor que 90 por ciento, preferiblemente menor que 50 por ciento, más preferiblemente menor que 5 por ciento del índice de incorporación de comonómero del catalizador (A), y

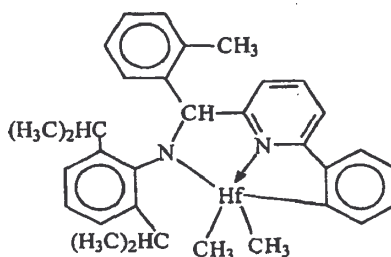
(C) un agente de transferencia de cadena.

5 Catalizadores y agentes de transferencia de cadena representativos son los siguientes.

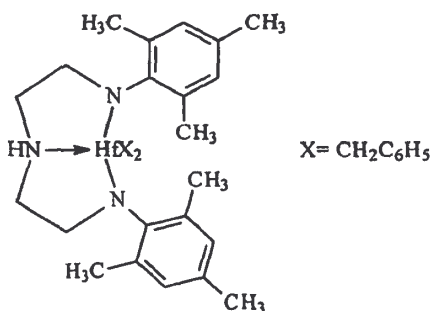
El **Catalizador (A1)** es dimetil-[N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(2-isopropilfenil)(α -naftalen-2-diil-(6-piridin-2-diil)metano)]hafnio, preparado de acuerdo con las enseñanzas del documento WO 03/40195, 2003US0204017, USSN 10/429.024, presentado el 2 de mayo de 2003, y el documento WO 04/24740.



10 El **Catalizador (A2)** es dimetil-[N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(2-metilfenil)(1,2-fenileno-(6-piridin-2-diil)metano)]hafnio, preparado de acuerdo con las enseñanzas del documento WO 03/40195, 2003US0204017, USSN 10/429.024, presentado el 2 de mayo de 2003, y el documento WO 04/24740.

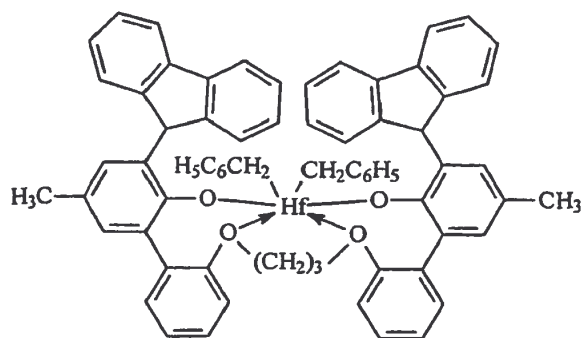


El **Catalizador (A3)** es el dibencil-bis[N,N'-(2,4,6-tri(metilfenil)amido)etilendiamina]hafnio.

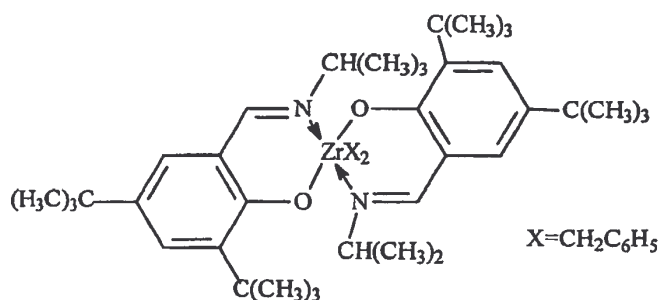


15

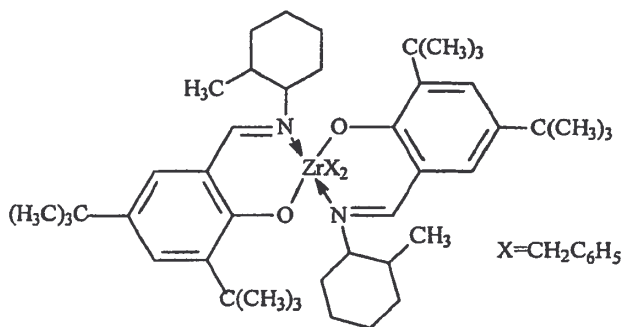
El **Catalizador (A4)** es dibencil-bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)ciclohexano-1,2-diil zirconio (IV), preparado sustancialmente de acuerdo con las enseñanzas del documento US-A-2004/0010103.



El **Catalizador (B1)** es dibencil-1,2-bis-(3,5-di-t-butilfenil)(1-(N-(1-metiletil)imino)metil)(2-oxoil)zirconio.

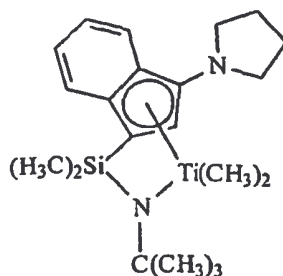


El **Catalizador (B2)** es dibencil-1,2-bis-(3,5-di-t-butilfenil)(1-(N-(2-metilciclohexil)imino)metil)(2-oxoil)zirconio.

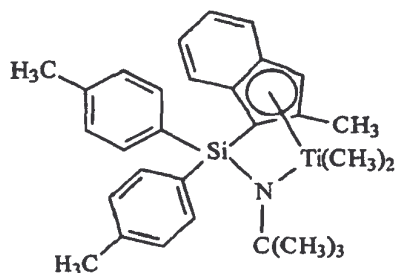


5

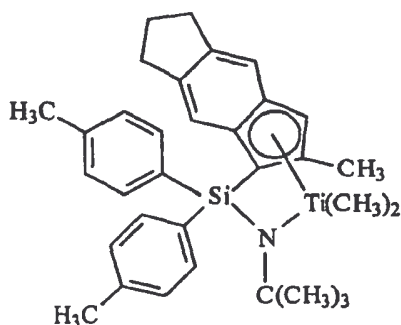
El **Catalizador (C1)** es dimetil-(t-butilamido)dimetil(3-N-pirrolil-1,2,3,3a,7a-η-inden-1-il)silanotitanio preparado esencialmente de acuerdo con las enseñanzas del documento USP 6.268.444:



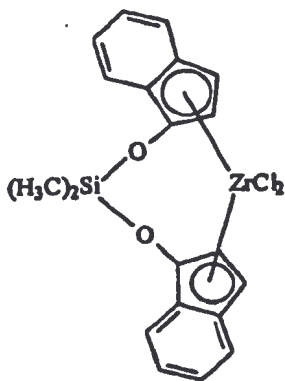
10 El **Catalizador (C2)** es dimetil-(t-butilamido)di(4-metilfenil)(2-metil-1,2,3,3a,7a-η-inden-1-il)silanotitanio preparado esencialmente de acuerdo con las enseñanzas del documento US-A-2003/004286:



El **Catalizador (C3)** es dimetil-(t-butilamido)di(4-metilfenil)(2-metil-1,2,3,3a,8a-η-s-indacen-1-il)silanotitanio preparado esencialmente de acuerdo con las enseñanzas del documento US-A-2003/004286:



- 5 El **Catalizador (D1)** es el dicloruro de bis(dimetildisiloxano)(inden-1-il)zirconio disponible en Sigma-Aldrich.



- 10 **Agentes de transferencia de cadena.** Los agentes de transferencia de cadena empleados incluyen dietilzinc, di(i-butil)zinc, di(n-hexil)zinc, trietilaluminio, triocetilaluminio, trietilgalio, i-butilaluminio bis(dimetil(t-butil)siloxano), i-butilaluminio bis(di(trimetilsilil)amida), n-octilaluminio di(piridin-2-metóxido), bis(n-octadecil)i-butilaluminio, i-butilaluminio bis(di(n-pentil)amida), n-octilaluminio bis(2,6-di-t-butilfenóxido), n-octilaluminio di(etil(1-naftil)amida), etilaluminio bis(t-butildimetilsilóxido), etilaluminio di(bis(trimetilsilil)amida), etilaluminio bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanoamida), n-octilaluminio bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanoamida), n-octilaluminio bis(dimetil(t-butil)silóxido), etilzinc (2,6-difenilfenóxido) y etilzinc (t-butóxido).

- 15 Preferentemente, el procedimiento anterior adopta la forma de un proceso en disolución continuo para formar copolímeros de bloques, en especial copolímeros multibloques, preferentemente copolímeros multibloques lineales de dos o más monómeros, más especialmente etileno y una α-olefina C₄₋₂₀, usando varios catalizadores que no puedan interactuar. Es decir, los catalizadores son químicamente diferentes. En condiciones de polimerización en disolución continua, el procedimiento es adecuado idealmente para la polimerización de mezclas de monómeros con conversiones de monómero elevadas. En estas condiciones de polimerización, la transferencia del agente de
- 20 transferencia de cadena al catalizador se hace ventajosa en comparación con el crecimiento de la cadena y los copolímeros multibloques, especialmente los copolímeros multibloques lineales, se forman con una eficacia elevada.

Los interpolímeros de la invención se pueden diferenciar de los copolímeros al azar convencionales, las mezclas físicas de polímeros y los copolímeros de bloques preparados por adición secuencial de monómeros, catálisis

fluxional o técnicas de polimerización viva aniónica o catiónica. En particular, en comparación con un copolímero al azar de los mismos monómeros y de igual contenido de monómero para una cristalinidad o módulo equivalentes, los interpolímeros de la invención tienen mejor (mayor) resistencia al calor medida por su punto de fusión, mayor temperatura de penetración por TMA, mayor resistencia a la tracción a alta temperatura y/o mayor módulo de almacenamiento por torsión a alta temperatura, como se determina mediante análisis mecánico dinámico. En comparación con los copolímeros al azar que contienen los mismos monómeros y tienen el mismo contenido de monómero, un interpolímero de la invención presenta una menor deformación permanente por compresión, particularmente a altas temperaturas, menor relajación de la tensión, mayor resistencia a la deformación retardada, mayor resistencia al desgarro, mayor resistencia a la adherencia, un endurecimiento más rápido debido a una mayor temperatura de cristalización (solidificación), mayor recuperación (particularmente a elevadas temperaturas), mejor resistencia a la abrasión, mayor fuerza de retracción y mejor capacidad de admisión de aceite y de agentes de relleno.

Los interpolímeros de la invención también presentan una relación singular entre la cristalización y la distribución de las ramificaciones. Es decir, los interpolímeros de la invención presentan una diferencia relativamente grande entre la temperatura del pico mayor medido usando CRYSTAF y usando DSC en función del calor de fusión, especialmente en comparación con los copolímeros al azar que contienen los mismos monómeros y con el mismo nivel de monómero o con las mezclas físicas de polímeros, tales como una mezcla de un polímero de alta densidad y un copolímero de densidad inferior, para una densidad total equivalente. Se cree que esta característica única de los interpolímeros de la invención es debida a la distribución singular del comonómero de bloques dentro de la estructura del polímero. En particular, los interpolímeros de la invención pueden comprender bloques alternos con diferente contenido de comonómero (incluyendo bloques de homopolímero). Los interpolímeros de la invención también pueden comprender una distribución en el número y/o el tamaño de bloque de los bloques poliméricos de diferente densidad o contenido de comonómero, que es una distribución de tipo Schultz-Flory. Además, los interpolímeros de la invención también presentan un único pico de punto de fusión y un perfil de temperatura de cristalización que es esencialmente independiente de la densidad, módulo y morfología del polímero. En un modo de realización preferido, el orden microcristalino de los polímeros manifiesta esférulas y lamelas características que se pueden distinguir de los copolímeros de bloques o aleatorios, incluso para valores de PDI que son menos que 1,7 o incluso menos que 1,5 hasta menos que 1,3.

Además, los interpolímeros de la invención se pueden preparar usando técnicas para influir en el grado o el nivel de estructura en bloques. Es decir, la cantidad de comonómero y la longitud de cada bloque o segmento polimérico puede ser alterada controlando la relación y el tipo de catalizador y agente de transferencia de cadena así como la temperatura de polimerización y otras variables de la polimerización. Un beneficio sorprendente de este fenómeno es el descubrimiento de que a medida que el grado de estructura de bloques aumenta, las propiedades ópticas, resistencia al desgarro y propiedades de recuperación a alta temperatura del polímero resultante mejoran. En particular, la claridad óptica disminuye mientras que la nitidez, resistencia al desgarro y las propiedades de recuperación a alta temperatura aumentan a medida que el número medio de bloques en el polímero aumenta. Eligiendo combinaciones de agentes de transferencia de cadena y catalizadores que tengan la capacidad de transferencia de cadena deseada (velocidades elevadas de transferencia con niveles bajos de finalización de cadena) se eliminan de forma eficaz otras formas de terminación del polímero. Consecuentemente, se observa una pequeña o ninguna eliminación de β -hidruro en la polimerización de mezclas de comonómero de etileno/ α -olefina según los modos de realización de la invención y los bloques cristalinos resultantes son altamente, o esencialmente en su totalidad, lineales, presentando pocas o ninguna ramificaciones de cadena larga.

Se pueden preparar selectivamente polímeros con extremos de cadena altamente cristalinos según los modos de realización de la invención. En aplicaciones de elastómeros, al reducir la cantidad relativa de polímero que finaliza con un bloque amorfo se reduce el efecto de dilución intermolecular sobre las regiones cristalinas. Este resultado se puede obtener eligiendo agentes de transferencia de cadena y catalizadores que tengan una respuesta apropiada frente al hidrógeno y otros agentes de terminación de cadena. Específicamente, si el catalizador que produce un polímero altamente cristalino es más susceptible de terminación de cadena (tal como si se usa hidrógeno) que el catalizador responsable de producir el segmento polimérico menos cristalino (tal como mediante la incorporación de un comonómero superior, por regioerror o formación de polímeros atácticos), entonces los segmentos poliméricos altamente cristalinos poblarán preferentemente las regiones terminales del polímero. No solo los grupos finalizados resultantes son cristalinos sino que, después de la terminación, el sitio catalítico que forma polímeros altamente cristalinos está de nuevo disponible para reiniciar la formación del polímero. El polímero inicialmente formado es por lo tanto otro segmento polimérico altamente cristalino. Consecuentemente, ambos extremos del copolímero multibloques resultante son preferentemente altamente cristalinos.

Los interpolímeros de bloques de etileno/ α -olefina usados en los modos de realización de la invención son preferiblemente interpolímeros de etileno con al menos una α -olefina C_3 - C_{20} . Se prefieren especialmente los copolímeros de etileno y una α -olefina C_3 - C_{20} . Los interpolímeros pueden comprender además una diolefina C_4 - C_{18} y/o alquienilbenceno. Comonómeros insaturados adecuados útiles para polimerización con etileno incluyen, por ejemplo, α -olefinas C_3 - C_{20} tales como propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno y similares. Se prefieren especialmente el 1-buteno y el 1-octeno. Otros monómeros adecuados incluyen estireno, estirenos sustituidos con halo o alquilo, vinilbenzociclobutano, 1,4-hexadieno y 1,7-octadieno.

También se incluyen mezclas de dichas olefinas así como mezclas de dichas olefinas con compuestos diolefinicos C_4-C_{40} .

Ejemplos de monómeros de α -olefina adecuados incluyen, aunque sin quedar limitados a los mismos propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, y 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno, 1-eicoseno, 3-metil-1-buteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 4,6-dimetil-1-hepteno, 4-vinilciclohexeno, vinilciclohexano, norbornadieno, etilideno norborneno, dienos C_4-C_{40} , incluyendo aunque sin quedar limitados a los mismos 1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, otras α -olefinas C_4-C_{40} y similares. En algunos modos de realización, la α -olefina es propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno o una combinación de ellos. Aunque cualquier compuesto hidrocarbonado que contenga un grupo α -vinilo se puede usar en los modos de realización de la invención, los aspectos prácticos tales como la disponibilidad del monómero, el coste y la capacidad para eliminar convenientemente el monómero sin reaccionar del polímero resultante pueden volverse más problemáticos a medida que el peso molecular del monómero se hace demasiado elevado.

Los procedimientos de polimerización descritos en la presente memoria son muy adecuados para la producción de polímeros olefinicos que comprenden monómeros aromáticos de monovinilideno incluyendo estireno, o-metilestireno, p-metilestireno, t-butilestireno y similares. En particular, siguiendo las enseñanzas de la presente memoria se pueden preparar interpolímeros que comprenden etileno y estireno. Opcionalmente, se pueden preparar copolímeros que comprenden etileno, estireno y una alfa-olefina C_3-C_{20} que comprenden opcionalmente un dieno C_4-C_{20} y que presentan propiedades mejoradas.

Los monómeros de dieno no conjugado adecuados pueden ser de cadena lineal, de cadena ramificada o hidrocarburos cíclicos que tienen de 6 a 15 átomos de carbono. Los ejemplos de dienos no conjugados adecuados incluyen, pero sin limitarse a ellos, dienos acíclicos de cadena lineal, tales como 1,4-hexadieno, 1,6-octadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, dienos acíclicos de cadena ramificada, tales como 5-metil-1,4-hexadieno; 3,7-dimetil-1,6-octadieno; 3,7-dimetil-1,7-octadieno e isómeros mezclados de dihidromirceno y dihidroocineno, dienos alicíclicos de anillo único, tales como 1,3-ciclopentadieno; 1,4-ciclohexadieno; 1,5-ciclooctadieno y 1,5-ciclododecadieno, y dienos de anillo enlazados o con multianillos alicíclicos condensados, tales como tetrahidroindeno, metiltetrahidroindeno, dicitopentadieno, biciclo-(2,2,1)-hepta-2,5-dieno; norbornenos de alqueno, alquilideno, cicloalqueno y cicloalqueno, tal como 5-metilen-2-norborneno (MNB); 5-propenil-2-norborneno, 5-isopropiliden-2-norborneno, 5-(4-ciclopentenil)-2-norborneno, 5-ciclohexiliden-2-norborneno, 5-vinil-2-norborneno y norbornadieno. De los dienos típicamente usados para preparar los EPDM, dienos particularmente preferidos son el 1,4-hexadieno (HD), 5-etilideno-2-norborneno (ENB), 5-vinilideno-2-norborneno (VNB), 5-metilen-2-norborneno (MNB) y dicitopentadieno (DCPD). Los dienos especialmente preferidos son el 5-etilideno-2-norborneno (ENB) y el 1,4-hexadieno (HD).

Un tipo de polímeros adecuados que se puede elaborar según los modos de realización de la invención son los interpolímeros de bloques elastoméricos de etileno, una α -olefina C_3-C_{20} , especialmente propileno, y opcionalmente uno o más monómeros diénicos. Las α -olefinas preferidas para ser usadas en este modo de realización de la presente invención están representadas por la fórmula $CH_2=CHR^*$, en donde R^* es un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 12 átomos de carbono. Los ejemplos de α -olefinas adecuadas incluyen, pero sin limitarse a ellas, propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno. Una α -olefina particularmente preferida es el propileno. Los polímeros con base de propileno se denominan generalmente en la técnica polímeros EP o EPDM. Dienos adecuados para usarlos en la preparación de dichos polímeros, especialmente polímeros multibloques de tipo EPDM, incluyen dienos conjugados o no conjugados, de cadena lineal o ramificada, cíclicos o policíclicos que comprenden de 4 a 20 átomos de carbono. Los dienos preferidos incluyen 1,4-pentadieno, 1,4-hexadieno, 5-etiliden-2-norborneno, dicitopentadieno, ciclohexadieno y 5-butiliden-2-norborneno. Un dieno particularmente preferido es el 5-etiliden-2-norborneno.

Debido a que los polímeros que contienen dieno comprenden segmentos o bloques alternados que contienen cantidades mayores o menores del dieno (incluyendo ninguno) y α -olefina, la cantidad total de dieno y α -olefina se puede reducir sin perder las propiedades subsiguientes del polímero. Es decir, como los monómeros de dieno y α -olefina están preferentemente incorporados en un tipo de bloque del polímero en lugar de estar incorporados de manera uniforme o aleatoria a lo largo del polímero, se usan más eficazmente, y en consecuencia se puede controlar mejor la densidad de reticulación del polímero. Estos elastómeros reticulables y los productos curados presentan propiedades ventajosas, entre ellas una mayor resistencia a la tracción y una mejor recuperación elástica.

En algunos modos de realización, los interpolímeros de la invención elaborados con dos catalizadores que incorporan diferentes cantidades de comonómero tienen una relación en peso entre los bloques formados de esta forma de 95:5 a 5:95. Los polímeros elastoméricos tienen adecuadamente un contenido de etileno de 20 a 90 por ciento, un contenido de dieno de 0,1 a 10 por ciento y un contenido de α -olefina de 10 a 80 por ciento, con respecto al peso total del polímero. Preferiblemente además, los polímeros multibloques elastoméricos tienen un contenido de etileno de 60 a 90 por ciento, un contenido de 0,1 a 10 por ciento y un contenido de α -olefina de 10 a 40 por ciento, con respecto al peso total del polímero. Los polímeros preferidos son polímeros de elevado peso molecular que tienen un peso molecular medio en peso (M_w) de 10.000 a aproximadamente 2.500.000, preferiblemente de 20.000 a 500.000, más preferiblemente de 20.000 a 350.000 y una polidispersión de menos que 3,5, más preferiblemente

menos que 3,0 y una viscosidad de Mooney (ML (1+4) 125°C.) de 1 a 250. Más preferiblemente dichos polímeros tienen un contenido de etileno de 65 a 75 por ciento, un contenido de dieno de 0 a 6 por ciento y un contenido de α -olefina de 20 a 35 por ciento.

Los interpolímeros de bloques de etileno/ α -olefina se pueden funcionalizar incorporando un grupo funcional en su estructura polimérica. Los ejemplos de grupos funcionales pueden incluir, por ejemplo, ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados mono- y di-funcionales, anhídridos de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados mono- y di-funcionales, sus sales y sus ésteres. Dichos grupos funcionales pueden estar injertados en un interpolímero de etileno/ α -olefina, o pueden estar copolimerizados con etileno y un comonomero adicional opcional para formar un interpolímero de etileno, el comonomero funcional y opcionalmente otro(s) comonomero(s). Los medios para injertar grupos funcionales en polietileno se describen por ejemplo en las patentes de Estados Unidos N° 4.762.890, 4.927.888 y 4.950.541. Un grupo funcional particularmente útil es el anhídrido málico.

La cantidad de grupo funcional presente en el interpolímero funcional puede variar. El grupo funcional puede estar presente de forma típica en un interpolímero funcionalizado de tipo copolímero en una cantidad de al menos 1,0 por ciento en peso, preferentemente al menos 5 por ciento en peso y, más preferentemente al menos 7 por ciento en peso. El grupo funcional estará presente de forma típica en un interpolímero funcionalizado de tipo copolímero en una cantidad menor que 40 por ciento en peso, preferentemente menor que 30 por ciento en peso y, más preferentemente menor que 25 por ciento en peso.

Procedimientos de ensayo

En los ejemplos siguientes, se usan las siguientes técnicas analíticas:

Procedimiento GPC para las muestras 1-4 y A-C.

Se usa un robot de manipulación de líquidos automático con una aguja de calefacción ajustada a 160°C para añadir suficiente 1,2,4-triclorobenceno estabilizado con 300 ppm de Ionol a cada muestra de polímero seca para dar una concentración final de 30 mg/ml. Se coloca un agitador de vidrio pequeño en cada tubo y las muestras se calientan a 160°C durante 2 horas sobre un calentador con agitación orbital que rota a 250 rpm. La disolución de polímero concentrada se diluye a continuación hasta 1 mg/ml usando el robot manipulador de líquidos automatizado y la aguja de calefacción ajustada a 160°C.

Se usa un sistema Symyx Rapid GPC para determinar los datos del peso molecular para cada muestra. Se usa una bomba Gilson 350 ajustada con un caudal de 2,0 ml/min para bombear el 1,2-diclorobenceno estabilizado con 300 ppm de Ionol, purgado con helio, como fase móvil a través de tres columnas Plgel 10 micrómetros (μ m) Mixed B 300 mm x 7,5 mm colocadas en serie y calentadas a 160°C. Se usa un detector Polymer Labs ELS 1000 con el evaporador ajustado a 250°C, el nebulizador ajustado a 165°C y el caudal de nitrógeno ajustado a 1,8 SLM a una presión de 60-80 psi (400-600 kPa) de N₂. Las muestras de polímero se calientan a 160°C y cada muestra se inyecta en un bucle de inyección de 250 μ l usando el robot manipulador de líquidos y una aguja de calefacción. Se realiza el análisis en serie de las muestras de polímero usando dos bucles de inyección conectados y con inyecciones superpuestas. Los datos de la muestra se recogen y se analizan usando un programa informático Symyx Epoch™. Los picos se integran manualmente y se proporciona la información sobre el peso molecular sin corregirla frente a la curva de calibración estándar de poliestireno.

Procedimiento CRYSTAF estándar

Se determinan las distribuciones de ramificaciones por fraccionamiento analítico de polímeros cristalizables (CRYSTAF) usando una unidad CRYSTAF 200 disponible comercialmente en PolymerChar, Valencia, España. Se disuelven las muestras en 1,2,4-triclorobenceno a 160°C (0,66 mg/ml) durante 1 hora y se estabilizan a 95°C durante 45 minutos. Las temperaturas de muestreo varían de 95 a 30°C a una velocidad de enfriamiento de 0,2°C/min. Se usa un detector de infrarrojos para medir las concentraciones de las disoluciones de polímero. La concentración soluble acumulada se mide a medida que el polímero cristaliza al disminuir la temperatura. La derivada analítica del perfil acumulativo refleja la distribución de las ramificaciones de cadena corta del polímero.

Se identifican la temperatura y el área del pico obtenido por CRYSTAF mediante el módulo de análisis de picos incluido en el programa informático CRYSTAF Software (Versión 2001.b, PolymerChar, Valencia, España). La rutina buscadora de picos de CRYSTAF identifica la temperatura del pico como el máximo en la curva dW/dT y el área entre las inflexiones positivas mayores a ambos lados del pico identificado en la curva derivada. Para calcular la curva de CRYSTAF, los parámetros de procesamiento preferidos son un límite de temperatura de 70°C y parámetros de suavizado por encima del límite de temperatura de 0,1 y por debajo del límite de temperatura de 0,3.

Procedimiento DSC estándar (excluyendo las muestras 1-4 y A-C)

Los resultados de calorimetría de barrido diferencial (DSC) se determinan usando un TAI modelo Q1000 DSC equipado con un accesorio de enfriamiento RCS y un módulo de automuestreo. Se usa una purga de nitrógeno gas con un caudal de 50 ml/min. La muestra se prensa en forma de película fina y se funde en la prensa a aproximadamente 175°C y a continuación se enfría al aire hasta temperatura ambiente (25°C). A continuación se

cortan 3-10 mg de material en un disco de 6 mm, se pesa de forma precisa y se coloca en una cubeta de aluminio ligero (50 mg, aprox.) y a continuación se cierra herméticamente. El comportamiento térmico de la muestra se investiga con el siguiente perfil de temperatura. La muestra se calienta rápidamente a 180°C y se mantiene isotérmicamente durante 3 minutos con el fin de eliminar cualquier historia térmica previa. A continuación se enfría la muestra a -40°C a una velocidad de enfriamiento de 10°C/min y se mantiene a -40°C durante 3 minutos. La muestra se calienta a continuación hasta 150°C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Se registran las curvas de enfriamiento y del segundo calentamiento.

El pico de fusión por DSC se mide como el caudal de calor máximo (W/g) con respecto a la línea de base lineal dibujada entre -30°C y el final de la fusión. El calor de fusión se mide como el área debajo de la curva entre -30°C y el final de la fusión usando una línea de base lineal.

Procedimiento GPC (excluyendo las muestras 1-4 y A-C)

El sistema cromatográfico de exclusión molecular consiste bien en un instrumento Polymer Laboratories Modelo PL-210 o bien un Polymer Laboratories Modelo PL-220. Los compartimentos de columna y carrusel funcionan a 140°C. Se usan tres columnas de Mezcla B de 10 micrómetros de Polymer Laboratories. El disolvente es 1,2,4-triclorobenceno. Se preparan las muestras con una concentración de 0,1 gramos de polímero en 50 mililitros de disolvente que contiene 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). Las muestras se preparan agitando ligeramente durante 2 horas a 160°C. El volumen de inyección usado es 100 micrólitros y el caudal es 1,0 ml/minuto.

La calibración del juego de columnas de GPC se realiza con 21 patrones de poliestireno con una distribución de pesos moleculares estrecha, con pesos moleculares que varían de 580 a 8.400.000, dispuestos en 6 mezclas de combinación con al menos una decena de separación entre los pesos moleculares individuales. Los patrones se obtienen de Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido). Los patrones de poliestireno se preparan con 0,025 gramos en 50 mililitros de disolvente para los pesos moleculares iguales o mayores que 1.000.000 y 0,05 gramos en 50 mililitros de disolvente para los pesos moleculares menores de 1.000.000. Los patrones de poliestireno se disuelven a 80°C con agitación suave durante 30 minutos. Las mezclas de patrones estrechos se pasan primero con el fin de disminuir los componentes de mayor peso molecular para minimizar la degradación. Los pesos moleculares del pico patrón de poliestireno se convierten en pesos moleculares de polietileno usando la siguiente ecuación (como se describe en Williams and Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)): $M_{\text{polietileno}} = 0,431(M_{\text{poliestireno}})$.

Se llevan a cabo cálculos de peso molecular equivalente de poli(etileno) usando software Viscotek TriSEC Versión 3.0.

Deformación permanente por compresión

La deformación permanente por compresión se mide según la norma ASTM D 395. La muestra se prepara apilando discos redondos de 25,4 mm de diámetro de grosores de 3,2 mm, 2,0 mm y 0,25 mm hasta que se alcanza un grosor total de 12,7 mm. Los discos se cortan de placas de 12,7 cm x 12,7 cm moldeadas con una prensa en caliente con las condiciones siguientes: presión cero durante 3 minutos a 190°C seguido por 86 MPa durante 2 minutos a 190°C, seguido por enfriamiento dentro de la prensa con agua fría corriente a 86 MPa.

Densidad

Las muestras para la medida de la densidad se preparan según la norma ASTM D 1928. Las medidas se hacen en una hora de prensado de la muestra usando la norma ASTM D792, procedimiento B.

Módulo de flexión/módulo secante/módulo de almacenamiento

Las muestras se moldean por compresión usando la norma ASTM D 1928. El módulo de flexión y el módulo secante al 2 por ciento se miden según la norma ASTM D-790. El módulo de almacenamiento se mide según la norma ASTM D 5026-01 o una técnica equivalente.

Propiedades ópticas

Se moldean por compresión películas de 0,4 mm de grosor usando una prensa en caliente (Carver Model #4095-4PR1001R). Se colocan los gránulos entre láminas de politetrafluoroetileno, se calientan a 190°C y a 55 psi (380 kPa) durante 3 minutos, seguido por 1,3 MPa durante 3 minutos y a continuación 2,6 MPa durante 3 minutos. A continuación se enfría la película en la prensa con agua fría corriente a 1,3 MPa durante 1 minuto. Las películas moldeadas por compresión se usan para las medidas de las propiedades ópticas, el comportamiento en tensión, la recuperación y la relajación de la tensión.

La nitidez se mide usando un aparato Haze-gard de BYK Gardner como se especifica en la norma ASTM D 1746.

El brillo a 45° se mide usando un bríllometro Glossmeter Microgloss 45° de BYK Gardner como se especifica en la norma ASTM D-2457

La nitidez interna se mide usando un aparato Haze-gard de BYK Gardner basándose en el Procedimiento A de la norma ASTM D 1003. Se aplica aceite mineral a la superficie de la película para eliminar los arañazos superficiales.

Propiedades mecánicas - Tensión, histéresis y desgarro

5 El comportamiento de tensión-deformación por tensión uniaxial se mide usando probetas para medidas de microtensión según la norma ASTM D 1708. Las muestras se estiraron con un instrumento Instron a $500\%\text{min}^{-1}$ a 21°C . La resistencia a la tracción y la elongación de rotura se registran como la media de 5 muestras.

10 La histéresis al 100% y al 300% se determina cargando de forma cíclica con deformaciones de 100% y 300% usando probetas para medidas de microtensión según la norma ASTM D 1708 con un instrumento Instron™. La muestra se carga y se descarga a $267\%\text{min}^{-1}$ durante 3 ciclos a 21°C . Los experimentos cíclicos a 300% y 80°C se realizan usando una cámara ambiental. En el experimento a 80°C se deja que la muestra se equilibre durante 45 minutos a la temperatura del ensayo antes de realizar el ensayo. En el experimento a 21°C con una deformación cíclica de 300% se registra la tensión de retracción con una deformación de 150% a partir del primer ciclo de descarga. El porcentaje de recuperación para todos los experimentos se calcula a partir del primer ciclo de descarga usando la deformación a la que la carga vuelve a la línea de base. El porcentaje de recuperación se define como:

$$15 \quad \% \text{ de Recuperación} = \frac{\epsilon_f - \epsilon_s}{\epsilon_f} \times 100$$

donde ϵ_f es la deformación sufrida para la carga cíclica y ϵ_s es la deformación en la que la carga vuelve a la línea de base durante el primer ciclo de descarga.

20 La relajación de la tensión se mide para el 50 por ciento de deformación y a 37°C durante 12 horas usando un instrumento Instron™ equipado con una cámara ambiental. La geometría del calibrador es de 76 mm x 25 mm x 0,4 mm. Después de equilibrar a 37°C durante 45 minutos en la cámara ambiental, la probeta se estira hasta el 50% de deformación a $333\%\text{min}^{-1}$. La tensión se registró en función del tiempo durante 12 horas. El porcentaje de relajación de la tensión después de 12 horas se calculó usando la fórmula:

$$\% \text{ de Relajación de la tensión} = \frac{L_0 - L_{12}}{L_0} \times 100$$

25 donde L_0 es la carga a 50% de deformación en el tiempo 0 y L_{12} es la carga a 50 por ciento de deformación después de 12 horas.

30 Los experimentos de desgarro por tensión en probeta entallada se realizan con muestras que tienen una densidad de 0,88 g/cc o menos usando un instrumento Instron™. La geometría consiste en una sección del calibrador de 76 mm x 13 mm x 0,4 mm con una entalladura de 2 mm cortada en la muestra a la mitad de la longitud de la probeta. La muestra se estira a $508\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ a 21°C hasta que se rompe. La energía de desgarro se calcula como el área bajo la curva de tensión-elongación hasta la deformación para la carga máxima. Se registra la media de al menos 3 muestras.

TMA

35 El análisis termomecánico (penetración-temperatura) se realiza con discos moldeados por compresión de 30 mm de diámetro x 3,3 mm de grosor, conformados a 180°C y con una presión de moldeo 10 MPa durante 5 minutos y a continuación enfriados al aire. El instrumento usado es un TMA 7, marca disponible en Perkin-Elmer. En el ensayo, se aplica una sonda con una punta de 1,5 mm de radio (P/N N519-0416) a la superficie del disco de la muestra con una fuerza de 1N. La temperatura se aumenta a $5^\circ\text{C}/\text{min}$ durante 25°C . La distancia de penetración de la sonda se mide en función de la temperatura. El experimento acaba cuando la sonda ha penetrado 1 mm en la muestra.

DMA

40 El análisis mecánico dinámico (DMA) se realiza con discos moldeados por compresión conformados en una prensa en caliente a 180°C a una presión de 10 MPa durante 5 minutos y a continuación enfriada con agua a una presión de $90^\circ\text{C}/\text{min}$. El ensayo se realiza usando un reómetro con control de la deformación ARES (TA instruments) equipado con ranuras duales en resalte para el ensayo de torsión.

45 Se prensa una placa de 1,5 mm y se corta en una barra de dimensiones 32 x 12 mm. La probeta se sujeta con abrazaderas en ambos extremos entre las ranuras separadas por 10 mm (separación entre sujeciones, ΔL) y se somete a sucesivas etapas de temperatura de -100°C a 200°C (5°C por etapa). A cada temperatura se mide el módulo de torsión G' con una frecuencia angular de 10 rad/s, manteniéndose la amplitud de la deformación entre 0,1 por ciento y 4 por ciento para asegurar que el par es suficiente y que la medida permanece en régimen lineal.

Se mantiene una fuerza estática inicial de 10 g (modo auto-tensión) para evitar holgura en la probeta cuando se produce la expansión térmica. Como consecuencia, la separación entre las sujeciones ΔL aumenta con la temperatura, particularmente por encima del punto de fusión o de ablandamiento de la muestra de polímero. El ensayo finaliza cuando se alcanza la temperatura máxima o cuando la distancia entre las ranuras alcanza 65 mm.

5 Índice de fluidez

El índice de fluidez I_2 , se mide según la norma ASTM D 1238, condiciones 190°C/2,16 kg. El índice de fluidez I_{10} , también se mide según la norma ASTM D 1238, condiciones 190°C/10 kg.

ATREF

10 El análisis por fraccionamiento por elución con aumento de temperatura analítico (ATREF) se realiza según el procedimiento descrito en la patente de Estados Unidos Nº 4.798.081 y en Wilde, L.; Ryle, T. R.; Knobeloch, D. C.; Peat, LR.; Determination of Branching Distributions in Polyethylene and Ethylene Copolymers, J. Polym. Sci., 20,441-455 (1982).

15 La composición que va a ser analizada se disuelve en triclorobenceno y se deja que cristalice en una columna que contiene un soporte inerte (granalla de acero inoxidable) reduciendo lentamente la temperatura hasta 20°C a una velocidad de enfriamiento de 0,1°C/min. La columna está equipada con un detector de infrarrojos. A continuación se genera una curva del cromatograma de ATREF eluyendo la muestra de polímero cristalizado de la columna aumentando lentamente la temperatura del disolvente de elución (triclorobenceno) de 20 a 120°C con una velocidad de 1,5°C/min.

Análisis por RMN de ^{13}C

20 Las muestras se preparan añadiendo aproximadamente 3 g de una mezcla 50/50 de tetracloroetano- d_2 /ortodichlorobenceno a una muestra de 0,4 g en un tubo de RMN de 10 mm. Las muestras se disuelven y se homogenizan calentando el tubo y su contenido hasta 150°C. Se recogen los datos usando un espectrómetro JEOL Eclipse™ 400MHz o un espectrómetro Varian Unity Plus™ 400MHz, correspondiente a una frecuencia de resonancia de ^{13}C de 100,5 MHz. Los datos se recogen usando 4000 medidas por fichero de datos con un retraso de repetición pulsado de 6 segundos. Para obtener la mínima relación señal-ruido para el análisis cuantitativo se juntan varios ficheros de datos. La anchura espectral es 25.000 Hz con un tamaño mínimo de fichero de 32K datos. Las muestras se analizan a 130°C con una sonda de banda ancha de 10 mm. La incorporación del comonomero se determina usando el procedimiento de las triadas de Randall (Randall, J. C.; JMS-Rev. Macromol Chem. Phys., C29,201-317 (1989).

30 Fraccionamiento del polímero por TREF

35 El fraccionamiento por TREF a gran escala se realiza disolviendo 15-20 g de polímero en 2 litros de 1,2,4-triclorobenceno (TCB) agitando durante 4 horas a 160°C. Se fuerza la disolución de polímero mediante una corriente de nitrógeno a 15 psig (100 kPa) en una columna de acero de 3 pulgadas por 4 pies (7,6 cm x 12 cm) rellena con una mezcla 60:40 (v:v) de gránulos de vidrio de calidad técnica, esféricos de granulometría 30-40 (600-425 μm) (disponible en Potters Industries, HC 30 Box 20, Brownwood, TX, 76801) y granalla de alambre cortado de acero inoxidable de 0,028" (0,7 mm) de diámetro (disponible en Pellets, Inc. 63 Industrial Drive, North Tonawanda, NY, 14120). La columna se sumerge en una camisa de aceite térmicamente controlada ajustada inicialmente a 160°C. En primer lugar se enfría la columna súbitamente a 125°C, a continuación se enfría lentamente a 20°C a 0,04°C por minuto y se mantiene durante una hora. Se introduce TCB fresco a aproximadamente 65 ml/min mientras que se aumenta la temperatura a 0,167°C por minuto.

45 Se recogen porciones de aproximadamente 2.000 ml de eluyente de la columna de TREF en un colector de fracciones calefactado con 16 emplazamientos. El polímero se concentra en cada fracción usando un evaporador rotatorio hasta que quedan aproximadamente 30 a 100 ml de la disolución de polímero. Se dejan reposar las disoluciones concentradas durante la noche antes de añadir un exceso de metanol, filtrar y lavar (aproximadamente 300-500 ml de metanol, incluyendo el lavado final). La etapa de filtración se realiza en una unidad de filtrado de 3 posiciones asistida con vacío, usando papel de filtro revestido con politetrafluoroetileno de 5,0 μm (disponible en Osmonics Inc., Cat# Z50WP04750). Las fracciones filtradas se secan durante la noche en un horno de vacío a 60°C y se pesan en una balanza analítica antes del ensayo adicional.

Resistencia en estado fundido

50 La resistencia en estado fundido (MS) se mide usando un reómetro capilar ajustado con una boquilla 20:1 de 2,1 mm de diámetro con un ángulo de entrada de aproximadamente 45 grados. Después de equilibrar las muestras a 190°C durante 10 minutos, se pasa el pistón a una velocidad de 1 pulg/min (54 cm/min). La temperatura estándar de ensayo es 190°C. La muestra se arrastra uniaxialmente a un conjunto de espacios entre rodillos de aceleración localizados 100 mm por debajo de la boquilla, con una aceleración de 2,4 mm/s^2 . La resistencia de tracción requerida se registra como una función de la velocidad de enrollado de los rodillos de arrastre. La máxima resistencia de tracción alcanzada durante la prueba se define como la resistencia de masa fundida. En el caso de

masa fundida de polímero que presenta resonancia de estirado, la resistencia a la tracción antes del comienzo de la resonancia de estirado se tomó como resistencia en estado fundido. La resistencia en estado fundido se mide en centiNewtons ("cN").

Catalizadores

- 5 La expresión "durante la noche", si se usa, se refiere a un tiempo de aproximadamente 16-18 horas, la expresión "temperatura ambiente" se refiere a una temperatura de 20-25°C y la expresión "mezcla de alcanos" se refiere a una mezcla obtenida comercialmente de hidrocarburos alifáticos C₆₋₉ con la marca registrada Isopar E[®], de ExxonMobil Chemical Company. En el caso en el que un compuesto en la presente memoria no concuerde con su representación estructural, la representación estructural debe prevalecer. La síntesis de todos los complejos metálicos y la preparación de todos los experimentos de selección se llevan a cabo en una atmósfera de nitrógeno seco usando técnicas de caja seca. Todos los disolventes usados son de grado HPLC y se secan antes de usar.

MMAO se refiere a un metilalumoxano modificado, un metilalumoxano modificado con triisobutilaluminio disponible comercialmente en Akzo-Nobel Corporation.

La preparación del catalizador (B1) se realiza como se indica a continuación.

- 15 a) Preparación de (1-metiletil)(2-hidroxi-3,5-di(t-butil)fenil)metilimina

Se añade 3,5-di-t-butilsalicilaldehído (3,00 g) a 10 ml de isopropilamina. La disolución se torna rápidamente amarillo brillante. Después de agitar a temperatura ambiente durante 3 horas, se eliminan los volátiles a vacío para obtener un sólido cristalino amarillo brillante (rendimiento de 87 por ciento).

- b) Preparación de dibencil-1,2-bis-(3,5-di-t-butilfenil)(1-(N-(1-metiletil)imino)metil)(2-oxoil)zirconio

- 20 Una disolución de (1-metiletil)(2-hidroxi-3,5-di(t-butil)fenil)imina (605 mg, 2,2 mmol) en 5 ml de tolueno se añade a una disolución de Zr(CH₂Ph)₄ (500 mg, 1,1 mmol) en 50 ml de tolueno. La disolución amarillo oscuro resultante se agita durante 30 minutos. Se elimina el disolvente a presión reducida para obtener el producto deseado como un sólido marrón rojizo.

La preparación del catalizador (B2) se realiza como se indica a continuación.

- 25 a) Preparación de (1-(2-metilciclohexil)etil)(2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil)imina

- Se disuelve 2-metilciclohexilamina (8,44 ml, 64,0 mmol) en metanol (90 ml) y se añade di-t-butilsalicilaldehído (10,00 g, 42,67 mmol). La mezcla de reacción se agita durante tres horas y a continuación se enfría a -25°C durante 12 horas. El precipitado sólido amarillo resultante se recoge por filtración y se lava con metanol frío (2 x 15 ml) y después se seca a presión reducida. El rendimiento es de 11,17 g de un sólido amarillo. El espectro de RMN de ¹H es consistente con el producto deseado como una mezcla de isómeros.

- b) Preparación de dibencil-bis-(1-(2-metilciclohexil)etil)(2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil)imino)zirconio

- Una disolución de (1-(2-metilciclohexil)etil)(2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil)imina (7,63 g, 23,2 mmol) en 200 ml de tolueno se añade a una disolución de Zr(CH₂Ph)₄ (5,28 g, 11,6 mmol) en 600 ml de tolueno. La disolución amarillo oscuro resultante se agita durante 1 hora a 25°C. La disolución se diluye adicionalmente con 680 ml de tolueno para dar una disolución que tiene una concentración de 0,00783M.

Cocatalizador 1 Una mezcla de sales de metildi(alquil C₁₄₋₁₈)amonio del tetrakis(pentafluorofenil)borato (en la parte siguiente de esta memoria denominado borato de armeanio), preparada por reacción de una trialkilamina de cadena larga (Armean™ M2HT, disponible en Akzo-Nobel, Inc.), HCl y Li[B(C₆F₅)₄], esencialmente como se describe en la patente de Estados Unidos N° 5.919.9883, Ej. 2.

- 40 **Cocatalizador 2** Sal mixta de alquil C₁₄₋₁₈ dimetilamonio de bis(tris(pentafluorofenil)-alumano)-2-undecilimidazolidina, preparada según el documento USP-6.395.671, Ej. 16.

- Agentes de transferencia.** Los agentes de transferencia empleados incluyen dietilzinc (DEZ, SA1), di(i-butil)zinc (SA2), di(n-hexil)zinc (SA3), trietilaluminio (TEA, SA4), triocilaluminio (SA5), trietilgalio (SA6), i-butilaluminio bis(dimetil(t-butil)siloxano) (SA7), i-butilaluminio bis(di(trimetilsilil)amida) (SA8), n-octilaluminio di(piridin-2-metóxido) (SA9), bis(n-octadecil)i-butilaluminio (SA10), i-butilaluminio bis(di(n-pentil)amida) (SA11), n-octilaluminio bis(2,6-di-t-butilfenóxido) (SA12), n-octilaluminio di(etil(1-naftil)amida) (SA13), etilaluminio bis(t-butildimetilsilóxido) (SA14), etilaluminio di(bis(trimetilsilil)amida) (SA15), etilaluminio bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanoamida) (SA16), n-octilaluminio bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanoamida) (SA17), n-octilaluminio bis(dimetil(t-butil)silóxido) (SA18), etilzinc (2,6-difenilfenóxido) (SA19) y etilzinc (t-butoxido) (SA20).

- 50 **Ejemplos 1-4, Comparativos A-C**

Condiciones generales de la polimerización en paralelo de alto rendimiento

La polimerización se realiza usando un reactor de polimerización paralelo (PPR) de alto rendimiento disponible en Symyx Technologies, Inc. y operado esencialmente según los documentos 6.248.540, 6.030.917, 6.362.309, 6.306.658 y 6.316.663. Las copolimerizaciones de etileno se realizan a 130°C y 200 psi (1,4 MPa) con etileno siempre que sea necesario usando 1,2 equivalentes del cocatalizador 1 con respecto al catalizador total usado (1,1 equivalentes cuando hay MMAO presente). Se realizan una serie de polimerizaciones en un reactor paralelo de presión (PPR) que contiene 48 celdas de reactor individuales en una red de 6 x 8 que están provistas de un tubo de vidrio previamente pesado. El volumen de trabajo de cada celda de reactor es de 6.000 µl. En cada celda se controla la presión y temperatura con agitación proporcionada por paletas agitadoras individuales. El gas del monómero y el gas de parada se bombean directamente en la unidad de PPR y están controlados por válvulas automáticas. Los reactivos líquidos se añaden de forma robótica a cada reactor mediante jeringas y el disolvente del depósito es mezcla de alcanos. El orden de la adición es: disolvente de mezcla de alcanos (4 ml), etileno, comonómero de 1-octeno (1 ml), cocatalizador 1 o cocatalizador de mezclas de 1/MMAO, agente de transferencia y catalizador o mezcla de catalizadores. Cuando se usa una mezcla de cocatalizador 1 y MMAO o una mezcla de dos catalizadores, los reactivos se mezclan previamente en un frasco pequeño inmediatamente antes de la adición en el reactor. Cuando se omite un reactivo en un experimento, por lo demás se mantiene el orden de adición anterior. Las polimerizaciones se realizan durante aproximadamente 1-2 minutos, hasta que se alcanza el consumo de etileno predeterminado. Después de detener la reacción con CO, los reactores se enfrían y se descargan en los tubos de vidrio. Los tubos se transfieren a la unidad de centrifugación/secado a vacío y se secan durante 12 horas a 60°C. Los tubos que contienen el polímero seco se pesan y la diferencia entre este peso y el peso de la tara da el rendimiento neto de polímero. Los resultados se recogen en la tabla 1. En la tabla 1 y en cualquier otra parte de la presente solicitud, los compuestos comparativos se indican con un asterisco (*).

Los ejemplos 1-4 demuestran la síntesis de copolímeros de bloques lineales adecuados para uso en la presente invención como evidencia la formación de una distribución de pesos moleculares (MWD) muy estrecha, con DEZ hay presente un copolímero esencialmente monomodal y en ausencia de DEZ se obtiene un producto con una distribución de pesos moleculares amplia, bimodal (una mezcla de polímeros producidos separadamente). Debido al hecho de que se sabe que el catalizador (A1) incorpora más octeno que el catalizador (B1), los diferentes bloques o segmentos de los copolímeros resultantes de la invención se pueden distinguir por su ramificación o su densidad.

Tabla 1

Ej. 1	Cat (A1) (µmol)	Cat (B1) (µmol)	Cocat (µmol)	MMAO (µmol)	Agente de transferencia (µmol)	Rendimiento (g)	M _n	M _w /M _n	Número de hexilos ¹
A*	0,06	-	0,066	0,3	-	0,1363	300502	332	-
B*	-	0,1	0,110	0,5	-	0,1581	36957	1,22	2,5
C*	0,06	0,1	0,176	0,8	-	0,2038	45526	5,30 ²	5,5
1	0,06	0,1	0,192	-	DEZ (8,0)	0,1974	28715	1,19	4,8
2	0,06	0,1	0,192	-	DEZ (80,0)	0,1468	2161	1,12	14,4
3	0,06	0,1	0,192	-	TEA (8,0)	0,208	22675	1,71	4,6
4	0,06	0,1	0,192	-	TEA (80,0)	0,1879	3338	1,54	9,4

¹ Contenido de C₆ o cadenas superiores por 1.000 átomos de carbono

² Distribución de pesos moleculares bimodal

Se puede ver que los polímeros producidos según los Ejemplos 1-4 tienen una polidispersidad (M_w/M_n) relativamente estrecha y un contenido de copolímero de bloques mayor (trímero, tetrámero o superior) que los polímeros preparados en ausencia del agente de transferencia.

Los datos de caracterización adicionales para los polímeros de la tabla 1 se determinan con referencia a las figuras. Más específicamente, los resultados de DSC y ATREF muestran lo siguiente:

La curva de DSC para el polímero del ejemplo 1 presenta un punto de fusión de 115,7°C (T_m) con un calor de fusión de 158,1 J/g. La curva de CRYSTAF correspondiente muestra el pico mayor a 34,5°C con un área de pico de 52,9 por ciento. La diferencia entre la T_m por DSC y la T_{crystaf} es 81,2°C.

La curva de DSC para el polímero del ejemplo 2 presenta un pico con punto de fusión de 109,7°C (T_m) con un calor de fusión de 214,0 J/g. La curva de CRYSTAF correspondiente muestra el pico mayor a 46,2°C con un área de pico de 57,0 por ciento. La diferencia entre la T_m por DSC y la T_{crystaf} es 63,5°C.

La curva de DSC para el polímero del ejemplo 3 presenta un pico con punto de fusión de 120,7°C (Tm) con un calor de fusión de 160,1 J/g. La curva de CRYSTAF correspondiente muestra el pico mayor a 66,1°C con un área de pico de 71,8 por ciento. La diferencia entre la Tm por DSC y la Tcrystaf es 54,6°C.

- 5 La curva de DSC para el polímero del ejemplo 4 presenta un pico con punto de fusión de 104,5°C (Tm) con un calor de fusión de 170,7 J/g. La curva de CRYSTAF correspondiente muestra el pico mayor a 30°C con un área de pico de 18,2 por ciento. La diferencia entre la Tm por DSC y la Tcrystaf es 74,5°C.

- 10 La curva de DSC para el ejemplo A presenta un punto de fusión (Tm) de 90,0°C con un calor de fusión de 86,7 J/g. La curva de CRYSTAF correspondiente muestra el pico mayor a 48,5°C con un área de pico de 29,4 por ciento. Ambos valores son consistentes con una resina que tiene baja densidad. La diferencia entre la Tm por DSC y la Tcrystaf es 41,8°C.

La curva de DSC para el ejemplo B presenta un punto de fusión (Tm) de 129,8°C con un calor de fusión de 237,0 J/g. La curva de CRYSTAF correspondiente muestra el pico mayor a 82,4°C con un área de pico de 83,7 por ciento. Ambos valores son consistentes con una resina que tiene elevada densidad. La diferencia entre la Tm por DSC y la Tcrystaf es 47,4°C.

- 15 La curva de DSC para el ejemplo comparativo C presenta un pico con punto de fusión (Tm) de 125,3°C con un calor de fusión de 143,0 J/g. La curva de CRYSTAF correspondiente muestra el pico mayor a 81,8°C con un área de pico de 34,7 por ciento así como un pico cristalino inferior a 52,4°C. La separación entre los dos picos es consistente con la presencia de un polímero de elevada cristalinidad y uno de baja cristalinidad. La diferencia entre la Tm por DSC y la Tcrystaf es 43,5°C.

20 **Ejemplos 5-19, Ejemplos comparativos D-F. Polimerización en disolución continua, catalizador A1/B2 + DEZ**

- Las polimerizaciones en disolución continua se realizan en un reactor autoclave controlado por ordenador y equipado con un agitador interno. El disolvente de mezcla de alcanos purificado (Isopar™ E disponible en ExxonMobil Chemical Company), el etileno con un caudal de 2,70 lbs/hora (1,22 kg/hora), el 1-octeno y el hidrógeno (si se usa) se suministran en un reactor de 3,8 l equipado con una camisa térmica para el control de la temperatura y de un termopar interno. La alimentación de disolvente en el reactor se mide mediante un controlador de flujo másico. Una bomba con diafragma de velocidad variable controla el caudal y la presión del disolvente hacia el reactor. En la descarga de la bomba, se toma una corriente lateral para proporcionar flujos de lavado para las líneas de inyección del catalizador y del cocatalizador 1 y para el agitador del reactor. Estos caudales se miden con medidores de flujo másico Micro-Motion y se controlan mediante válvulas de control o mediante el ajuste manual de válvulas de aguja.
- 25 El disolvente restante se combina con 1-octeno, etileno e hidrógeno (si se usa) y se alimenta en el reactor. Se usa un controlador de flujo másico para suministrar hidrógeno al reactor a medida que sea necesario. La temperatura del disolvente/disolución del monómero se controla mediante el uso de un intercambiador de calor antes de que entre en el reactor. Esta corriente entra en el fondo del reactor. Las disoluciones del componente catalizador se miden usando bombas y medidores de flujo másico y se combinan con el disolvente de lavado del catalizador y se introducen en el fondo del reactor. El reactor es puesto en marcha lleno de líquido a 500 psig (3,45 MPa) con agitación fuerte. El producto se elimina a través de las tuberías de salida por la parte superior del reactor. Todas las líneas de salida del reactor tienen trazadores de vapor y están aisladas. La polimerización se detiene por la adición de una pequeña cantidad de agua en la tubería de salida junto con cualquier estabilizador u otros aditivos y pasando la mezcla a través de un mezclador estático. La corriente de producto se calienta entonces pasándola a través de un intercambiador de calor antes de la desgasificación. El producto polimérico se recupera por extrusión usando una extrusora con desgasificación y un granulador enfriado por agua. Los detalles y resultados del procedimiento se encuentran en la tabla 2. Las propiedades elegidas del polímero se proporcionan en la tabla 3.
- 35
- 40

Tabla 2: Detalles de procedimiento para la preparación de ejemplos de polímeros

Ej.	C ₈ H ₁₆ kg/h	Disolv. kg/h	H ₂ observ'	T ^o C	Cat A1 ² ppm	Caudal del Cat A1 kg/h	Cat. B2 ³ ppm	Caudal de kg/h	Conc DEZ %	Caudal de DEZ kg/h	Conc Cocat ppm	Caudal de cocat. kg/h	[C ₂ H ₄]/ [DEZ] ⁴	Velocidad de polim ⁵ kg/h	Conv % ⁶	% de sólidos	Ef'
D*	1,63	12,7	29,90	2,82 (120)	1422	0,14	-	-	0,19	0,32	820	0,17	536	1,81	6,25	11,2	95,2
E*	"	9,5	5,00	"	-	-	109	0,10	0,19	"	1743	0,40	485	1,47	89,9	11,3	126,8
F*	-	113	251,6	"	71,7	0,06	30,8	0,06	-	-	"	0,11	-	1,55	88,5	10,3	257,7
5	"	"	-	"	"	0,14	30,8	0,13	0,17	0,43	"	0,26	419	1,64	89,6	11,1	118,3
6	"	"	4,92	"	"	0,10	30,4	0,08	0,17	0,32	"	0,18	570	1,65	89,3	11,1	172,7
7	"	"	21,70	"	"	0,07	30,8	0,06	0,17	0,25	"	0,13	718	1,60	89,2	10,6	244,1
8	"	"	36,90	"	"	0,06	"	"	"	0,10	"	0,12	1778	1,62	90,0	10,8	261,1
9	"	"	78,43	"	"	"	"	"	"	0,04	"	"	4596	1,63	90,2	10,8	267,9
10	"	"	0,00	123	71,1	0,12	30,3	0,14	0,34	0,19	1743	0,08	415	1,67	90,31	11,1	131,1
11	"	"	"	2,82 (120)	71,1	0,16	"	0,17	0,80	0,15	1743	0,10	1,72 (249)	1,68	89,56	11,1	100,6
12	"	"	"	121	71,1	0,15	"	0,07	"	0,09	1743	0,07	396	1,70	90,02	11,3	137,0
13	"	"	"	122	71,1	0,12	"	0,06	"	0,05	1743	0,05	653	0,515 (1,69)	89,64	11,2	161,9
14	"	"	..	2,82 (120)	71,1	0,05	"	0,29	"	0,10	1743	0,10	395	1,41	89,42	9,3	114,1
15	2,45	"	"	"	71,1	0,14	"	0,17	"	0,14	1743	0,09	282	1,80	89,33	113	121,3
16	"	"	"	122	71,1	0,10	"	0,13	"	0,07	1743	0,07	485	1,78	90,11	11,2	159,7
17	"	"	"	121	71,1	0,10	"	0,14	"	0,08	1743	"	506	1,75	89,08	11,0	155,6
18	0,69	"	"	121	71,1	"	"	0,22	"	0,11	1743	0,10	130	1,25	89,93	8,8	90,2
19	0,32	"	"	122	71,1	0,06	"	"	"	0,09	1743	0,08	367	1,16	90,74	8,4	106,0

* comparativo, no es un ejemplo de polímero de la invención.

1. cm³ normales/min

2. dimetil-[N-(6-di(1-metiletil)fenil)amido)(2-isopropilfenil)(α-naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]hafnio

3. dibencil-bis-(1-(2-metilciclohexil)etil)(2-oxoil-3,3-di(t-butil)fenil)imino)zirconio

4. relación molar en el reactor

5. velocidad de producción de polímero

6. porcentaje de conversión de etileno en el reactor

7. eficiencia, kg de polímero/g M donde gM = gHf + gZr

Tabla 3: Propiedades de los ejemplos de polímeros

Ej.	Densidad (g/cm ³)	I ₂	I ₁₀	I ₁₀ /I ₂	M _w (g/mol)	M _n (g/mol)	M _w /M _n	Calor de fusión (J/g)	T _m (°C)	T _c (°C)	T _{CRYSTAF} (°C)	T _m - T _{CRYSTAF} (°C)	Área de pico de CRYSTAF (porcentaje)
D*	0,8627	1,5	10,0	6,5	110.000	55.800	2,0	32	37	45	30	7	99
E*	0,9378	448 (7,0)	39,0	5,6	65.000	33.300	2,0	183	124	113	79	45	95
F*	0,8895	0,9	12,5	13,4	137.300	9.980	13,8	90	125	111	78	47	20
5	0,8786	1,5	9,8	6,7	104.600	53.200	2,0	55	2,82 (120)	101	48	72	60
6	0,8785	1,1	7,5	6,5	109.600	53.300	2,1	55	115	94	44	71	63
7	0,8825	1,0	7,2	7,1	118.500	53.100	22	69	121	103	49	72	29
8	0,8828	0,9	6,8	7,7	129.000	40.100	3,2	68	124	106	80	43	13
9	0,8836	1,1	9,7	9,1	129.600	28.700	4,5	74	125	109	81	44	16
10	0,8784	1,2	7,5	6,5	113.100	58.200	1,9	54	116	92	41	75	52
11	0,8818	9,1	59,2	6,5	66.200	36.500	1,8	63	114	93	40	74	25
12	0,8700	2,1	13,2	6,4	101.500	55.100	1,8	40	113	80	30	83	91
13	0,8718	0,7	4,4	6,5	132.100	63.600	2,1	42	114	80	30	81	8
14	0,9116	2,6	15,6	6,0	81.900	43.600	1,9	123	121	106	73	48	92
15	0,8719	6,0	41,6	6,9	79.900	40.100	2,0	33	114	91	32	82	10
16	0,8758	0,5	3,4	7,1	148.500	74.900	2,0	43	117	96	48	69	65
17	0,8757	1,7	11,3	6,8	107.500	54.000	2,0	43	116	96	43	73	57
18	0,9192	4,1	24,9	6,1	72.000	37.900	1,9	136	2,82 (120)	106	70	50	94
19	0,9344	3,4	20,3	6,0	76.800	39.400	1,9	169	125	112	80	45	88
* Ejemplo comparativo, no es un ejemplo de polímero de la invención.													

Los polímeros resultantes se analizan por DSC y por ATREF como en los ejemplos anteriores. Los resultados son los siguientes:

- 5 La curva de DSC para el polímero del ejemplo 5 presenta un pico con punto de fusión (T_m) de 119,6°C con un calor de fusión de 60,0 J/g. La curva de CRYSTAF correspondiente muestra el pico mayor a 47,6°C con un área de pico de 59,5 por ciento. La delta entre la T_m por DSC y la $T_{crystaf}$ es 72,0°C.
- La curva de DSC para el polímero del ejemplo 6 presenta un pico con punto de fusión de 115,2°C (T_m) con un calor de fusión de 60,4 J/g. La curva de CRYSTAF correspondiente muestra el pico mayor a 44,2°C con un área de pico de 62,7 por ciento. La delta entre la T_m por DSC y la $T_{crystaf}$ es 71,0°C.
- 10 La curva de DSC para el polímero del ejemplo 7 presenta un pico con punto de fusión de 121,3°C (T_m) con un calor de fusión de 69,1 J/g. La curva de CRYSTAF correspondiente muestra el pico mayor a 49,2°C con un área de pico de 29,4 por ciento. La delta entre la T_m por DSC y la $T_{crystaf}$ es 72,1°C.
- La curva de DSC para el polímero del ejemplo 8 presenta un pico con punto de fusión de 123,5°C (T_m) con un calor de fusión de 67,9 J/g. La curva de CRYSTAF correspondiente muestra el pico mayor a 80,1°C con un área de pico de 12,7 por ciento. La delta entre la T_m por DSC y la $T_{crystaf}$ es 43,4°C.
- 15 La curva de DSC para el polímero del ejemplo 9 presenta un pico con punto de fusión de 124,6°C (T_m) con un calor de fusión de 73,5 J/g. La curva de CRYSTAF correspondiente muestra el pico mayor a 80,8°C con un área de pico de 16,0 por ciento. La delta entre la T_m por DSC y la $T_{crystaf}$ es 43,8°C.
- La curva de DSC para el polímero del ejemplo 10 presenta un pico con punto de fusión de 115,6°C (T_m) con un calor de fusión de 60,7 J/g. La curva de CRYSTAF correspondiente muestra el pico mayor a 40,9°C con un área de pico de 52,4 por ciento. La delta entre la T_m por DSC y la $T_{crystaf}$ es 74,7°C.
- 20 La curva de DSC para el polímero del ejemplo 11 presenta un pico con punto de fusión de 113,6°C (T_m) con un calor de fusión de 70,4 J/g. La curva de CRYSTAF correspondiente muestra el pico mayor a 39,6°C con un área de pico de 25,2 por ciento. La delta entre la T_m por DSC y la $T_{crystaf}$ es 74,1°C.
- La curva de DSC para el polímero del ejemplo 12 presenta un punto de fusión (T_m) de 113,2°C con un calor de fusión de 48,9 J/g. La curva de CRYSTAF correspondiente no muestra ningún pico igual o por encima de 30°C. (Por lo tanto, para los objetivos del cálculo posterior, la $T_{crystaf}$ se supone 30°C). La delta entre la T_m por DSC y la $T_{crystaf}$ es 83,2°C.
- 25 La curva de DSC para el polímero del ejemplo 13 presenta un pico con punto de fusión de 114,4°C (T_m) con un calor de fusión de 49,4 J/g. La curva de CRYSTAF correspondiente muestra el pico mayor a 33,8°C con un área de pico de 7,7 por ciento. La delta entre la T_m por DSC y la $T_{crystaf}$ es 84,4°C.
- 30 La curva de DSC para el polímero del ejemplo 14 presenta un pico con punto de fusión de 120,8°C (T_m) con un calor de fusión de 127,9 J/g. La curva de CRYSTAF correspondiente muestra el pico mayor a 72,9°C con un área de pico de 92,2 por ciento. La delta entre la T_m por DSC y la $T_{crystaf}$ es 47,9°C.
- La curva de DSC para el polímero del ejemplo 15 presenta un pico con punto de fusión de 114,3°C (T_m) con un calor de fusión de 36,2 J/g. La curva de CRYSTAF correspondiente muestra el pico mayor a 32,3°C con un área de pico de 9,8 por ciento. La delta entre la T_m por DSC y la $T_{crystaf}$ es 82,0°C.
- 35 La curva de DSC para el polímero del ejemplo 16 presenta un pico con punto de fusión de 116,6°C (T_m) con un calor de fusión de 44,9 J/g. La curva de CRYSTAF correspondiente muestra el pico mayor a 48,0°C con un área de pico de 65,0 por ciento. La delta entre la T_m por DSC y la $T_{crystaf}$ es 68,6°C.
- La curva de DSC para el polímero del ejemplo 17 presenta un pico con punto de fusión de 116,0°C (T_m) con un calor de fusión de 47,0 J/g. La curva de CRYSTAF correspondiente muestra el pico mayor a 43,1°C con un área de pico de 56,8 por ciento. La delta entre la T_m por DSC y la $T_{crystaf}$ es 72,9°C.
- 40 La curva de DSC para el polímero del ejemplo 18 presenta un pico con punto de fusión de 120,5°C (T_m) con un calor de fusión de 141,8 J/g. La curva de CRYSTAF correspondiente muestra el pico mayor a 70,0°C con un área de pico de 94,0 por ciento. La delta entre la T_m por DSC y la $T_{crystaf}$ es 50,5°C.
- 45 La curva de DSC para el polímero del ejemplo 19 presenta un pico con punto de fusión de 124,8°C (T_m) con un calor de fusión de 174,8 J/g. La curva de CRYSTAF correspondiente muestra el pico mayor a 79,9°C con un área de pico de 87,9 por ciento. La delta entre la T_m por DSC y la $T_{crystaf}$ es 45,0°C.
- La curva de DSC para el polímero del ejemplo comparativo D presenta un pico con un punto de fusión (T_m) de 37,3°C con un calor de fusión de 31,6 J/g. La curva de CRYSTAF correspondiente no muestra ningún pico igual y por encima de 30°C. Ambos valores son consistentes con una resina que tiene baja densidad. La delta entre la T_m por DSC y la $T_{crystaf}$ es 7,3°C.
- 50

La curva de DSC para el polímero del ejemplo comparativo E presenta un pico con punto de fusión de 124,0°C (T_m) con un calor de fusión de 179,3 J/g. La curva de CRYSTAF correspondiente muestra el pico mayor a 79,3°C con un área de pico de 94,6 por ciento. Ambos valores son consistentes con una resina que tiene elevada densidad. La delta entre la T_m por DSC y la T_{crystaf} es 44,6°C.

- 5 La curva de DSC para el polímero del ejemplo comparativo F presenta un pico con punto de fusión de 124,8°C (T_m) con un calor de fusión de 90,4 J/g. La curva de CRYSTAF correspondiente muestra el pico mayor a 77,6°C con un área de pico de 19,5 por ciento. La separación entre los dos picos es consistente con la presencia de un polímero de elevada cristalinidad y uno de baja cristalinidad. La delta entre la T_m por DSC y la T_{crystaf} es 47,2°C.

Análisis de las propiedades físicas

- 10 En las muestras de polímero se evalúan propiedades físicas tales como las propiedades de resistencia a alta temperatura, como se pone de manifiesto por el ensayo de temperatura por TMA, resistencia a la adherencia en gránulos, recuperación a alta temperatura, deformación permanente por compresión a alta temperatura y relación del módulo de almacenamiento, G'(25°C)/G'(100°C). En estos ensayos se incluyen varios polímeros disponibles comercialmente: El Ejemplo comparativo G* es un copolímero de etileno/1-octeno esencialmente lineal (AFFINITY®, disponible en The Dow Chemical Company), el Ejemplo comparativo H* es un copolímero de etileno/1-octeno esencialmente lineal elastomérico (AFFINITY®EG8100, disponible en The Dow Chemical Company), el Ejemplo comparativo I es un copolímero de etileno/1-octeno esencialmente lineal (AFFINITY®PL1840, disponible en The Dow Chemical Company), el Ejemplo comparativo J* es un copolímero tribloques de estireno/butadieno/estireno hidrogenado (KRATON™ G1652, disponible en KRATON Polymers), el Ejemplo comparativo K* es un vulcanizado termoplástico (TPV, una mezcla de poliolefinas que contiene un elastómero reticulado dispersado en ella). Los resultados se recogen en la tabla 4.

Tabla 4: Propiedades mecánicas a alta temperatura

Ej.	TMA-penetración de 1 mm (°C)	Resistencia a la adherencia en gránulos lb/pie ² (kPa)	G'(25°C)/G'(100°C)	Recuperación con deformación de 300% (80°C) (porcentaje)	Deformación permanente por compresión (70°C) (porcentaje)
D*	51	-	9	Fallo	-
E*	130	-	18	-	-
F*	70	141 (6,8)	9	Fallo	100
5	104	0 (0)	6	81	49
6	110	-	5	-	52
7	113	-	4	84	43
8	111	-	4	Fallo	41
9	97	-	4	-	66
10	108	-	5	81	55
11	100	-	8	-	68
12	88	-	8	-	79
13	95	-	6	84	71
14	125	-	7	-	-
15	96	-	5	-	58
16	113	-	4	-	42
17	108	0 (0)	4	82	47
18	125	-	10	-	-
19	133	-	9	-	-

Ej.	TMA-penetración de 1 mm (°C)	Resistencia a la adherencia en gránulos lb/pie ² (kPa)	G'(25°C)/G'(100°C)	Recuperación con deformación de 300% (80°C) (porcentaje)	Deformación permanente por compresión (70°C) (porcentaje)
G*	75	463 (22,2)	89	Fallo	100
H*	70	213 (102)	29	Fallo	100
I*	111	-	11	-	-
J*	107	-	5	Fallo	100
K*	16 (152)	-	3	-	40
* Ejemplo que no está dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas					

En la tabla 4, el Ejemplo comparativo F* (que es una mezcla física de los dos polímeros que se obtienen de polimerizaciones simultáneas usando los catalizadores A1 y B1) tiene una temperatura para una penetración de 1 mm de aproximadamente 70°C, mientras que los ejemplos 5-9 tienen una temperatura para una penetración de 1 mm de 100°C o mayor. Además, todos los ejemplos 10-19 tienen una temperatura para una penetración de 1 mm mayor que 85°C, teniendo la mayoría una temperatura TMA-1 mm mayor que 90°C o incluso mayor que 100°C. Esto demuestra que los polímeros de la invención tienen mejor estabilidad dimensional a altas temperaturas en comparación con la mezcla física. El Ejemplo comparativo J* (un SEBS comercial) tiene una temperatura TMA-1 mm buena de aproximadamente 107°C, pero presenta una deformación permanente por compresión muy pobre (alta temperatura, 70°C) de aproximadamente 100 por ciento y también falla en la recuperación (la muestra se rompió) durante la recuperación de una deformación de 300 por ciento a alta temperatura (80°C). Por lo tanto, los ejemplos de polímeros de la invención presentan una combinación de propiedades singular que no se puede obtener incluso con algunos elastómeros termoplásticos de altas prestaciones disponibles comercialmente.

De forma similar, la tabla 4 muestra una relación de módulo de almacenamiento, G'(25°C)/G'(100°C), para los polímeros de la invención, baja (buena), de 6 o menos, mientras que una mezcla física (Ejemplo comparativo F*) presenta una relación de módulo de almacenamiento de 0 y el copolímero al azar de etileno/octeno (Ejemplo comparativo G*) de densidad similar presenta una relación de módulo de almacenamiento un orden de magnitud mayor (89). Es deseable que la relación de módulo de almacenamiento de un polímero esté tan próxima a 1 como sea posible. Dichos polímeros se verán relativamente poco afectados por la temperatura y los artículos fabricados con dichos polímeros pueden emplearse de forma útil en un amplio intervalo de temperaturas. Esta característica de relación de módulo de almacenamiento bajo e independencia de la temperatura es particularmente útil en aplicaciones de elastómeros tales como formulaciones de adhesivos sensibles a la presión.

Los datos de la Tabla 4 también demuestran que los polímeros de la invención presentan una resistencia a la adherencia en gránulos mejorada. En particular, el Ejemplo 5 tiene una resistencia a la adherencia en gránulos de 0 MPa, lo que significa que presenta fluidez libre en las condiciones ensayadas, en comparación con los ejemplos comparativos F* y G* que presentan una adherencia considerable. La resistencia a la adherencia es importante, ya que el transporte a granel de polímeros que tienen una resistencia a la adherencia grande puede dar lugar a productos que se aglutinan o se pegan durante el almacenamiento o el transporte lo que produce propiedades de manipulación pobres.

La deformación permanente por compresión a alta temperatura (70°C) para los polímeros de la invención es generalmente buena, lo que significa que generalmente es menor que aproximadamente 80 por ciento, preferiblemente menos que aproximadamente 70 por ciento y especialmente menos que aproximadamente 60 por ciento. Por el contrario, los Ejemplos comparativos F*, G*, H* y J* tienen todos una deformación permanente por compresión a 70°C de 100 por ciento (el valor máximo posible, que indica no recuperación). Una deformación permanente por compresión a alta temperatura buena (valores numéricos bajos) es necesaria especialmente para aplicaciones tales como juntas, perfiles de ventana, juntas tóricas y similares.

Tabla 5: Propiedades mecánicas a temperatura ambiente

Ej.	Módulo de flexión (MPa)	Módulo de tracción (MPa)	Resistencia a la tracción (MPa)	Elongación de rotura (%)	Resistencia a la tracción (MPa)	Elongación de rotura (%)	Abrasión: Pérdida de volumen (mm ³)	Resistencia al desgarro por tensión en probeta entallada (mJ)	Recuperación de deformación del 100% a 21°C (porcentaje)	Recuperación de deformación del 300% a 21°C (porcentaje)	Tensión de retracción por deformación del 150% (kPa)	Deformación permanente por compresión a 21°C (porcentaje)	Relajación de la tensión con deformación del 50% ²
D* 12	5	-	10	-	1074	-	-	-	91	83	760	-	-
E* 895	589	-	31	-	1029	-	-	-	-	-	-	-	-
F* 57	0,046	-	12	-	824	93	339	339	78	65	400	42	-
5 30	24	14	16	951	1116	48	-	-	87	74	790	14	33
6 33	29	-	14	-	938	-	-	-	-	75	861	13	-
7 44	37	15	14	846	854	39	-	-	82	73	810	20	-
8 41	35	13	14	785	810	45	461	461	82	74	760	22	-
9 43	38	-	12	-	823	-	-	-	-	-	-	25	-
10 23	23	-	14	-	902	-	-	-	86	75	860	12	-
11 30	26	-	16	-	1090	-	976	976	89	66	510	14	30
12 20	17	12	13	961	931	-	1247	1247	91	75	700	17	-
13 16	14	-	13	-	814	-	691	691	91	-	-	21	-
14 212	160	-	29	-	857	-	-	-	-	-	-	-	-
15 18	14	12	10	1127	1573	-	2074	2074	89	83	770	14	-
16 23	20	-	12	-	968	-	-	-	88	83	1040	13	-
17 20	18	-	13	-	1252	-	1274	1274	13	83	920	4	-
18 323	239	-	30	-	808	-	-	-	-	-	-	-	-
19 706	483	-	36	-	871	-	-	-	-	-	-	-	-
G* 15	15	-	17	-	1000	-	746	746	86	53	110	27	50

Ej.	Módulo de flexión (MPa)	Módulo de tracción (MPa)	Resistencia a tracción (MPa) ¹	Elongación de rotura (%)	Resistencia a tracción (MPa)	Elongación de rotura (%)	Abrasión: Pérdida de volumen (mm ³)	Resistencia al desgarro por tensión en probeta entallada (mJ)	Recuperación de deformación del 100% a 21°C (porcentaje)	Recuperación de deformación del 300% a 21°C (porcentaje)	Tensión de retracción por deformación del 150% (kPa)	Deformación permanente por compresión a 21°C (porcentaje)	Relajación de tensión con deformación del 50% ²
H*	16	15	-	-	15	829	-	569	87	60	380	23	-
I*	210	147	-	-	29	697	-	-	-	-	-	-	-
J*	-	-	-	-	32	609	-	-	93	96	1900	25	-
K*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-

¹. ensayado a 51 cm/minuto

². medido a 38°C durante 12 horas

La tabla 5 muestra los resultados para las propiedades mecánicas de los nuevos polímeros así como para varios polímeros comparativos a temperatura ambiente. Se puede observar que los polímeros de la invención presentan una resistencia a la abrasión muy buena cuando se ensayan según la norma ISO 4649, mostrando generalmente una pérdida de volumen de menos de aproximadamente 90 mm³, preferiblemente menos de aproximadamente 80 mm³ y especialmente menos de aproximadamente 50 mm³. En este ensayo, los valores numéricos mayores indican una mayor pérdida de volumen y consecuentemente una resistencia a la abrasión menor.

La resistencia al desgarro, medida por la resistencia al desgarro por tensión en probeta entallada, de los polímeros de la invención es generalmente 1.000 mJ o superior, como se muestra en la tabla 5. La resistencia al desgarro para los polímeros de la invención puede ser tan alta como 3.000 mJ, o incluso tan alta como 5.000 mJ. Los polímeros comparativos generalmente presentan valores de resistencia al desgarro no superiores a 750 mJ.

La Tabla 5 también muestra que los polímeros de la invención presentan una tensión de retracción con 150 por ciento de deformación mejor (demostrado por valores de tensión de retracción mayores) que algunas de las muestras comparativas. Los Ejemplos comparativos F*, G* y H* tienen un valor de tensión de retracción con 150 por ciento de deformación de 400 kPa o menos, mientras que los polímeros de la invención tienen valores de tensión de retracción con 150 por ciento de deformación de 500 kPa (Ej. 11) hasta tan alto como aproximadamente 1.100 kPa (Ej. 17). Los polímeros que presentan valores de tensión de retracción mayores que 150 serían muy útiles para aplicaciones elásticas, tales como fibras y telas elásticas, especialmente telas no tejidas. Otras aplicaciones incluyen aplicaciones en pañales, higiene y pretinas para la prendas de vestir médicas, tales como cierres y bandas elásticas.

La Tabla 5 también muestra que la relajación de la tensión (a 50 por ciento de deformación) se mejora (menor) para los polímeros de la invención al compararlos con, por ejemplo, el Ejemplo comparativo G*. Una menor relajación de la tensión significa que el polímero mantiene su fuerza mejor en aplicaciones tales como pañales y otras prendas en las que se desea la retención de las propiedades elásticas durante largos períodos de tiempo a las temperaturas corporales.

Ensayos ópticos

Tabla 6: Propiedades ópticas de los polímeros

Ej.	Nitidez interna (porcentaje)	Claridad (porcentaje)	Brillo a 45° (porcentaje)
F*	84	22	49
G*	5	73	56
5	13	72	60
6	33	69	53
7	28	57	59
8	20	65	62
9	61	38	49
10	15	73	67
11	13	69	67
12	8	75	72
13	7	74	69
14	59	15	62
15	11	74	66
16	39	70	65
17	29	73	66
18	61	22	60
19	74	11	52
G*	5	73	56
H*	12	76	59
I*	20	75	59

Las propiedades ópticas presentadas en la tabla 6 se basan en películas moldeadas por compresión que carecen esencialmente de orientación. Las propiedades ópticas de los polímeros pueden variar en amplios intervalos debido

a la variación del tamaño del grano cristalino, lo que produce una variación en la cantidad de agente de transferencia de cadena empleada en la polimerización.

Extracciones de copolímeros multibloques

- 5 Se realizaron estudios de extracción de los polímeros de los Ejemplos de referencia 5, 7 y del Ejemplo comparativo E*. En los experimentos, la muestra de polímero se pesa en un cartucho de extracción de vidrio sinterizado y se ajusta en un extractor de tipo Kumagawa. El extractor con la muestra se purga con nitrógeno y un matraz de 500 ml de fondo redondo se carga con 350 ml de dietil éter. El matraz se conecta entonces al extractor. Se calienta el éter mientras que se agita. Se anota el tiempo en el que el éter comienza a condensar en el cartucho y se deja que la extracción prosiga en atmósfera de nitrógeno durante 24 horas. Después de este tiempo se detiene el calentamiento y se deja enfriar la disolución. El éter que queda en el extractor se devuelve al matraz. El éter en el matraz se evapora a vacío a temperatura ambiente y los sólidos resultantes se purgan con nitrógeno. Cualquier residuo se transfiere a una botella pesada mediante sucesivos lavados de hexano. A continuación se evaporan los lavados de hexano con otra purga de nitrógeno y el residuo se seca a vacío durante la noche a 40°C. El éter que queda en el reactor se purga con nitrógeno seco.
- 10
- 15 A continuación se conecta al extractor un segundo matraz de fondo redondo limpio con 350 ml de hexano. Se calienta a reflujo el hexano con agitación y se mantiene a reflujo durante 24 horas a partir de que se observa la primera condensación del hexano en el cartucho. Entonces se detiene el calentamiento y se deja que el matraz se enfríe. El hexano que queda en el extractor se devuelve al matraz. Se elimina el hexano por evaporación a vacío a temperatura ambiente y cualquier residuo que quede en el matraz se transfiere a una botella pesada usando sucesivos lavados de hexano. El hexano en el matraz se evapora con una purga de nitrógeno y el residuo se seca a vacío durante la noche a 40°C.
- 20

La muestra de polímero que queda en el cartucho después de las extracciones se transfiere del cartucho a una botella pesada y se seca a vacío durante la noche a 40°C. Los resultados se recogen en la tabla 7.

Tabla 7

Muestra	Peso (g)	Éter soluble (g)	Éter soluble (porcentaje)	Porcentaje en moles de restos C ₈	Hexano soluble (g)	Hexano soluble (porcentaje)	Porcentaje en moles de restos C ₈ ¹	Porcentaje en moles de restos C ₈ ¹
Comp. F*	1,097	0,063	5,69	12,2	0,245	22,35	13,6	6,5
Ej. 5	1,006	0,041	4,08	-	0,040	3,98	14,2	11,6
Ej. 7	1,092	0,017	1,59	13,3	0,012	1,10	11,7	9,9
¹ . Determinado por RMN de ¹³ C								

25 **Ejemplos de polímeros adicionales 19 A-J, polimerización en disolución continua, catalizadores A1/B2 + DEZ**

Para los Ejemplos 19A-I

- Las polimerizaciones en disolución continua se realizan en un reactor bien mezclado controlado por ordenador. Se combinan el disolvente de mezcla de alcanos (Isopar™ E disponible en Exxon Mobil. Inc.), etileno, 1-octeno e hidrógeno (si se usa) y se alimenta en un reactor de 102, litros (27 galones). Las corrientes de alimentación al reactor se miden por controladores de flujo másico. La temperatura de la corriente de alimentación se controla mediante el uso de un intercambiador de calor enfriado con glicol antes de que entre en el reactor. Las disoluciones del componente catalítico se miden usando bombas y medidores de flujo másico.
- 30

- El reactor se opera lleno de líquido a una presión de aproximadamente 3,8 MPa (550 psig). Después de salir del reactor, se inyectan agua y aditivo en la disolución de polímero. El agua hidroliza el catalizador y detiene las reacciones de polimerización. La disolución salida del reactor se calienta entonces como preparación para la desgasificación en dos etapas. El disolvente y los monómeros sin reaccionar se retiran durante el proceso de desgasificación. El polímero fundido se bombea hasta un troquel para cortarlo en gránulos con enfriamiento en agua.
- 35

Los detalles y resultados del procedimiento se encuentran en la Tabla 8. Las propiedades elegidas del polímero se proporcionan en las Tablas 9A-C.

- 40 En la Tabla 9B, los ejemplos de la invención 19F y 19G presentan baja deformación permanente inmediata de aproximadamente 65 - 70 % de deformación después de una elongación del 500%.

Tabla 8 Condiciones de polimerización

Ej.	C ₁ H ₄ , lh/hr ⁸	C ₈ H ₁₆ lh/hr ⁸	Disolv. lh/hr ⁸	H ₂ scm ¹	T ^o C	Conc. de Cat A1 ¹ ppm	Caudal de A1 ¹ lh/hr ⁸	Conc. de cat R2 ³ ppm	Conc. de cat B2 lh/hr ⁸	Caudal de cat lh/hr ⁸	Conc. de DEZ %en peso	Caudal de DEZ lh/hr ⁸	Conc. del Cocat 1 ppm	Caudal de Cocat 1 lh/hr ⁸	Conc. del Cocat 2 ppm	Caudal de Cocat 2 lh/hr ⁸	Zn ¹ a polímero ppm	Caudal de poli ⁵ lh/hr ⁸	Conv % en peso	Polímero % en peso	Ef ⁷
19A	55,29	32,03	323,03	101	2,82 (120)	600	0,25	200	0,42	3,0	0,70	0,65	4500	0,65	525	0,33	248	83,94	88,0	17,28	297
19B	53,95	28,96	325,3	577	2,82 (120)	600	0,25	200	0,55	3,0	0,24	0,63	4500	0,63	525	0,11	90	80,72	88,1	17,2	295
19C	55,53	30,97	324,37	550	2,82 (120)	600	0,216	200	0,609	3,0	0,69	0,61	4500	0,61	525	0,33	246	84,13	88,9	17,16	293
19D	54,83	30,58	326,33	60	2,82 (120)	600	0,22	200	0,63	3,0	1,39	0,66	4500	0,66	525	0,66	491	82,56	88,1	17,07	280
19E	57,95	31,73	326,75	251	2,82 (120)	600	0,21	200	0,61	3,0	1,04	0,64	4500	0,64	525	0,49	368	84,11	88,4	17,43	288
19F	50,43	34,80	330,33	124	2,82 (120)	600	0,20	200	0,60	3,0	0,74	0,52	4500	0,52	525	0,35	257	85,31	87,5	17,09	319
19G	50,25	33,08	325,61	188	2,82 (120)	600	0,19	200	0,59	3,0	0,54	0,51	4500	0,51	525	0,16	194	83,72	87,5	17,34	333
19H	50,13	34,87	318,17	58	2,82 (120)	600	0,21	200	0,66	3,0	0,70	0,52	4500	0,52	525	0,70	259	83,21	88,0	17,46	312
19I	55,02	34,02	323,59	53	2,82 (120)	600	0,44	200	0,74	3,0	1,72	0,70	4500	0,70	525	1,65	600	86,63	88,0	17,6	275

¹	cm ³ normales/min
²	Dimetil-[N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(2-isopropilfenil)(α-naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]hafnio
³	Dimetil-bis-(1-(2-metilciclohexil)etil)(2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil)imino)zirconio
⁴	ppm en el producto final, calculado por balance de masas
⁵	tasa de producción de polímero
⁶	porcentaje en peso de conversión de etileno en el reactor
⁷	eficacia, kg de polímero/g M, donde g M = g Hf + g Zr

Tabla 9A: Propiedades físicas de los polímeros

Ej.	Densidad (g/cc)	I_2	I_{10}	I_{10}/I_2	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	M_w/M_n	Calor de fusión (J/g)	Tm (°C)	Tc (°C)	TCRYSTAF (°C)	Tm- TCRYSTAF (°C)	Área de pico de CRYSTAF (porcentaje en peso)
19A	0,8781	0,9	6,4	6,9	123700	61000	2,0	56	119	97	0,046	73	40
19B	0,8749	0,9	73	7,8	133000	44300	3,0	52	122	100	30	92	76
19C	0,8753	5,6	38,5	69	81700	37300	2,2	0,046	122	100	30	92	8
19D	0,8770	4,7	12,75	6,7	80700	39700	2,0	52	119	97	48	72	5
19E	0,8750	4,9	33,5	6,8	81800	41700	2,0	49	121	97	36	84	12
19F	0,8652	1,1	7,5	6,8	124900	60700	2,1	27	119	88	30	89	89
19G	0,8649	0,9	6,4	7,1	135000	64800	2,1	26	2,82 (120)	92	30	90	90
19H	0,8654	1,0	448 (7,0)	7,1	131600	66900	2,0	26	118	88	-	-	-
19I	0,8774	11,2	75,2	6,7	66400	33700	2,0	49	119	99	40	79	13

Tabla 9B: Propiedades físicas de los polímeros en película moldeada por compresión

Ejemplo	Densidad (g/cm ³)	Índice de fluidez (g/10 min)	Deformación inmediata después de deformación de 100% (%)	Deformación inmediata después de deformación de 300% (%)	Deformación inmediata después de deformación de 500% (%)	Recuperación después de 100% (%)	Recuperación después de 300% (%)	Recuperación después de 500% (%)
19A	0,878	0,9	15	63	131	85	79	74
19B	0,877	0,88	14	49	97	86	84	81
19F	0,865	1	-	-	70	-	87	86
19G	0,865	0,9	-	-	66	-	-	87
19H	0,865	0,92	-	39	-	-	87	-

Tabla 9C Índice de bloques promedio para polímeros ejemplo¹

Ejemplo	Zn/C ₂ ²	Bloque Promedio
Polímero F	0	0
Polímero 8	0,56	0,59
Polímero 19a	1,3	0,62
Polímero 5	2,4	0,52
Polímero 19b	0,56	0,54
Polímero 19h	3,15	0,59

1. Información adicional acerca del cálculo de los índices de bloques para diversos polímeros se da a conocer en la solicitud de patente de Estados Unidos, presentada de forma conjunta con la presente, número de serie 60/133.930 titulada "Interpolímeros de bloques de etileno/ α -Olefina", presentada el 15 de marzo de 2006, a nombre de Colin L.P. Shan, Lonnie Hazlitt, et. al. y cedida a Dow Global Technologies Inc.

2. $Zn/C_2 \cdot 1000$ ** (flujo de Zn alimentado concentración de Zn/100000/Mw de Zn)/(flujo total de etileno alimentado*(1-tasa de conversión de etileno fraccionado)/Mw de etileno)*1000. Por favor, nótese que "Zn" en $Zn/C_2 \cdot 1000$ se refiere a la cantidad de zinc en el dietilzinc ("DEZ") usado en el procedimiento de polimerización y "C2" se refiere a la cantidad de etileno usado en el procedimiento de polimerización.

Las Composiciones de la presente invención

- 5 Las composiciones objeto de la presente invención comprenden al menos un interpolímero de bloques de etileno/ α -olefina descrito anteriormente. Aunque la densidad del interpolímero de etileno/ α -olefina varía de 0,85 a 0,89 g/cc, en general, a menor densidad, más elástico será el polímero. Por consiguiente, se prefiere de forma particular que la densidad varíe de 0,86 a 0,885g/cc.

Los Índices de fluidez de la presente invención

- 10 El índice de fluidez (I2) del interpolímero de la invención es al menos 0,5, preferentemente al menos 0,75 g/10 minutos. Por consiguiente, el índice de fluidez (I2) preferente del interpolímero no es mayor que 20 g/10 min, algunas veces preferentemente no mayor que 1,5 g/10 min. Sin embargo, el índice de fluidez preferente puede depender con frecuencia del proceso de conversión deseado, por ejemplo, película soplada, película colada y laminación por extrusión, etc.

Película soplada

- 15 Para procedimientos de película soplada, el índice de fluidez (I2) del interpolímero es, por lo general, al menos aproximadamente 0,5, preferentemente al menos aproximadamente 0,75 g/10 min. El índice de fluidez (I2) del

interpolímero es, por lo general, como máximo 5, preferentemente como máximo 3 g/10 min. Además, con frecuencia es preferible que el interpolímero de bloques de etileno/ α -olefina se prepare con un agente de transferencia de cadena en el que la relación de zinc a etileno varía de aproximadamente $0,03 \times 10^{-3}$ a aproximadamente $1,5 \times 10^{-3}$.

5 Película colada y Laminación por extrusión

Para procedimientos de película colada y laminación por extrusión, el índice de fluidez (I_2) del interpolímero es al menos aproximadamente 3, preferentemente al menos 4 g/10 min. El índice de fluidez (I_2) del interpolímero es como máximo 17, preferentemente como máximo 12, incluso más preferentemente, como máximo 5 g/10 min. Además, con frecuencia es preferible que el interpolímero de bloques de etileno/ α -olefina se prepare con un agente de transferencia de cadena en el que la relación de zinc a etileno varía de aproximadamente $0,03 \times 10^{-3}$ a aproximadamente $1,5 \times 10^{-3}$.

La composición puede contener componentes adicionales tales como otros plastómeros y/o elastómeros basados en poliolefinas. Elastómeros y plastómeros/polímeros basados en poliolefinas incluyen copolímeros de etileno con al menos otra α -olefina (C_3 - C_{22}), así como copolímeros de propileno con al menos otra α -olefina (C_2 , C_4 - C_{22}). En una realización particularmente preferente, se emplea un segundo componente que comprende una resina de tipo de baja densidad y alta presión. Materiales posibles para uso como componente adicional incluyen LDPE (homopolímero); etileno copolimerizado con una o más α -olefina por ejemplo, propileno o buteno; y etileno copolimerizado con al menos un comonómero α,β -etilénicamente insaturado, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, metacrilato de metilo y acetato de vinilo; polipropileno ramificado y sus mezclas. Una técnica adecuada para preparar composiciones de copolímero de etileno de alta presión útiles se describe por McKinney et al. en la patente de Estados Unidos 4.599.392.

LDPE (homopolímero) es frecuentemente el material más preferente para uso como componente polimérico adicional. El material de polietileno de baja densidad y alta presión preferente (LDPE) tiene un índice de fluidez MI (I_2) menor que 20, más preferentemente menor que 5, lo más preferentemente menor que 1, y mayor que 0,2, más preferentemente mayor que 0,25, lo más preferentemente mayor que 0,3g/10min. El LDPE preferente tendrá una densidad entre $0,915 \text{ g/cm}^3$ y $0,930 \text{ g/cm}^3$, siendo más preferente menor que $0,920 \text{ g/cm}^3$.

De forma ideal, se añadirá LDPE en una cantidad tal que constituya al menos aproximadamente 1 por ciento, más preferentemente, al menos 4 por ciento y, lo más preferente, aproximadamente 6 por ciento en peso de la composición final. Preferentemente, el LDPE comprenderá más de 12 por ciento, preferentemente no más de 10, todavía más preferentemente, no más de aproximadamente 8 por ciento y, lo más preferente, de 4 a 7 por ciento en peso de la composición final. Se sobreentiende que la cantidad total del interpolímero de bloques de etileno/ α -olefina y LDPE no necesariamente suponen el 100% ya que pueden estar presentes otros materiales.

Todavía en otra realización de esta invención, se puede usar un tercer componente polimérico para mejorar la compatibilidad, miscibilidad, dispersión u otras características entre los componentes poliméricos y es por lo general conocido en la técnica.

El LDPE se puede preparar en un autoclave o en reactores tubulares capaces de operar a presiones superiores a 14.500 psi (100 MPa) con el uso de iniciadores de radicales libres, tales como peróxidos, pero se prefiere que este componente se prepare en un reactor autoclave (opcionalmente configurado con un reactor tubular en serie) con alimentación de etileno frío por debajo de 35°C funcionando en un modo monofásico con tres o más zonas. El reactor opera preferentemente por encima del punto de transición (límite de fase entre un sistema bifásico y uno monofásico) a una temperatura media del reactor de aproximadamente 240°C .

La composición de la presente invención también puede incluir mezclas de LDPE/LDPE en las que una de las resinas LDPE tiene un índice de fluidez relativamente mayor y la otra tiene un índice de fluidez menor y está más ramificada. El componente con el mayor índice de fluidez se puede obtener de un reactor tubular, y el componente con menor MI y más ramificado de la mezcla se puede añadir en una etapa de extrusión separada o usando un reactor tubular/autoclave en paralelo en combinación con procedimientos especiales para controlar el índice de fluidez de cada reactor, tal como recuperación de telómeros en la corriente de reciclado o adición de etileno fresco al reactor autoclave (AC), o cualquier otro procedimiento conocido en la técnica.

Para otros atributos, cualquiera de los componentes poliméricos se puede funcionalizar o modificar en cualquier etapa. Ejemplos incluyen, aunque sin quedar limitados a los mismos, injerto, reticulación, u otros procedimientos de funcionalización.

Las capas de película que comprenden la composición de la presente invención pueden con frecuencia tener una relajación de la tensión de como máximo aproximadamente 60, preferentemente, como máximo aproximadamente 40, más preferentemente, como máximo aproximadamente 28% a una deformación de 75% a 37°C (100°F) durante al menos 10 horas.

Preparación de mezclas

Si se va a emplear una mezcla entonces ésta se puede preparar por cualquier medio adecuado conocido en la técnica que incluyen secado-mezclado en tambor, alimentación en báscula, mezcla con disolvente mediante un compuesto o extrusión lateral, o similar, así como combinaciones de los mismos.

- 5 Las composiciones de la presente invención también se pueden mezclar con otros materiales, tales como polipropileno e interpolímeros de etileno-estireno, así como, SEBS, SIS, SBS y otros copolímeros de bloque estirénicos. Estos otros materiales se pueden mezclar con la composición de la invención para modificar, por ejemplo, las características de procesado, resistencia de la película, termosellado o de adhesión.

- 10 Los componentes de las mezclas de la presente invención se pueden usar en una forma químicamente y/o físicamente modificada para preparar la composición de la invención. Dichas modificaciones se pueden llevar a cabo por cualquier técnica conocida tal como, por ejemplo, por injerto por ionomerización y extrusión.

- 15 También se pueden incluir en la composición de extrusión de polímero de etileno de la presente invención aditivos tales como antioxidantes (por ejemplo, fenólicos estéricamente impedidos tales como Irganox[®] 1010 o Irganox[®] 1076 suministrados por Ciba Geigy), fosfitos (por ejemplo, Irgafos[®] 168 también suministrado por Ciba Geigy), aditivos de adhesión (por ejemplo, PIB), Standostab PEPQ[™] (suministrado por Sandoz), pigmentos, colorantes, cargas y similares, hasta el grado en que no interfieran con la resonancia reducida al estirado descubierta por los solicitantes. El artículo preparado a partir de, o usando la composición de la invención también puede contener aditivos para potenciar las características de antibloqueo y el coeficiente de rozamiento incluyendo, aunque sin quedar limitados a los mismos, dióxido de silicio tratado y no tratado, talco, carbonato de calcio y arcilla, así como amidas de ácido graso primarias, secundarias y sustituidas, agentes de desprendimiento del cilindro de enfriamiento, revestimientos de silicona, etc. Se pueden añadir otros aditivos también para potenciar las características antienturbiamiento o, por ejemplo, películas coladas transparentes, como se describe, por ejemplo, por Niemann en la patente de Estados Unidos 4.486.552. Todavía otros aditivos, tales como compuestos de amonio cuaternario solos o combinados con copolímeros de etileno-ácido acrílico (EAA) u otros polímeros funcionales, se pueden añadir también para mejorar las características antiestáticas de revestimientos, perfiles y películas de esta invención y posibilitar, por ejemplo, el envasado o la elaboración de artículos electrónicamente sensibles. Otros polímeros funcionales tales como polietileno injertado con anhídrido maleico también se pueden añadir para mejorar la adhesión, en especial a sustratos polares.

- 30 De forma alternativa, los componentes poliméricos y no poliméricos se pueden combinar con etapas que incluyen mezcla en disolución (también conocida como mezcla en disolvente) o una combinación de los procedimientos en estado fundido y en disolución. Los procedimientos de mezcla en disolución incluyen, aunque sin quedar limitados a los mismos, múltiples reactores en serie, en paralelo o combinaciones de los mismos. Puesto que los procedimientos en disolución pueden dar lugar algunas veces a una mejor dispersión de los componentes, se prevé una mayor eficacia del segundo componente. Los beneficios pueden incluir el uso de menor cantidad de segundo componente para conseguir mejoras comparables en la resistencia a la resonancia al estirado manteniendo mejores propiedades del plástico tales como una menor deformación permanente y menos histéresis.

- 40 Las películas y estratificados monocapa o multicapa que comprenden la composición de la invención se pueden preparar por cualquier medio incluyendo técnicas de película soplada, coextrusión, laminaciones y similares y combinaciones de los mismos. Cuando la composición de la invención se usa en construcciones multiestratificadas, los sustratos o las capas de material adyacente pueden ser polares o no polares incluyendo, por ejemplo, aunque sin quedar limitados a los mismos, productos de papel, metales, cerámicos, de vidrio y diversos polímeros, etc., en particular otras poliolefinas y sus combinaciones. Si se usa un sustrato polimérico, éste puede adoptar una diversidad de formas incluyendo, aunque sin quedar limitadas a, bandas, espumas, telas, no tejidos, películas, etc. Estratificados particularmente preferidos comprenden a menudo una tela no tejida seleccionada del grupo que consiste en soplado en estado fundido, no tejido de filamentos, fibras cortadas cardadas, fibras cortadas hidroenmarañadas, y fibras cortadas consolidadas por aire. La tela puede comprender dos o más fibras de diferente composición. Por ejemplo, la tela puede comprender una fibra polimérica multicomponente, en la que al menos uno de los componentes poliméricos comprende al menos una porción de la superficie de la fibra.

- 50 Los artículos fabricados que comprenden composiciones de la invención se pueden seleccionar del grupo que consiste en artículos para la incontinencia para adultos, artículos para la higiene femenina, artículos para el cuidado de los bebés, batas de quirófanos, sábanas médicas, artículos para la limpieza de la casa, embalajes extensibles para alimentos y artículos para la higiene personal.

Ejemplos de composiciones adecuadas para películas elásticas y estratificadosEjemplos 1-6 Polimerizaciones en disolución continua, Catalizador A1/B2 + DEZ

- 55 Las polimerizaciones en disolución continua se realizan en un reactor bien mezclado controlado por ordenador. Se combinan el disolvente de mezcla de alcanos (Isopar[™] E disponible en Exxon Mobil. Inc.), etileno, 1-octeno e hidrógeno (si se usa) y se alimentan en un reactor de 102 litros (27 galones). Las corrientes de alimentación al reactor se miden por controladores de flujo másico. La temperatura de la corriente de alimentación se controla

- 5 mediante el uso de un intercambiador de calor enfriado con glicol antes de que entre en el reactor. Las disoluciones del componente catalítico se miden usando bombas y medidores de flujo másico. El reactor se opera lleno de líquido a una presión de aproximadamente 3,8 MPa (550 psig). Después de salir del reactor, se inyectan agua y aditivo en la disolución de polímero. El agua hidroliza el catalizador y detiene las reacciones de polimerización. La disolución salida del reactor se calienta entonces como preparación para la desgasificación en dos etapas. El disolvente y los monómeros sin reaccionar se retiran durante el proceso de desgasificación. El polímero fundido se bombea hasta un troquel para cortarlo en gránulos con enfriamiento en agua.

Los detalles del procedimiento y los resultados se recogen en la Tabla A.

Tabla A - Composiciones adecuadas para películas elásticas y estratificados

Ej.	C ₂ H ₄ lh/hr ⁸	C ₆ H ₁₄ lh/hr ⁸	Disolv. lh/hr ⁸	H ₂ sccm ¹	T ^o C	Conc. de Cat Al ² ppm	Caudal de Cat Al lh/hr ⁸	Conc. del Cat B ₂ ³ ppm	Caudal de Cat B ₂ lh/hr ⁸ %p	Conc. de DEZ	Caudal de DEZ lh/hr ⁸	Conc. del Cocat 1 ppm	Caudal de Cocat 1 lh/hr ⁸	Conc. del Cocat 2 ppm	Caudal de Cocat 2 lh/hr ⁸	Za ⁴ en polímero ppm	Caudal de Poli ³ lh/hr ⁸ %p	Conv.	Polímero % en peso	Ef
13	54,94	31,84	332,64	67	2,82 (120)	600	0,22	200	0,33	3,0	0,71	4500	0,51	525	0,32	252	88,47	89,5	17,95	323
13A	57,97	26,91	342,21	127	2,82 (120)	600	0,20	200	0,41	3,0	0,76	4500	0,35	525	0,36	270	85,14	89,1	17,14	293
13B	37,79	30,91	331,47	135	2,82 (120)	600	0,20	200	0,45	3,0	0,74	4500	0,62	525	0,34	90	83,81	88,9	17,30	289
14	58,17	28,32	328,65	287	2,82 (120)	600	0,20	200	0,43	3,0	0,54	4500	0,61	525	0,26	246	82,00	88,9	17,06	289
15	57,60	28,46	333,88	645	2,82 (120)	600	0,20	200	0,43	3,0	0,24	4500	0,61	525	0,12	88	83,84	88,6	17,07	289
16	55,29	32,03	323,03	101	2,82 (120)	600	0,25	200	0,42	3,0	0,70	4500	0,65	525	0,33	248	83,94	88,0	17,38	197
17	33,50	27,67	325,7	186	2,82 (120)	600	0,25	200	0,40	3,0	0,50	4500	0,62	525	0,26	199	78,79	88,3	16,45	282
18	53,95	28,96	325,3	577	2,82 (120)	600	0,25	200	0,55	3,0	0,24	4500	0,63	525	0,11	90	80,72	88,1	17,2	295
19	54,00	29,97	323,20	915	2,82 (120)	600	0,25	200	0,56	3,0	0,02	4500	0,62	525	0,63	368	81,75	88,1	16,86	302
20	54,33	32,12	332,84	4098	2,82 (120)	600	0,337	200	0,573	3,0	0	4500	0,655	525	0,647	0	85,58	88,3	17,61	293
21	55,53	30,97	324,37	24,65	2,82 (120)	600	0,216	200	0,609	3,0	0,69	4500	0,61	525	0,33	246	84,13	88,9	17,16	293

Ej.	C ₂ H ₄ lh/hr ⁸	C ₆ H ₁₄ lh/hr ⁸	Disolv. lh/hr ⁸	H ₂ sccm ⁻¹	T ^o C	Conc. de Cat Al ² ppm	Caudal de Cat Al lh/hr ⁸	Conc. del Cat B ₂ ³ ppm	Caudal de Cat B ₂ lh/hr ⁸	Conc. de DEZ ppm	Caudal de DEZ lh/hr ⁸	Conc. del Cocat 1 ppm	Caudal de Cocat 1 lh/hr ⁸	Conc. del Cocat 2 ppm	Caudal de Cocat 2 lh/hr ⁸	Za ⁴ en polímero ppm	Caudal de Polí ³ lh/hr ⁸	Conv. %	Polímero % en peso	Ef
22	54,83	30,58	326,33	60	2,82 (120)	600	0,22	200	0,63	3,0	1,39	4500	0,66	525	0,66	491	82,56	88,1	17,07	280
23	54,95	31,73	326,75	25,1	2,82 (120)	600	0,21	200	0,61	3,0	1,04	4500	0,64	525	0,49	36,8	84,11	88,4	17,43	288
27	50,43	34,80	330,33	124	2,82 (120)	600	0,20	100	0,60	3,0	0,74	4500	0,52	525	0,35	257	85,31	87,5	17,09	319
28	50,25	33,08	325,61	188	2,82 (120)	600	0,19	200	0,59	3,0	0,54	4500	0,51	525	0,16	194	83,72	87,5	17,34	333
31	57,00	22,22	384,75	82	2,82 (120)	600	0,92	200	0,62	3,0	0,85	4500	0,86	525	0,02	335	73,34	88,7	14,28	223
33	50,15	34,87	318,17	58	2,82 (120)	600	0,21	200	0,66	3,0	0,70	4500	0,52	525	0,10	259	83,21	88,0	17,46	312
34	68,60	30,12	354,95	298	2,82 (120)	600	0,55	200	0,84	3,0	0,72	4500	0,81	525	0,68	248	84,30	90,4	17,40	229
36	55,02	34,02	323,59	53	2,82 (120)	600	0,44	200	0,74	3,0	1,72	400	0,70	525	1,65	600	86,63	88,0	17,6	275
39	62,66	24,79	356,96	123	2,82 (120)	600	1,79	200	1,17	3,0	0,71	4500	1,77	525	0,68	245	89,00	89,4	16,93	133

Ej.	C ₂ H ₄ lb/hr ⁸	C ₆ H ₁₄ lb/hr ⁸	Disolv. lb/hr ⁸	H ₂ sccm ¹	T°C	Conc. de Cat Al ₂ ² ppm	Caudal de Cat Al lb/hr ⁸	Conc. del Cat B2 ³ ppm	Caudal de Cat B2 lb/hr ⁸	Conc. de DEZ lb/hr ⁸	Caudal de Cocat 1 ppm	Conc. del Cocat 2 ppm	Caudal de Cocat 2 lb/hr ⁸	Za ⁴ en polímero ppm	Caudal de Poli ³ lb/hr ⁸	Conv. % en Ef	Polímero % peso
¹ cm ³ normales/min cm ³ /min																	
² Dimetil-[N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido](2-isopropilfenil)(α-naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]hafnio																	
³ Dimetil-bis-(1-(2-metilciclohexil)etil)(2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil)imino)zirconio																	
⁴ ppm en el producto final, calculado por balance de masas																	
⁵ velocidad de producción de polímero																	
⁶ porcentaje en peso de conversión de etileno en el reactor																	
⁷ eficacia, kg de polímero/g M, donde g M = g Hf + g Z																	
⁸ 1 lb/hr = 0,45 kg/hr.																	

Las resinas preparadas en los Ejemplos 13-39 por las condiciones de proceso de la Tabla A eran interpolímeros de etileno-octeno y tenían una TCrystaf, Tm-Tcrystaf (°C), Área del pico por CRYSTAF (% peso), densidad e I₂ (g/10min) como se muestra a continuación en la Tabla B. Además, se muestra la relación cantidad de Zinc:Etileno del agente de transferencia de cadena usado para preparar los polímeros.

5

Tabla B - Propiedades de las composiciones ejemplo para películas elásticas

Ejemplo	TCrystaf (°C)	Tm-Tcrystaf (°C)	Área de pico de CRYSTAF (porcentaje en peso)	Densidad (g/cm ³)	Índice fluidez (min)	de (g/10 [Zn]/[C2] *1000
13	-	-	-	0,8764	09	1,47
13A	-	-	-	0,8789	0,99	1,44
13B	-	-	-	0,8767	1	1,38
14	-	-	-	0,8774	0,99	1,00
15	-	-	-	0,8773	0,9	0,43
16	0,046	73	40	0,9777	0,9	1,29
17	47	72	53	0,878	0,92	0,98
18	30	92	76	0,8772	0,88	0,45
19	-	-	-	0,8752	0,81	0,29
20	77	0,046	14	0,8748	0,97	0,04
21	30	92	8	0,8753	5,6	1,29
22	48	72	5	0,877	4,7	2,53
27	30	89	89,3	0,865	1	1,38
28	30	90	89,7	0,8649	0,9	1,02
31‡	-	-	-	0,8914	1,15	1,58
33	-	-	-	0,8649	0,92	1,33
34‡	-	-	-	0,8965	1,15	1,33
39‡	-	-	-	0,8933	0,96	1,27
1*	-	-	-	0,875	3	-
2*	-	-	-	0,870	1	-
3*	-	-	-	0,957	1	-
4*	-	-	-	0,885	1	-
*5	-	-	-	0,863	0,5	-
*6	-	-	-	0,863	5	-
7*	-	-	-	-	-	-
8*	-	-	-	0,87	10	-

*** denota ejemplos comparativos

Las muestras 1*, 2*, 3*, 4*, 5*, 6* y 8* son alfa-olefinas de etileno.

La muestra 7* es un copolímero de bloques de estireno SEBS.

‡ Ejemplo que no está dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas

Moldeo por compresión de composiciones de los Ejemplos 13-39 y 1*-8*

Se prepararon películas moldeadas por compresión usando las composiciones de los Ejemplos 13-39 y 1*-8*. Las películas se pueden preparar pesando la cantidad necesaria de polímero para llenar un molde de 22,9 cm (9 pulgadas) de largo por 19,2 cm (6 pulgadas) de ancho por 0,1-0,5 milímetros. Este polímero y el molde se revisten internamente con película Mylar y se coloca entre hojas de metal cromadas y luego se dispone el conjunto en una prensa de laminación PHI modelo PW-L425 (City of Industry, California) precalentada hasta 190°C para elastómeros basados en etileno y hasta 210°C para elastómeros basados en propileno. El polímero se deja fundir durante 5 minutos a presión mínima. A continuación se aplica durante 5 minutos una fuerza de 44,5 KN (10000 libras). Seguidamente, se eleva la fuerza hasta 89 KN (20000 libras) y se deja que transcurra un minuto. Después, se coloca el conjunto entre platinas enfriadas con agua a 25°C y se enfría durante 5 minutos. La hoja de polímero se retira entonces del molde y se deja madurar en condiciones ambientales (aproximadamente 25°C) durante al menos 24 horas antes de ensayar los elastómeros basados en etileno. Las probetas de ensayo se extrajeron usando una prensa punzonadora NAEF.

Ensayo de relajación de la tensión a 50 y 75%

Para medir la relajación de la tensión, se usó un equipo Instron 5564 (Canton, Massachusetts) equipado con mordazas de película de rodillo, provistas de una célula de carga de capacidad 89N (20 libras), y equipada con una cámara ambiental ajustada a 37°C. Después de calentar y de la adecuada calibración de la célula de carga, se orienta una probeta de 2,54 cm x 15,2 cm (1 pulgada por 6 pulgadas) paralela a la dirección del desplazamiento del cabezal y luego se sujeta con una separación de 7,6 cm (3 pulgadas) dentro de la cámara ambiental. Tras esperar al menos 45 minutos para equilibrar la temperatura a 37°C, se estira la muestra hasta una deformación de 50 o 75% a una velocidad de 51 mm/min. La fuerza se mide durante 10 horas. Para cada una de las condiciones de deformación, se usó una probeta previamente no ensayada.

La relajación se cuantifica como $(F_0 - F)/F_0 \times 100\%$ tal que F_0 es la máxima fuerza y F es la fuerza en función del tiempo desde 0 a 10 horas. 100% de relajación después de 10 horas indica una pérdida total de fuerza. 0% de relajación después de 10 horas indica que no hay pérdida de fuerza. Los resultados de ensayo se muestran en la Tabla C a continuación.

Ensayos con ciclos a 100, 300, 500 %:

Para los ensayos con ciclos, se usó un equipo Instron 5564 (Canton, Massachusetts) equipado con mordazas neumáticas y provisto de una célula de 89N de capacidad (20 libras). Después de adecuado calentamiento y calibración de la célula de carga, se orientó una probeta de microtensión ASTM D1708 paralela a la dirección de desplazamiento del cabezal y luego se sujetó con una separación de 22,25 mm. La distancia entre señales se toma como 22,25 mm. Se estiró una muestra no ensayada hasta 100, 300 o 500% de deformación (*Deformación_{aplicada}*) a una velocidad de 500% por minuto (111,25 mm/min). La dirección del cabezal se invirtió inmediatamente y luego se devolvió a la separación de sujeción inicial a 111,25 mm. La dirección del cabezal se invirtió de nuevo inmediatamente para llevarlo a 111,25 mm/min hasta que se midió una fuerza de tensión positiva. La deformación que corresponde al inicio de la fuerza de tensión positiva se tomó como la deformación inmediata. La recuperación se define como sigue

$$\text{Recuperación}(\%) = \frac{\text{Deformación}_{\text{aplicada}}(\%) - \text{Deformación_Permanente_Inmediata}(\%)}{\text{Deformación}_{\text{aplicada}}(\%)} \times 100$$

tal que una recuperación de 100% corresponde a una muestra que ha vuelto a su longitud original y una recuperación de 0% corresponde a una muestra que, después del ensayo, tiene la misma longitud que la máxima separación de sujeción durante el ensayo.

La deformación medida como porcentaje se define como el desplazamiento del cabezal dividido por la separación original de sujeción de 22,25 mm y luego multiplicada por 100. La tensión se define como la fuerza dividida por el área de la sección transversal original en la sección de medición.

Los Ejemplos ensayados con los ensayos de ciclos a 100, 300, 500 % se muestran en la Tabla C.

Las composiciones preferentes de la presente invención con frecuencia presentan una recuperación (%) de acuerdo a una o más de las fórmulas siguientes como se muestra en la Figura 8:

Intervalo	Fórmula	Descripción
1	$\text{Recuperación}(\%) \geq -1629 \times \text{densidad (g/cm}^3\text{)} + 1481$	Preferido
2	$\text{Recuperación}(\%) \geq -1527 \times \text{densidad (g/cm}^3\text{)} + 1397$	más preferido

3	Recuperación (%) $\geq -1424 \times \text{densidad (g/cm}^3) + 1313$	más preferido
4	Recuperación (%) $\geq -1322 \times \text{densidad (g/cm}^3) + 1230$	más preferido
5	Recuperación (%) $\geq -1220 \times \text{densidad (g/cm}^3) + 1146$	más preferido

Tabla C - Propiedades de las películas moldeadas por compresión preparadas a partir de las composiciones de ejemplos descritos antes en las Tablas A y B

Ejemplo	Densidad (g/cm ³)	Índice de fluidez (g/10 min)	Deformación inmediata después de deformación de 100% (%)	Deformación inmediata después de deformación de 300% (%)	Deformación inmediata después de deformación de 500% (%)	Recuperación después de 100% (%)	Recuperación después de 300% (%)	Recuperación después de 500% (%)
13	0,8764	0,9	14	59	-	86	80	-
13A	0,8789	0,99	15	67	-	86	78	-
138	0,8767	1	14	68	-	86	77	-
14	0,8774	0,99	16	68	-	85	77	-
15	0,8773	0,9	17	65	-	84	78	-
16	0,8777	0,9	15	63	131	85	79	74
17	0,878	0,92	16	63	125	85	79	75
18	0,8772	0,88	14	49	97	86	84	81
19	0,8732	0,81	13	48	87	87	84	83
20	0,8748	0,97	23	80	96	78	73	81
27	0,865	1	-	-	70	-	87	86
28	0,8649	0,9	-	-	66	-	-	87
31#	0,8914	1,15	-	122	-	-	59	-
33	0,8649	0,92	-	39	-	-	87	-
34#	0,8965	1,15	-	156	-	-	48	-
39#	0,8933	0,96	-	124	-	-	59	-
1*	0,875	3	-	140	-	-	33	-
2*	0,870	1	-	119	-	-	60	-
3*	0,857	1	-	39	-	-	87	-
4*	0,883	1	-	175	-	-	42	-
*5	0,863	0,5	-	-	-	-	-	-
*6	0,863	5	-	-	-	-	-	-
7*	-	-	-	-	-	-	-	-

*** denota ejemplos comparativos

Ejemplo que no está dentro de las reivindicaciones adjuntas

PELÍCULA EXTRUDIDA

Los procedimientos para películas son de diversas formas. La invención es compatible con muchos de ellos. Los parámetros importantes (es decir, índice de fluidez, aditivos, auxiliares de procesamiento, antioxidantes, etc.) se pueden

ajustar por un experto medio en la técnica para acomodar el procedimiento elegido. Para los ejemplos de películas, se usó una línea de revestimiento por extrusión Black Clawson equipada con una extrusora de 8,9 cm (3,5 pulgadas) 30 L/D accionada por un rotor de 150 HP. La línea tenía una boquilla Cloeren de 91,44 cm (36 pulgadas). La boquilla se enmarcó hasta 61 cm (24 pulgadas). El hueco de aire se fijó a 14,5 cm (5,7 pulgadas).

5 COMPOSICIONES DE EJEMPLOS DE PELÍCULA EXTRUDIDA SIN LDPE

Las composiciones de los Ejemplos 21F, 22F, 36F, 21FL, 22FL, 36FL, 6F*, 6F* se prepararon usando copolímeros de bloques de etileno-octeno similares a los descritos en las Tablas A y B. Las densidades e índices de fluidez de las resinas base y las condiciones de extrusión correspondientes se muestran en la Tabla D.

COMPOSICIONES CON LDPE

- 10 Las composiciones de los Ejemplos 21FL, 22FL y 6FL se prepararon usando copolímeros de etileno-octeno similares a los descritos en las Tablas A y B. Las densidades e índices de fluidez de las resinas base y las condiciones de extrusión correspondientes se muestran en la Tabla D. Los copolímeros de etileno-octeno se mezclaron entonces en seco con LDPE para formar composiciones que comprenden 94% de copolímero de etileno-octeno y 6% de LDPE. La mezcla seca se puede combinar (es decir, extrusora de husillo sencillo, extrusora de husillos gemelos, mezcladora en estado fundido por lotes, mezclado en disolvente *etc.*). Por ejemplo, las mezclas secas, se pueden introducir en un Haake precalentado fijado a 190°C y una velocidad del rotor de 40. Después de que el par alcance el estado estacionario (de forma típica de tres a cinco minutos), la muestra se puede extraer y dejar enfriar. De forma alternativa, la mezcla seca se puede introducir en una diversidad de equipos de extrusión y mezcla conocidos por un experto medio en la técnica. El extrudido se puede granular para la conversión posterior o convertirse inmediatamente en artículos tales como capas o capas en una película. Los ejemplos se prepararon usando mezclas secas, mezclando en línea y convirtiendo directamente en película usando el procedimiento y configuración descritos antes en la sección "Película extrudida".

Tabla D - Ejemplos de película extrudida y las correspondientes condiciones de extrusión

Ejemplo		21F	22F	36F	21FL	22FL	36FL	6FL*	6F*	
Resina Base		21	22	36	21	22	36	6	6	
Densidad de la resina base	(g/cm³)	0,877	0,877	0,877	0,877	0,877	0,877	0,863	0,863	
Índice de fluidez de la resina base	(g/10 min)	5	5	10	5	5	10	5	5	
Contenido en LDPE	(% en peso)	0	0	0	6	6	6	6	0	
Producción		(lb/h)	172	180	192	183	185	189	182	197
Anchura de la boquilla	(pulgadas)	24	24	24	24	24	24	24	24	24
Abertura de boquilla mm (mils)	mm (mils)	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Temp. de fusión:	(°F)	421	422	418	416	422	418	420	421	421
Espesor de la Película	(mil)	1,72	1,8	1,84	0,94	0,94	0,68	1,35	2,30	2,30
Hueco de aire, pulgadas	(pulgadas)	5,7	5,7	5,7	5,73	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7
Velocidad de cizallamiento	(1/sec)	1105	1156	1232	1173	1188	1212	1168	1265	1265
DDR		14,94	14,27	14,61	25,57	25,24	37,11	17,97	10,67	10,67
Velocidad de arrastre	(pie/min)	275	275	300	500	500	750	24,65	225	225
Velocidad de fusión	(pie/min)	18,41	19,27	20,53	19,55	19,81	20,21	19,47	21,08	21,08
Velocidad de deformación	(1/sec)	24,34	23,85	26,3	54,64	54,4	92,54	33,5	16,94	16,94
Anchura de la banda	(pulgadas)	16	16	15,25	17,125	17,375	16,25	17,25	17	17

Contracción transversal (pulgadas)	4	4	4,38	3,44	3,31	3,88	3,38	3,5
Relación de aspecto	0,475	0,475	0,475	0,475	0,475	0,475	0,475	0,475

'F' denota película extrudida

'L' denota presencia de LDPE

Resonancia de estirado

La adición de LDPB se puede usar para mejorar la resistencia a la resonancia de estirado que puede mejorar la velocidad de la línea y la uniformidad del espesor de la película. Un aspecto crítico necesario para describir la resonancia de estirado (DR) es dos puntos fijos que retienen la banda fundida. La boquilla sirve como uno de los puntos de retención. El cilindro de presión/cilindro frío sirve como el segundo punto de retención de la banda. El flujo desde la boquilla hasta el cilindro de presión es estirado en la extensión del plano. La relación de estirado (DDR) es un número adimensional que describe la extensión impartida a la película desde la boquilla hasta el cilindro frío. La DDR se muestra en la siguiente ecuación:

$$(1) \quad DDR = Vf/Vo$$

10 en la que:

$Vf = M / (h_0 \cdot W_f \cdot ds) =$ Velocidad de arrastre

$Vo = M / (h_0 \cdot W_0 \cdot dm) =$ Velocidad de salida de la boquilla

M = Masa producida

$h_x =$ Espesor de la película en el punto x

15 $W_x =$ Anchura de la película en el punto x

$d_x =$ Densidad del polímero a la temperatura en el punto x

La relación de estirado a la cual comienza la resonancia de estirado se denominará relación de estirado crítica (DDR_c). Esta se puede determinar aumentando la velocidad de arrastre hasta el inicio de resonancia de estirado con marca en el borde. La resonancia de estirado se describe por variaciones periódicas en el espesor de la película y/o anchura de la banda.

El aumento de la DDR_c, puede permitir mayores velocidades de línea, como los usados para producir los ejemplos listados. Mayores velocidades de línea se traducen en mayor productividad, que en general es lo deseable en los procesos de fabricación industrial.

Comportamiento de Tensión-Relajación de Películas Extrudidas

25 Se cortaron probetas de 3,54 cm (1 pulgada) de anchura por 5,2 cm (6 pulgadas) de longitud de los ejemplos listados en la Tabla D con la longitud paralela a la dirección transversal (CD). La CD se define como la dirección perpendicular a la extrusión en el plano de la película. Las probetas se extrajeron de áreas de la película que tenían un espesor lo más uniforme posible. De forma típica, se evitaron los bordes de la película extrudida. Las películas extrudidas preparadas a partir de las composiciones de los ejemplos se ensayaron de acuerdo con el procedimiento de tensión-relajación descrito antes. Los resultados se muestran en la Tabla E. Para referencia, se incluyeron el comportamiento de tensión-relajación de dos ejemplos de estratificado elástico comercial (9 y 10*).

Tabla E -- Películas extrudidas preparadas a partir de las composiciones de la invención y ejemplos comparativos

Ejemplo	Resina Base	Densidad Resina Base (g/cm ³)	Índice de Fluidez Resina Base (g/10min)	Contenido de LDPE (% peso)	Carga después de 10 hrs a 50% de deformación y 37°C (%)	Carga después de 10 hrs a 50% de deformación y 37°C (%)	Relajación después de 10 hrs a 50% de deformación y 37°C (%)	Relajación después de 10 hrs a 75% de deformación y 37°C (%)
21F	21	0,877	5	0	-	73	-	27
22F	22	0,877	5	0	-	68	-	32
36F	36	0,877	10	0	-	71	-	29

21FL	21	0,877	5	6	62	-	38	-
22FL	22	0,877	5	6	71	-	29	-
8F*	8c	0,87	10	0	-	41	-	59
9*	-	-	-	-	39	48	61	52
10*	-	-	-	-	35	36	65	64

** denota ejemplos comparativos

9* y 10* son ejemplos de estratificados elásticos comerciales. El resto de ejemplos son solo películas.

Los datos muestran que los ejemplos de película de la invención pueden presentar mejor relajación comparados con los ejemplos comparativos. Por ejemplo (véase la Figura 9), el comportamiento de tensión-relajación al 75% de las películas de la invención (ejemplos 21F, 22F, 36F) presenta menos relajación comparadas con el copolímero de etileno- α -olefina al azar de densidad e índices de fluidez similares (ejemplo 8F*) y los estratificados elásticos comerciales (ejemplos 9* y 10*). En particular (véase la Figura 10), la comparación de ejemplos de la invención con LDPE (21FL, 22FL) con ejemplos comerciales (9F* con 9F*) también muestra un comportamiento de relajación menor a una deformación de 50%.

5

REIVINDICACIONES

1. Un estratificado que comprende al menos una tela elástica o no elástica, y una capa de película elástica que comprende al menos un interpolímero de etileno/α-olefina, en el que el interpolímero de etileno/α-olefina es un interpolímero de bloques que comprende al menos 60 por ciento en moles de etileno: y

- 5 (a) tiene una Mw/Mn de 1,7 a 3,5, al menos un punto de fusión, Tm, en grados centígrados, y una densidad, d, en gramos/centímetro cúbico, correspondiendo los valores numéricos de Tm y d a la relación:

$$T_m > -2002,9 + 4538,5(d) - 2422,2(d)^2$$

- 10 (b) tiene una Mw/Mn de 1,7 a 3,5, y **se caracteriza por** un calor de fusión, ΔH en J/g, y un valor de delta, ΔT, en grados centígrados definido como la diferencia de temperatura entre el pico de DSC mayor y el pico de CRYSTAF mayor, teniendo los valores numéricos de ΔT y ΔH las siguientes relaciones:

$$\Delta T > -0,1299(\Delta H) + 62,81 \text{ para } \Delta H \text{ mayor que cero y hasta } 130 \text{ J/g,}$$

$$\Delta T \geq 48^\circ\text{C para } \Delta H \text{ mayor que } 130 \text{ J/g,}$$

- 15 donde el pico de CRYSTAF se determina usando al menos 5 por ciento del polímero acumulado, y si es menor que 5 por ciento del polímero tiene un pico de CRYSTAF identificable, entonces la temperatura CRYSTAF es 30°C; o bien

(c) **se caracteriza por** una recuperación elástica, Re, en tanto por ciento para una deformación de 300 por ciento y 1 ciclo medido con una película moldeada por compresión del interpolímero de etileno/α-olefina y tiene una densidad, d, en gramos/centímetro cúbico, donde los valores numéricos de Re y d satisfacen la siguiente relación cuando los interpolímeros de etileno/α-olefina están esencialmente libres de fase reticulada:

- 20 $Re > 1481 - 1629(d);$

o bien

(d) tiene un contenido de comonómero de una fracción por TREF que eluye entre 40°C y 130°C mayor o igual que la cantidad $(-0,2013) T + 21,07$, donde T es el valor numérico de la temperatura de elución de la fracción por TREF en el pico en °C; o bien

- 25 (e) tiene un módulo de almacenamiento a 25°C, G'(25°C), y un módulo de almacenamiento a 100°C, G'(100°C), donde la relación de G'(25°C) a G'(100°C) se sitúa en el intervalo de 1:1 a 9:1.

en el que el interpolímero de etileno/α-olefina tiene una densidad de desde 0,85 a 0,89 g/cc y un índice de fluidez (I₂) de desde 0,5 g/10 min. a 20 g/10 min. y en el que la capa de película puede relajar la tensión de como máximo aproximadamente 60% a una deformación de 75% a 37°C (100 °F) durante al menos 10 horas.

- 30 2. El estratificado de la reivindicación 1, en el que la capa de película puede presentar una relajación de la tensión de como máximo aproximadamente 40% a una deformación de 75% a 37 °C (100°F) durante al menos 10 horas.

- 35 3. El estratificado de la reivindicación 1, en el que la tela es tela no tejida seleccionada del grupo que consiste en fibras consolidadas por soplado en estado fundido, no tejido de filamentos, fibras cortadas cardadas, fibras cortadas hidroenmarañadas y fibras cortadas consolidadas por aire.

4. El estratificado de la reivindicación 1, en el que la tela comprende al menos dos fibras de composición diferente.

5. El estratificado de la reivindicación 1, en el que la tela comprende una fibra polimérica multicomponente, donde al menos uno de los componentes poliméricos comprende al menos una porción de la superficie de las fibras.

- 40 6. Una capa de película elástica para uso en el estratificado de la reivindicación 1 que comprende al menos un interpolímero de etileno/α-olefina, en la que el interpolímero de etileno/α-olefina es un interpolímero de bloques que comprende al menos 50 por ciento en moles de etileno; y

(a) tiene una Mw/Mn de 1,7 a 8,5, al menos un punto de fusión, Tm, en grados centígrados y una densidad, d, en gramos/centímetro cúbico, correspondiendo los valores numéricos de Tm y d a la relación:

- 45 $T_m > -2002,9 + 4538,5(d) - 2422,2(d)^2$

(b) tiene una Mw/Mn de 1,7 a 3,5, y **se caracteriza por** un calor de fusión, ΔH en J/g, y un valor de delta, ΔT, en grados centígrados definido como la diferencia de temperatura entre el pico de DSC mayor y el pico de CRYSTAF mayor, teniendo los valores numéricos de ΔT y ΔH las siguientes relaciones:

$$\Delta T > -0,1299(\Delta H) + 62,81 \text{ para } \Delta H \text{ mayor que cero y hasta } 130 \text{ J/g,}$$

$$\Delta T \geq 48^{\circ}\text{C para } \Delta H \text{ mayor que } 130 \text{ J/g,}$$

donde el pico de CRYSTAF se determina usando al menos 5 por ciento del polímero acumulado, y si es menor que 5 por ciento del polímero tiene un pico de CRYSTAF identificable, entonces la temperatura CRYSTAF es 30°C; o bien

(c) **se caracteriza por** una recuperación elástica, Re, en tanto por ciento para una deformación de 300 por ciento y 1 ciclo medido con una película moldeada por compresión del interpolímero de etileno/α-olefina y tiene una densidad, d, en gramos/centímetro cúbico, donde los valores numéricos de Re y d satisfacen la siguiente relación cuando los interpolímeros de etileno/α-olefina están esencialmente libres de fase reticulada:

$$Re > 1481 - 1629(d);$$

o bien

(d) tiene un contenido de comonomero de una fracción por TREF que eluye entre 40°C y 130°C mayor o igual que la cantidad $(-0,2013) T + 21,07$, donde T es el valor numérico de la temperatura de elución de la fracción por TREF en el pico en °C, o

(e) tiene un módulo de almacenamiento a 25°C, G'(25°C), y un módulo de almacenamiento a 100°C, G'(100°C), donde la relación de G'(25°C) a G'(100°C) se sitúa en el intervalo de 1:1 a 9:1. en la que el interpolímero de etileno/α-olefina tiene una densidad de desde 0,85 a 0,89 g/cc y un índice de fluidez (I2) de desde 0,5 g/10 min. a 20 g/10 min. y en el que la capa de película moldeada por compresión puede relajar la tensión de como máximo 60% a una deformación de 75% a 87°C (100 °F) durante al menos 10 horas.

7. Una composición adecuada para uso en la película elástica de la reivindicación 6 y el estratificado de la reivindicación 1 que comprende al menos un interpolímero de etileno/α-olefina, en la que el interpolímero de etileno/α-olefina es un interpolímero de bloques que comprende al menos 50 por ciento en moles de etileno; y

(a) tiene una Mw/Mn de 1,7 a 3,5, al menos un punto de fusión, Tm, en grados centígrados y una densidad, d, en gramos/centímetro cúbico, correspondiendo los valores numéricos de Tm y d a la relación:

$$Tm > -2002,9 + 4538,5(d) - 2422,2(d)^2$$

o bien

(b) tiene una Mw/Mn de 1,7 a 3,6, y **se caracteriza por** un calor de fusión, ΔH en J/g, y un valor de delta, ΔT, en grados centígrados definido como la diferencia de temperatura entre el pico de DSC mayor y el pico de CRYSTAF mayor, teniendo los valores numéricos de ΔT y ΔH las siguientes relaciones:

$$\Delta T > -0,1299(\Delta H) + 62,81 \text{ para } \Delta H \text{ mayor que cero y hasta } 130 \text{ J/g,}$$

$$\Delta T \geq 48^{\circ}\text{C para } \Delta H \text{ mayor que } 130 \text{ J/g,}$$

donde el pico de CRYSTAF se determina usando al menos 5 por ciento del polímero acumulado, y si es menor que 5 por ciento del polímero tiene un pico de CRYSTAF identificable, entonces la temperatura CRYSTAF es 30°C; o bien

(c) **se caracteriza por** una recuperación elástica, Re, en tanto por ciento para una deformación de 300 por ciento y 1 ciclo medido con una película moldeada por compresión del interpolímero de etileno/α-olefina y tiene una densidad, d, en gramos/centímetro cúbico, donde los valores numéricos de Re y d satisfacen la siguiente relación cuando los interpolímeros de etileno/α-olefina están esencialmente libres de fase reticulada:

$$Re > 1481 - 1629(d);$$

o bien

(d) tiene un contenido de comonomero de una fracción por TREF que eluye entre 40°C y 130°C mayor o igual que la cantidad $(-0,2013) T + 21,07$, donde T es el valor numérico de la temperatura de elución de la fracción por TREF en el pico en °C; o bien

(e) tiene un módulo de almacenamiento a 25 °C, G'(25 °C) y un módulo de almacenamiento a 100°0. G'(100 °C), en el que la relación de G'(25 °C) a G'(100 °C) varía en el intervalo de 1:1 a 9:1;

en el que el interpolímero de etileno/α-olefina tiene una densidad de desde 0,85 a 0,89 g/cc y un índice de fluidez (I2) de desde 0,5 g/10 min. a 20 g/10 min;

dicha composición comprende además de 1 a 12 por ciento en peso de la composición de una resina tipo de baja densidad y alta presión, copolímero de etileno y acetato de vinilo, o una mezcla de los mismos.

8. La composición de la reivindicación 7 que comprende de 4 a 8 por ciento en peso de la composición de resinas de tipo baja densidad y alta presión.
- 5 9. La composición de la reivindicación 8, en la que el interpolímero de etileno/ α -olefina presenta una densidad de 0,86 a 0,885 g/cc.
10. La composición de la reivindicación 7 u 8, en la que el interpolímero de etileno/ α -olefina tiene un índice de fluidez (I_2) que varía de 0,76 g/10 min. a 1,5 g/10 min.
- 10 11. La composición de la reivindicación 7 u 8 en la forma de una capa de película colada, en la que el interpolímero de etileno/ α -olefina tiene un índice de fluidez (I_2) que varía de 3 g/10 min. a 17 g/10 min.
12. La composición de la reivindicación 7 u 8 en la forma de un estratificado extrudido, en la que el interpolímero de etileno/ α -olefina tiene un índice de fluidez (I_2) que varía de 3 g/10 min. a 17 g/10 min.
13. La composición de la reivindicación 7 u 8 en la forma de una capa de película obtenida por soplado, en la que el interpolímero de etileno/ α -olefina tiene un índice de fluidez (I_2) que varía de 0,5 g/10 min. a 6 g/10 min.
- 15 14. La composición de la reivindicación 7 u 8, en la que el interpolímero de etileno/ α -olefina se prepara usando un agente de transferencia de cadena de dietil zinc.
15. La composición de la reivindicación 14, en la que el interpolímero de etileno/ α -olefina se prepara usando una concentración de agente de transferencia de cadena de dietil zinc tal que la relación de zinc a etileno varía de $0,03 \times 10^{-8}$ a $1,5 \times 10^{-3}$.
- 20 16. Un artículo fabricado que comprende el estratificado de la reivindicación 1, la capa de película elástica de la reivindicación 6 o la composición de la reivindicación 7.
17. El artículo fabricado de la reivindicación 16, seleccionado del grupo que consiste en artículos para la incontinencia para adultos, artículos para la higiene femenina, artículos para el cuidado de bebés, batas de quirófano, sábanas médicas, artículos para la limpieza doméstica, embalajes extensibles para alimentos y artículos para la higiene personal.
- 25 18. La película elástica de la reivindicación 6 en forma de una estructura de película multicapa.
19. La composición de la reivindicación 7 u 8 que comprende además SEBS.
20. Una composición de la reivindicación 7 u 8, en la que Re es mayor o igual que $-1629 \times \text{densidad (g/cm}^3) + 1491$.
- 30 21. Una composición adecuada para uso en películas elásticas y estratificados que comprende al menos un interpolímero de etileno/ α -olefina, en la que el interpolímero de etileno/ α -olefina es un interpolímero de bloques que comprende al menos 50 por ciento en moles de etileno; y tiene un índice promedio de bloques de 0,1 y hasta 0,8 y una distribución de peso molecular, M_w/M_n , mayor que 1,3; en la que el interpolímero de etileno/ α -olefina tiene una densidad de desde 0,85 a 0,89 g/cc y un índice de fluidez (I_2) de desde 0,5 g/10 min. a 20 g/10 min;
- 35 22. La composición de la reivindicación 21 en forma de una capa de película colada, en la que el interpolímero de etileno/ α -olefina tiene un índice de fluidez (I_2) que varía de 3 g/10 min. a 17 g/10 min.
23. La composición de la reivindicación 21 en forma de un estratificado extrudido, en la que el interpolímero de etileno/ α -olefina tiene un índice de fluidez (I_2) que varía de 3 g/10 min. a 17 g/10 min.

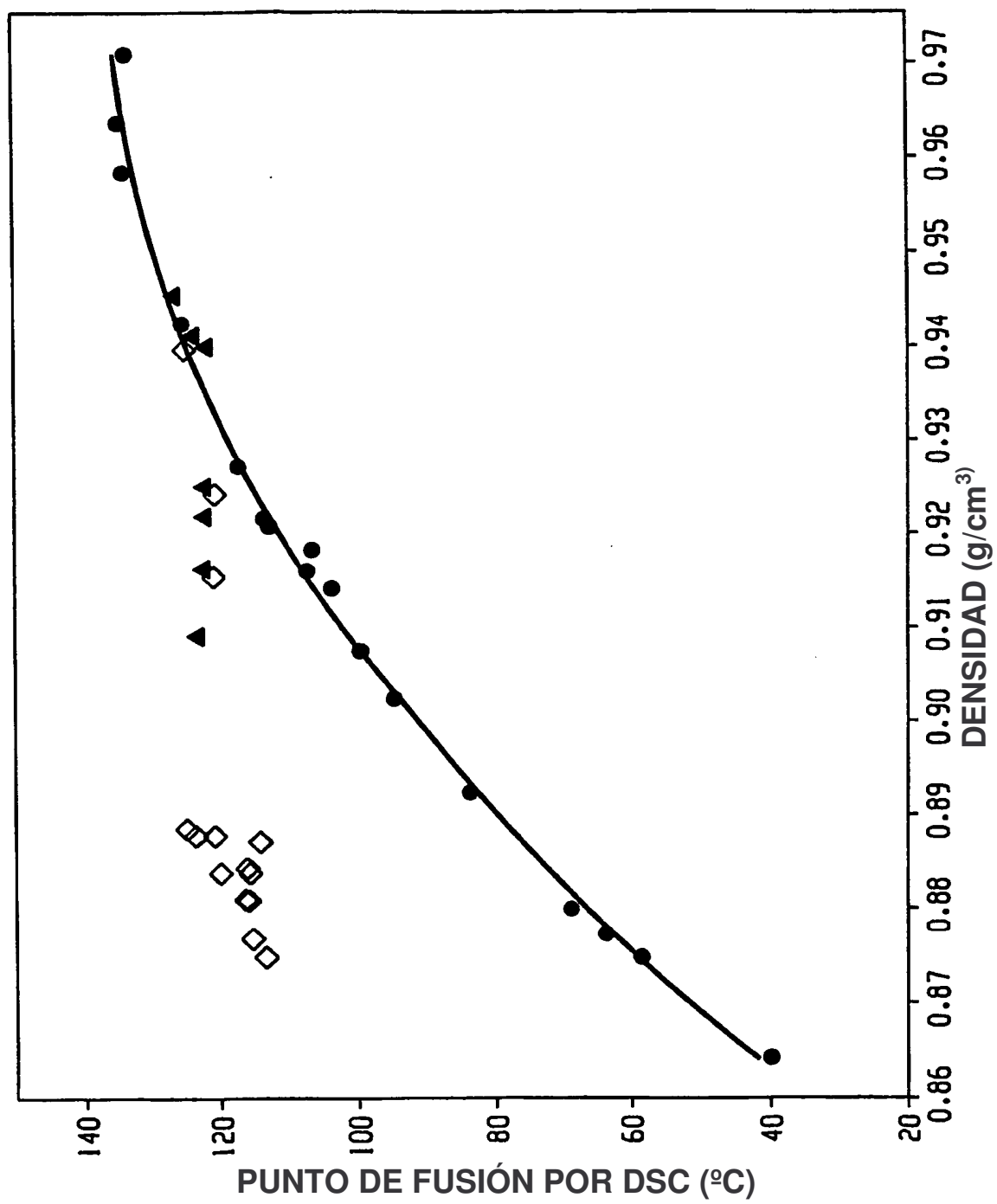


Fig. 1

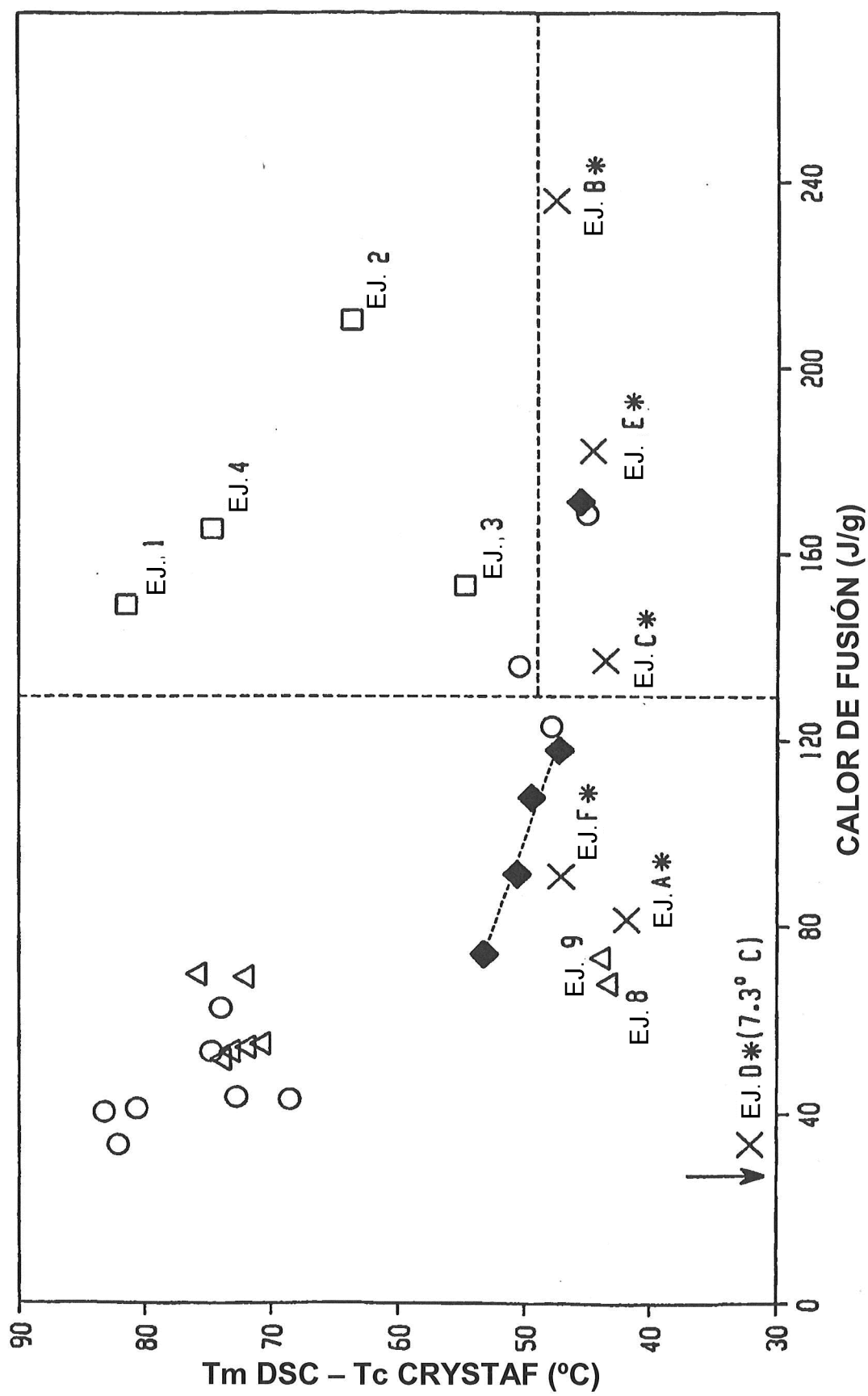


Fig. 2

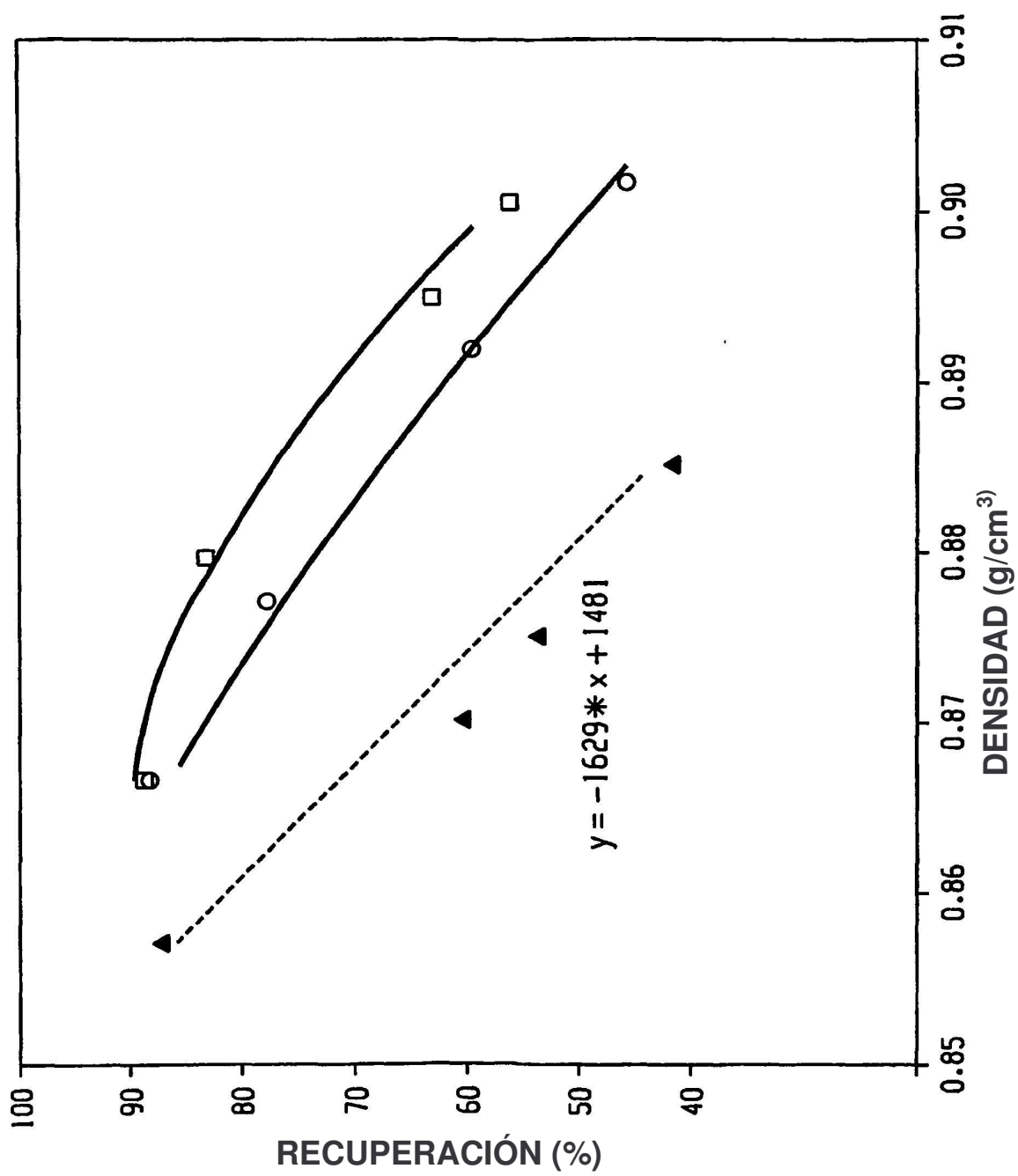


Fig. 3

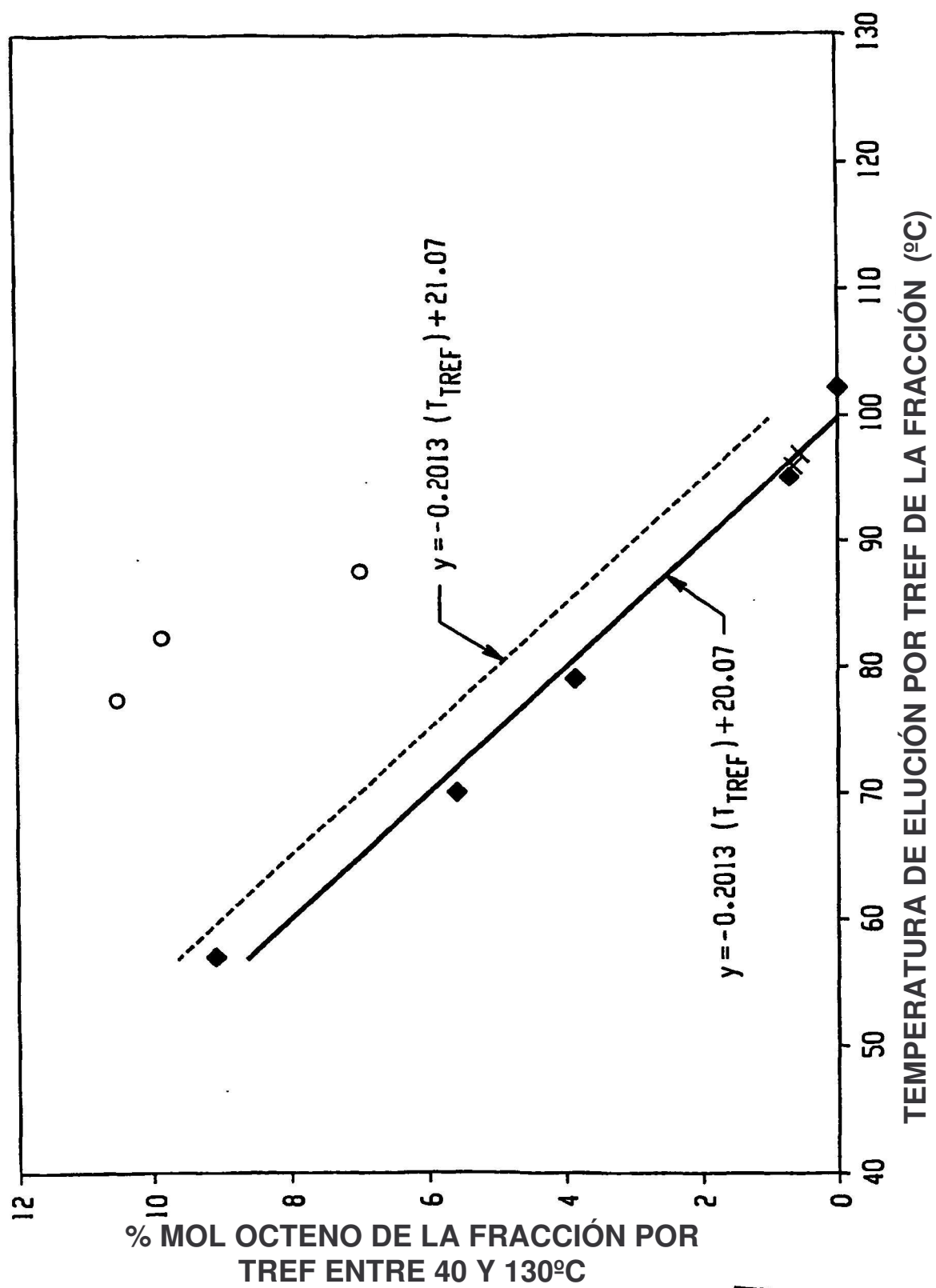


Fig. 4

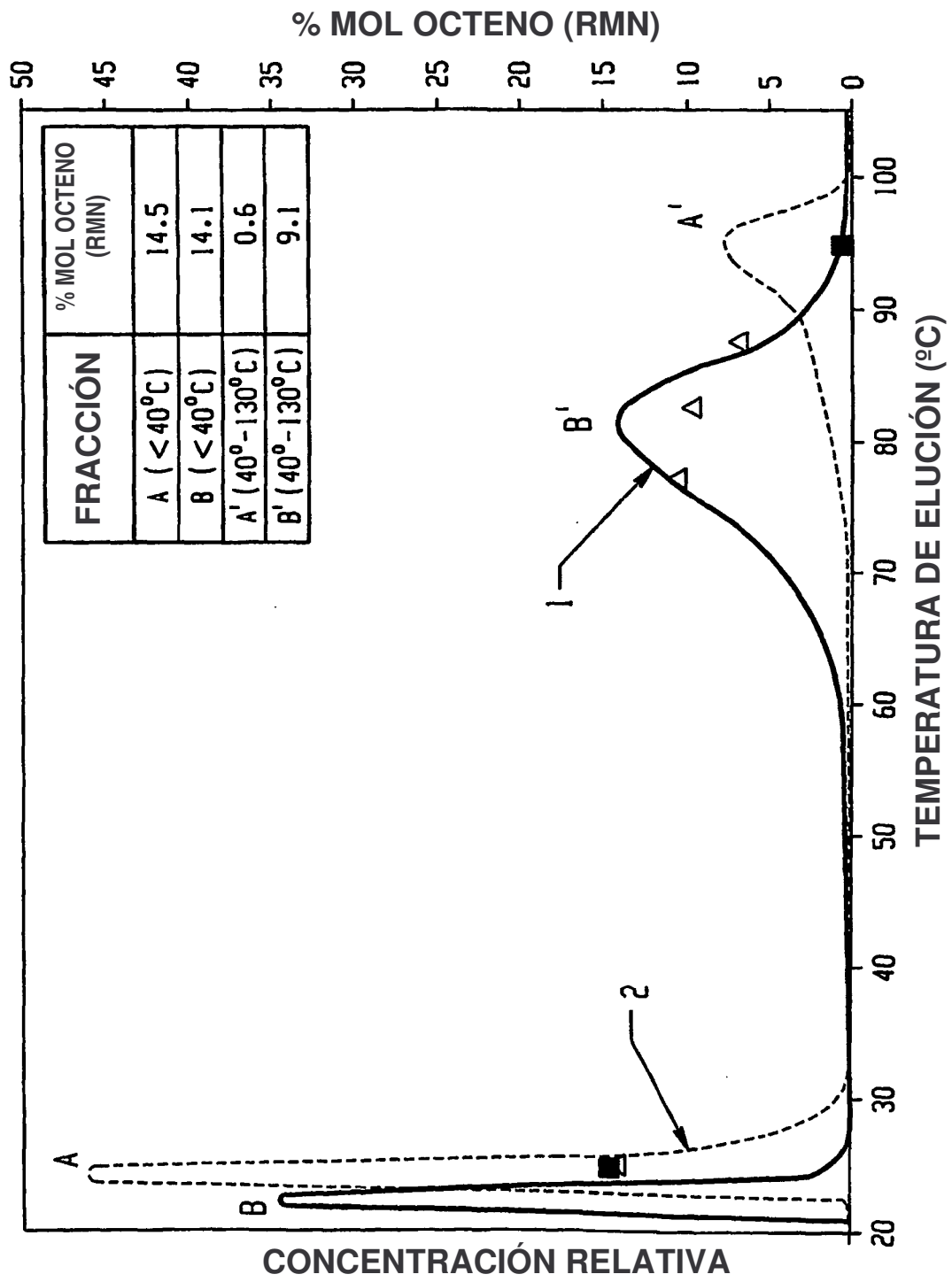


Fig. 5

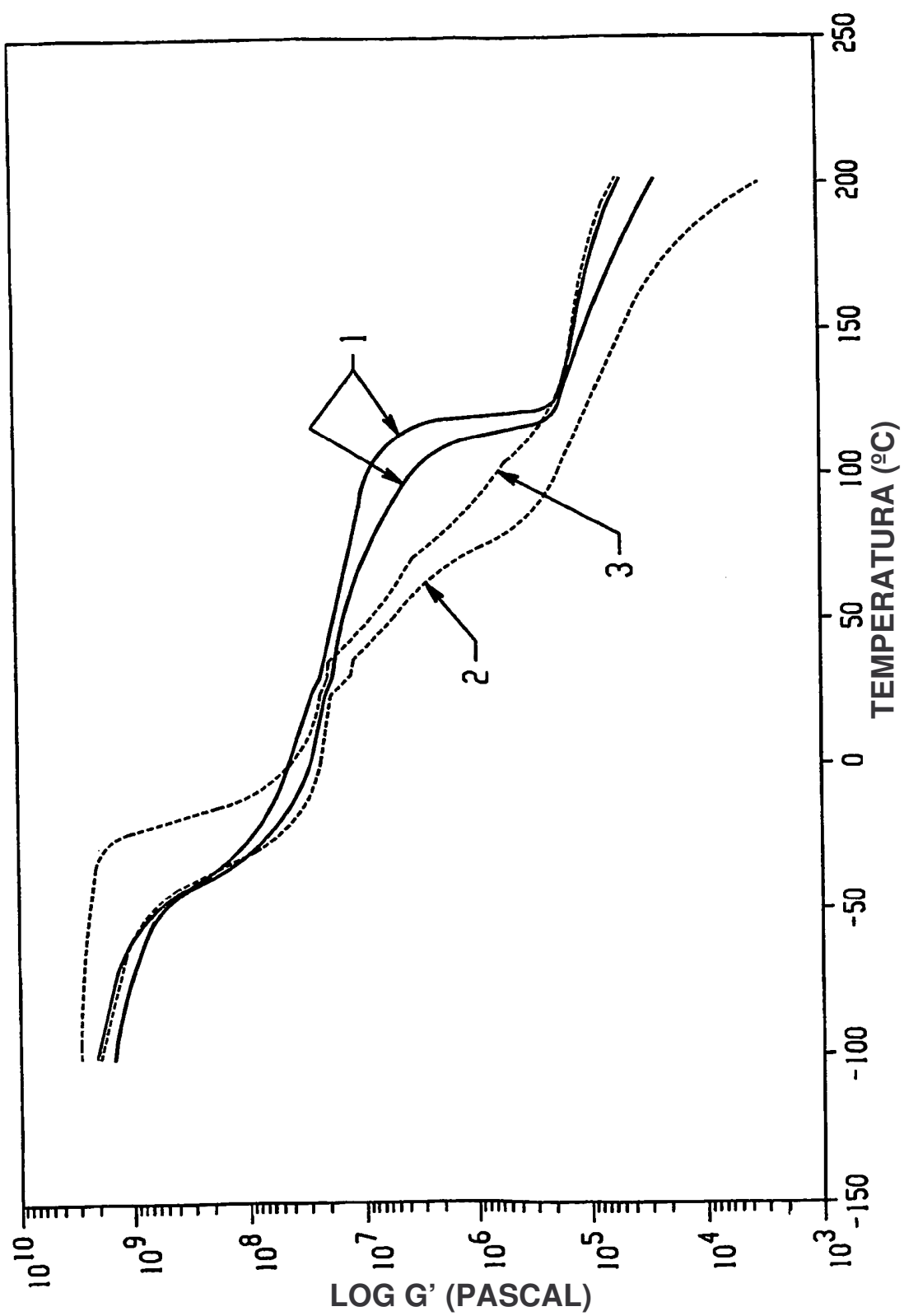


Fig. 6

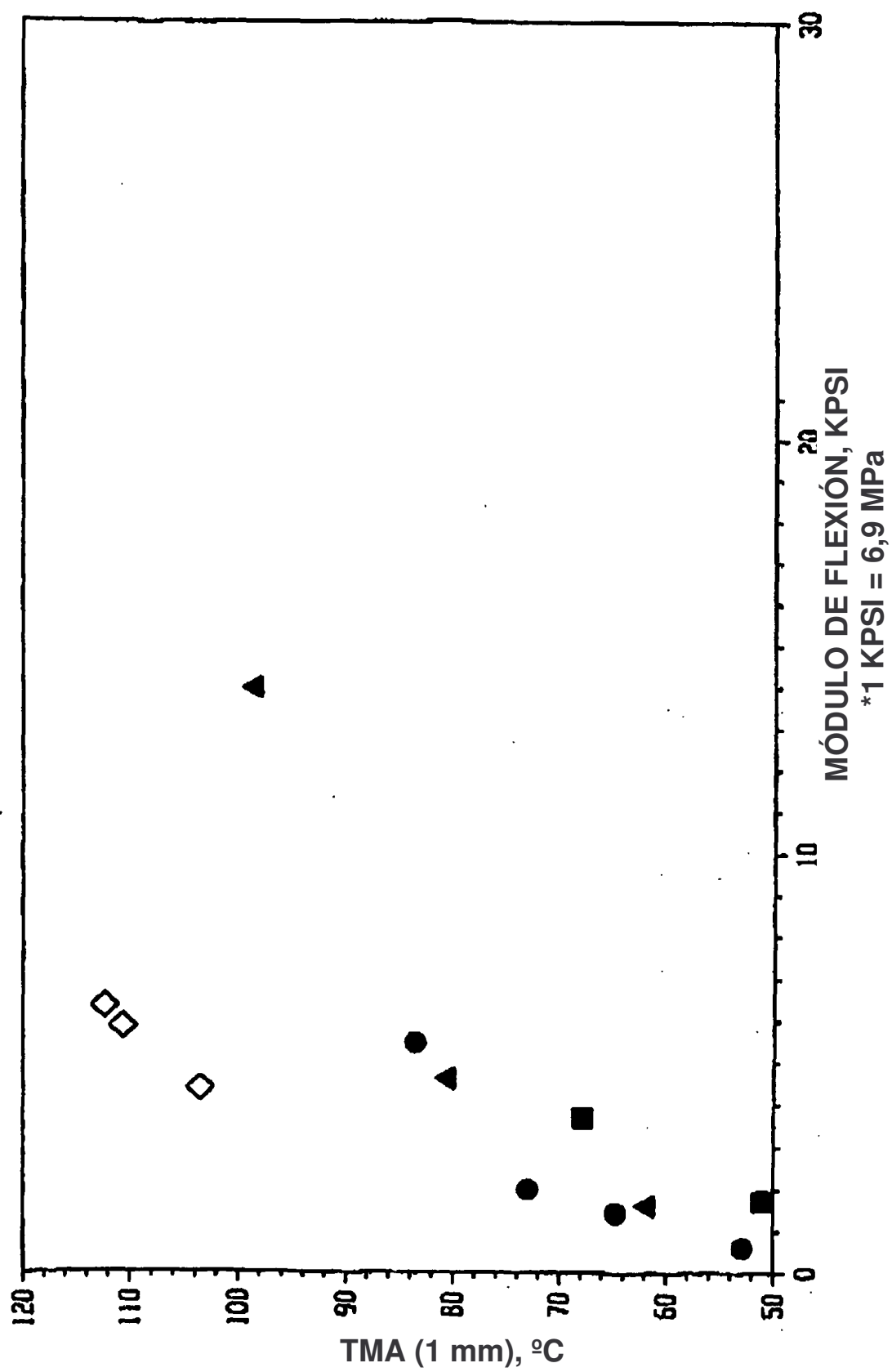


Fig. 7

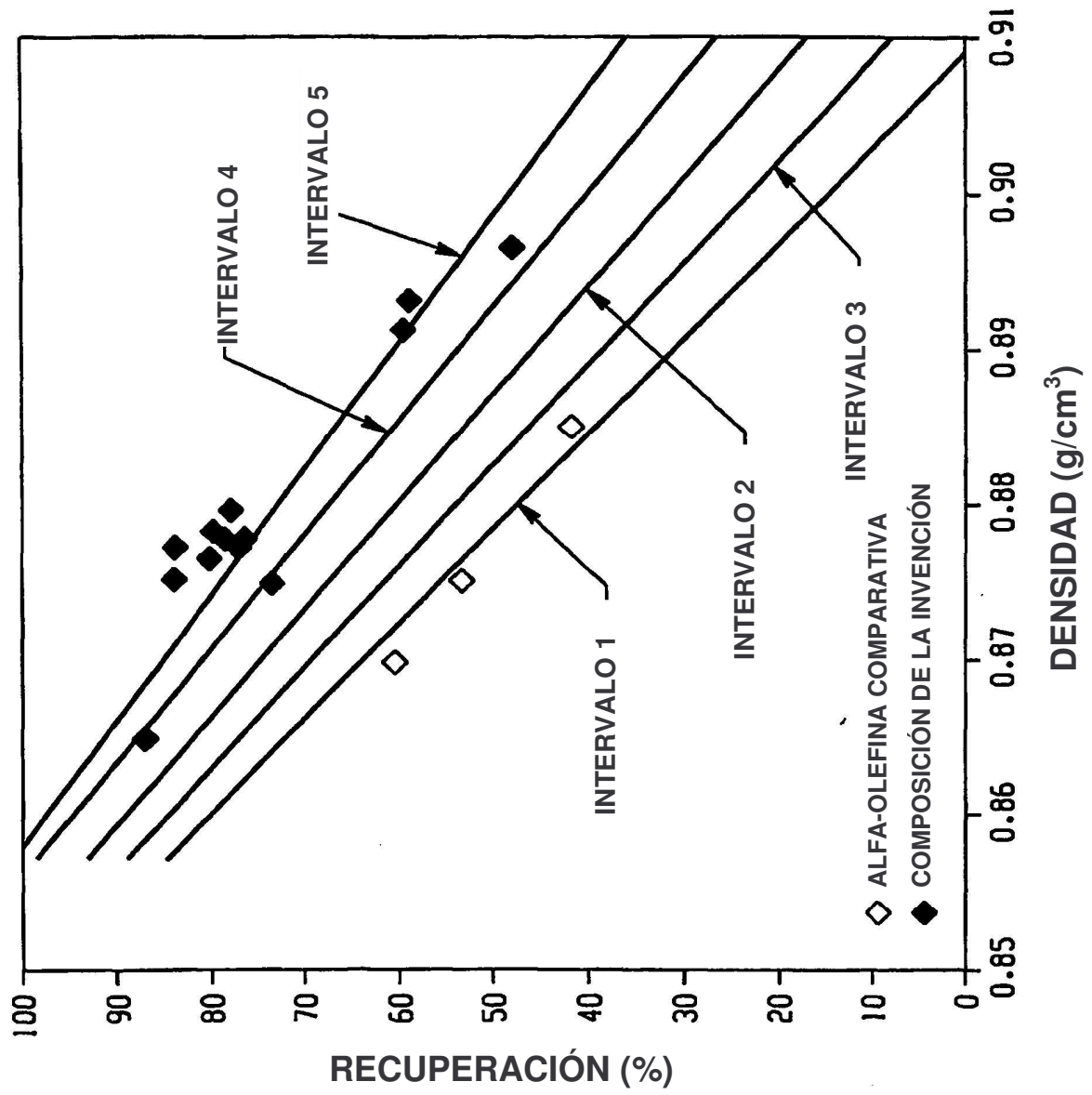


Fig. 8

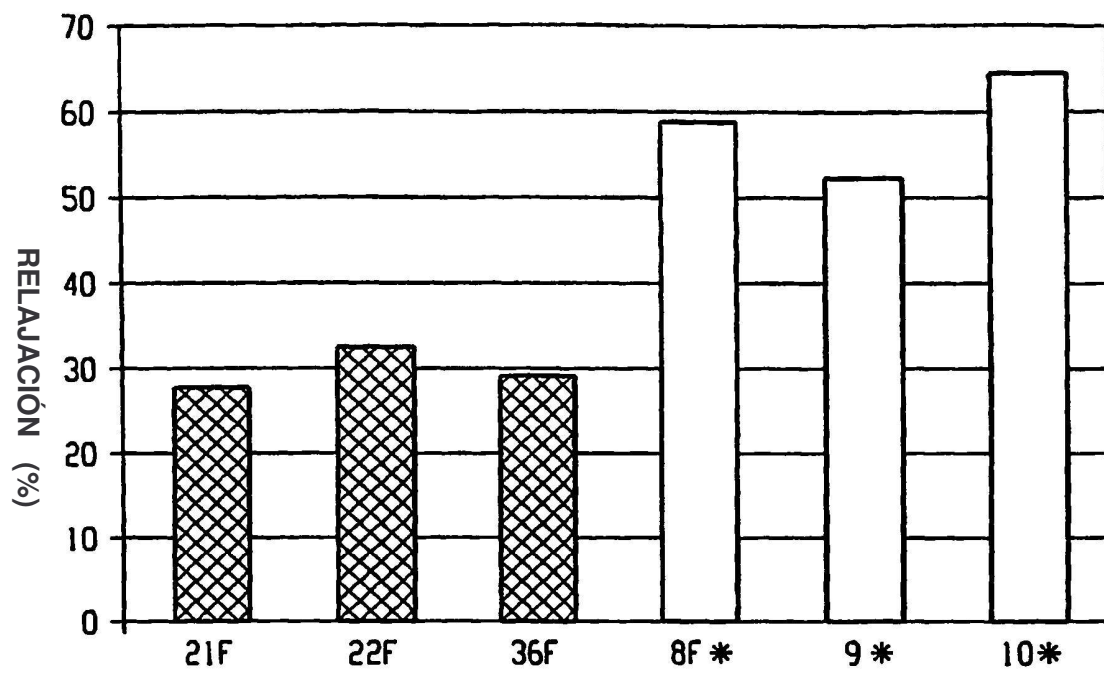


Fig. 9

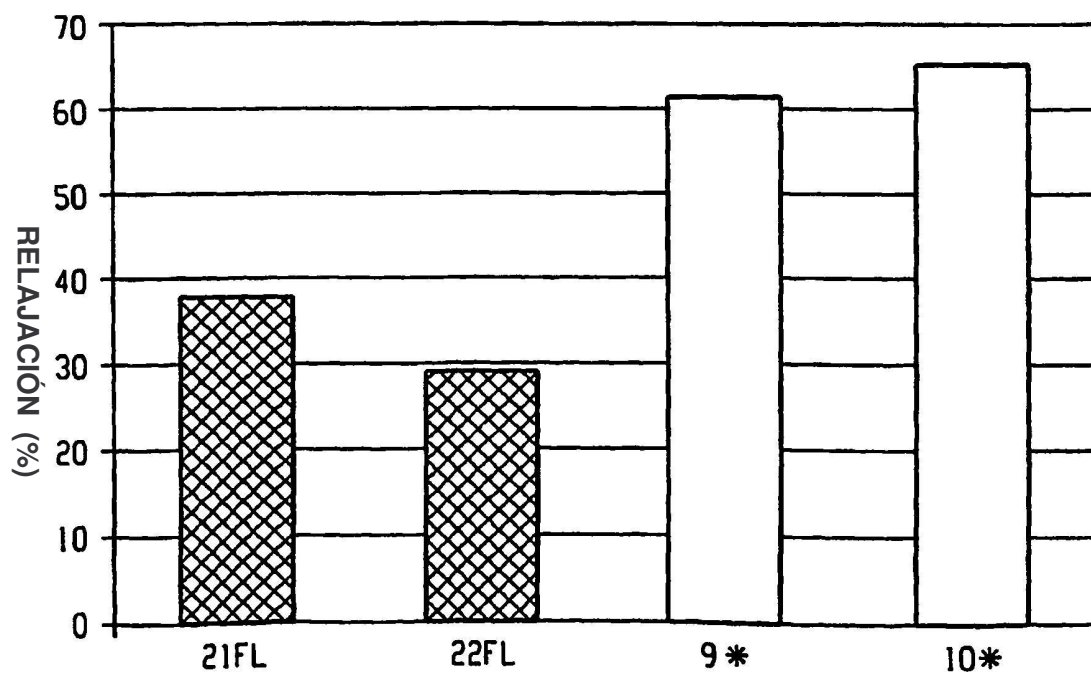


Fig. 10