



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 369 161**

51 Int. Cl.:
C08L 23/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07864945 .6**

96 Fecha de presentación : **30.11.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2089471**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.08.2009**

54 Título: **Mezclas basadas en aceite de interpolímeros de etileno/ α -olefinas.**

30 Prioridad: **30.11.2006 US 606657**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
28.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
28.11.2011

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

72 Inventor/es: **Soediono, Mahalia;**
Ansems, Patricia;
Woelfle, Caroline;
Hoening, Stephen y
Cheung, Yunwa

74 Agente: **De Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 369 161 T3

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

DESCRIPCIÓN

Mezclas basadas en aceite de interpolímeros de etileno/ α -olefinas.

5 Campo de la invención

Esta invención se refiere a combinaciones de polímeros que consisten en al menos un interpolímero de etileno/ α -olefina y al menos un aceite, métodos para preparar las combinaciones y productos preparados a partir de las combinaciones.

10

Antecedentes de la invención

La fabricación de artículos duraderos en los Estados Unidos solamente supone millones de toneladas de consumo de plásticos al año. Los artículos duraderos son productos fabricados capaces de una larga utilidad que se encuentran en diversos mercados como los mercados automovilístico, de la construcción, médico, de alimentos y bebidas, eléctrico, de aparatos, negocios, máquinas y consumidores. Algunas aplicaciones en estos mercados requieren el uso de polímeros flexibles o sus combinaciones con otros polímeros o con aceites. Estas aplicaciones incluyen, pero sin limitación, juguetes, fijaciones, mangos de tacto suave, tiras de frotación de parachoques, suelos, alfombrillas para coches, ruedas, correas, mobiliario y pedales, etiquetas, sellos, juntas como juntas estáticas y dinámicas, puertas de automóviles, placas de paragolpes, componentes de rejillas, paneles oscilantes, manguitos, forros, suministros de oficina, sellos, envolturas, diafragmas, tubos, tapaderas, tapones, pistones de inyección, sistemas de suministro, aperos de cocina, zapatos, bolsas de zapatos y suelas de zapatos.

Para un uso en aplicaciones en artículos duraderos, los polímeros, o sus combinaciones con otros polímeros o con aceite, poseen deseablemente una buena capacidad de tratamiento (por ejemplo, moldeabilidad), apariencia atractiva (por ejemplo, transparente o coloreable), propiedades superficiales adecuadas (por ejemplo, una buena adhesión a sustratos, textura de tipo caucho, ausencia de pegajosidad y una buena capacidad para ser pintado), y una buena combinación de propiedades mecánicas (por ejemplo, flexibilidad, resistencia al calor, resistencia a la abrasión y/o a las raspaduras, dureza resistencia a la tracción y resistencia a la compresión). Algunos polímeros que poseen propiedades adecuadas para artículos duraderos incluyen poli(cloruro de vinilo) flexible (f-PVC), poli(estireno-butadieno-estireno) (SBS), poli(estireno-etileno/butadieno-estireno) (SEBS), vulcanizados termoplásticos (TPV), poliuretano termoplástico (TPU) y poliolefinas como homopolímeros de poliolefinas e interpolímeros de poliolefinas.

Algunas poliolefinas como el polipropileno (PP) y el polietileno de baja densidad (LDPE) se ha encontrado que tienen una amplia aceptación para ser usadas en aplicaciones de artículos duraderos por su facilidad de moldeo, buena resistencia al calor y propiedades mecánicas. Además de ello, se han desarrollado muchas formulaciones basadas en combinaciones de poliolefinas y otros polímeros para cumplir las exigencias necesarias para la producción de partes artículos duraderos. Por ejemplo, puede ser usada una combinación de polipropileno y polietileno para fabricar fibras para aplicaciones de céspedes artificiales.

Además, algunos polímeros flexibles que incluyen algunos homopolímeros de poliolefinas o interpolímeros de poliolefinas pueden ser pegajosos, lo que no es una propiedad deseable en algunos procedimientos o aplicaciones. En general, los aditivos como amidas de ácidos grasos, ceras u otros polímeros no pegajosos pueden ser mezclados con estos polímeros flexibles para reducir su pegajosidad. Sin embargo, estos aditivos solamente son eficaces en alguna medida y se conoce que tienen algunas propiedades no deseables por sí mismos.

A pesar de la disponibilidad de una diversidad de poliolefinas y sus combinaciones, existe una necesidad continuada de nuevos polímeros o nuevas combinaciones de polímeros que tengan propiedades y características de rendimiento mejoradas.

Sumario de la invención

Las necesidades anteriormente mencionadas se cumplen mediante diversos aspectos de la invención. En un aspecto, la invención se refiere a una combinación de polímeros que consiste en:

(i) al menos un interpolímero de etileno/ α -olefina, en que el interpolímero de etileno/ α -olefina:

(a) tiene una M_p/M_n de 1,7 a 3,5, al menos un punto de fusión, T_m , en grados Celsius, y una densidad, d en gramos/centímetro cúbico, en que los valores numéricos de T_m y d se corresponden a la relación:

$$T_m \geq -2002,9 + 4538,5(d) - 2422,2(d)^2; \text{ o}$$

(b) tiene una M_p/M_n de 1,7 a 3,5 y se caracteriza por un calor de fusión, ΔH en J/g y una cantidad delta ΔT , en grados Celsius, definida como la diferencia de temperaturas entre el pico más alto de DSC y el pico más alto de CRYSTAF, en que los valores numéricos de ΔT y ΔH tienen las siguientes relaciones:

ES 2 369 161 T3

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

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

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

10 (c) se caracteriza por una recuperación elástica, Re , en porcentaje a una deformación de 300 por ciento y 1 ciclo medido con una película moldeada por compresión del interpolímero del etileno/ α -olefina y tiene una densidad d , en gramos/centímetro cúbico, en que los valores numéricos de Re y d satisfacen la siguiente relación cuando el interpolímero de etileno/ α -olefina está sustancialmente exento de una fase reticulada:

15 $Re > 1481 - 1629(d)$; o

15 (d) tiene una fracción molecular que eluye entre 40°C y 130°C cuando es fraccionada usando TREF, caracterizada porque la fracción tiene un contenido de comonómeros en moles de al menos 5 por ciento mayor que una fracción de interpolímero de etileno al azar comparable que eluye entre las mismas temperaturas, en que dicho interpolímero de etileno al azar comparable tiene los mismos comonómero(s) y tiene un índice de fusión, densidad y contenido de comonómeros en moles (basado en el polímero completo) en un 10 por ciento del correspondiente al interpolímero de etileno/ α -olefina; o

20 (e) se caracteriza por un módulo de almacenamiento a 25°C , G' (25°C) y un módulo de almacenamiento a 100°C , G' (100°C), en que la relación de G' (25°C) a G' (100°C) es de 1:1 a 10:1; o

25 (f) al menos una fracción molecular que eluye entre 40°C y 130°C cuando es fraccionada usando TREF, caracterizada porque la fracción tiene un índice de bloques de al menos 0,5 y hasta 1 y una distribución de pesos moleculares, M_p/M_n , mayor que 1,3; o

30 (g) un índice de bloques medio mayor que cero y hasta 1,0 y una distribución de pesos moleculares M_p/M_n , mayor que 1,3; y

(ii) al menos un aceite.

35 En una realización, el interpolímero de etileno/ α -olefina tiene una M_p/M_n de 1,7 a 3,5, al menos un punto de fusión T_m , en grados Celsius y una densidad, d , en gramos/centímetro cúbico, en que los valores numéricos de T_m y d se corresponden a la relación:

40 $T_m \geq -2002,9 + 4538,5(d) - 2422,2(d)^2$.

45 En una realización el interpolímero de etileno/ α -olefina tiene una M_p/M_n de 1,7 a 3,5 y se caracteriza por un calor de fusión ΔH en J/g y una cantidad delta, ΔT en grados Celsius, definida como la diferencia de temperaturas entre el pico más alto de DSC y el pico más alto de CRYSTAF, en que los valores numéricos de ΔT y ΔH tienen las siguientes relaciones:

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

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

50 en que el pico de CRYSTAF se determina usando al menos 5 por ciento del polímero acumulativo y si menos de 5 por ciento del polímero tiene un pico de CRYSTAF identificable, entonces la temperatura de CRYSTAF es de 30°C .

55 En otra realización, el interpolímero de etileno/ α -olefina está caracterizado por una recuperación elástica, Re , en porcentaje a 300 por ciento de deformación 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, en que los valores numéricos de Re y d satisfacen la siguiente relación cuando el interpolímero de etileno/ α -olefina está sustancialmente exento de una fase reticulada:

60 $Re > 1481 - 1629(d)$.

65 En otra realización, el interpolímero de etileno/ α -olefina tiene una fracción molecular que eluye entre 40°C y 130°C cuando es fraccionada usando TREF, caracterizada porque la fracción tiene un contenido de comonómero en moles de al menos 5 por ciento mayor que una fracción de interpolímero de etileno al azar comparable que eluye entre las mismas temperaturas, en que dicho interpolímero de etileno al azar comparable tiene el(o los) mismo(s) comonómero(s) y tiene un índice de fusión, densidad y contenido de comonómeros en moles (basado en el polímero completo) en un 10 por ciento del interpolímero de etileno/ α -olefina.

ES 2 369 161 T3

En otra realización, el interpolímero de etileno/ α -olefina se caracteriza por un módulo de almacenamiento a 25°C, G' (25°C) y un módulo de almacenamiento a 100°C, G' (100°C), en que la relación de G' (25°C) a G' (100°C) es de 1:1 a 10:1.

5 En otra realización, el interpolímero de etileno/ α -olefina tiene al menos una fracción molecular que eluye entre 40°C y 130°C cuando es fraccionada usando TREF, caracterizada porque la fracción tiene un índice de bloques de al menos 0,5 y hasta 1 y una distribución de pesos moleculares, M_p/M_n , mayor que 1,3. En otra realización, el interpolímero de etileno/ α -olefina tiene un índice de bloques medio mayor que cero y hasta 1,0 y una distribución de pesos moleculares M_p/M_n , mayor que 1,3.

10 En otra realización, la α -olefina en el interpolímero de etileno/ α -olefina es estireno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 4-metil-1-penteno, norborneno, 1-deceno, 1,5-hexadieno o una combinación de los mismos.

15 En otra realización, el interpolímero de etileno/ α -olefina está presente en el intervalo de 50 por ciento a 95 por ciento en peso de la composición total.

20 En otra realización, la combinación de polímeros comprende adicionalmente al menos un aditivo, que en algunos casos puede ser un agente de deslizamiento, agente anti-bloqueante, plastificante, antioxidante, estabilizador UV, colorante o pigmento, material de carga, lubricante, un agente antiempañante, adyuvante de flujo, agente acoplante, agente reticulante, agente nucleante, tensioactivo, disolvente, ignífugo, agente antiestático o una combinación de los mismos.

25 En otro aspecto, la invención se refiere a un artículo moldeado flexible que comprende la combinación de números descrita en la presente memoria descriptiva. En algunas realizaciones, el artículo moldeado flexible incluye juguetes, fijaciones, mangos de tacto suave, tiras de frotación de parachoques, suelos, alfombrillas para coches, ruedas, correas, mobiliario y pedales, etiquetas, sellos, juntas como juntas estáticas y dinámicas, puertas de automóviles, placas de paragolpes, componentes de rejillas, paneles oscilantes, manguitos, forros, suministros de oficina, sellos, envolturas, diafragmas, tubos, tapaderas, tapones, pistones de inyección, sistemas de suministro, aperos de cocina, zapatos, bolsas de zapatos y suelas de zapatos.

30

Breve descripción de los dibujos

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

40 La Figura 2 muestra gráficos de cantidad delta DSC-CRYSTAF como función de la entalpía de fusión de DSC para diversos polímeros. Los rombos representan copolímeros de etileno/octeno al azar; los cuadrados representan polímeros de los ejemplos 1-4; los triángulos representan polímeros de los Ejemplos 5-9 y los círculos representan polímeros de los ejemplos 10-19. Los símbolos "X" representan polímeros de los Ejemplos comparativos A*-F*.

45 La Figura 3 muestra el efecto de la densidad sobre la recuperación elástica para películas no orientadas preparadas a partir de interpolímeros de la invención (representados por cuadrados y círculos) y copolímeros tradicionales (representados por los triángulos que son diversos polímeros AFFINITY® (The Dow Chemical Company)). Los cuadrados representan copolímeros de etileno/buteno de la invención y los círculos representan copolímeros de etileno/octeno de la invención.

50 La Figura 4 es un gráfico del contenido de octeno de fracciones de copolímeros de etileno/1-octeno fraccionadas por TREF frente a la temperatura de elución TREF de la fracción del polímero del ejemplo 5 (representada por círculos) y ejemplos comparativos E* y F* de polímeros comparativos (representados por los símbolos "X"). Los rombos representan copolímeros de etileno/octeno al azar tradicionales.

55 La Figura 5 es un gráfico del contenido de octeno de fracciones de copolímeros de etileno/1-octeno fraccionadas por TREF frente a la temperatura de elución TREF de la fracción del polímero del ejemplo 5 (curva 1) y para los ejemplos comparativos F* de polímeros (curva 2). Los cuadrados representan los ejemplos comparativos F* de polímeros y los triángulos representan el ejemplo 5.

60 La Figura 6 es un gráfico del logaritmo del módulo de almacenamiento como una función de la temperatura para copolímero de etileno/1-octeno/comparativo (curva 2) y copolímero de propileno/etileno (curva 3) y para dos copolímeros de bloques de etileno/1-octeno de la invención preparados con cantidades diferentes de agente de transferencia de cadenas (curva 1).

65 La Figura 7 muestra un gráfico de las TMA (1 mm) frente al módulo de flexión para algunos polímeros de la invención (representados por rombos) en comparación con algunos polímeros conocidos. Los triángulos representan diversos polímeros VERSIFY® (The Dow Chemical Company); los círculos representan diversos copolímeros de etileno/estireno al azar y los cuadrados representan diversos polímeros AFFINITY® (The Dow Chemical Company).

ES 2 369 161 T3

La Figura 8 muestra la recuperación a la tracción de combinaciones de dos componentes que contienen componente A (es decir, KRATON® G 1652, DSEBS) y componente B (es decir, AFFINITY® EG8100 (The Dow Chemical Company) o polímeros 19a, 19b o 19i de la invención). Los círculos representan combinaciones que contienen KRATON® G1652 y AFFINITY® EG8100 (The Dow Chemical Company) (es decir, ejemplos comparativos Y-1-Y-5 que tienen respectivamente 0 por ciento, 25 por ciento, 50 por ciento, 75 por ciento y 100 por ciento de Dow AFFINITY® EG8100). Los rombos representan combinaciones que contienen KRATON® G1652 y polímero 19a, de la invención (es decir, los ejemplos 34-37 que tienen respectivamente 25 por ciento, 50 por ciento, 75 por ciento y 100 por ciento de polímero 19a). Los triángulos representan las combinaciones que contienen KRATON® G1652 y polímero 19 b de la invención (es decir, ejemplos 38-41 que tienen respectivamente 25 por ciento, 50 por ciento, 75 por ciento y 100 por ciento de polímero 19b). Los cuadrados representan combinaciones que contienen KRATON® G1652 y polímero 19i de la invención (es decir, ejemplo 42-45 que tienen respectivamente 25 por ciento, 50 por ciento, 75 por ciento y 100 por ciento de polímero 19i).

La Figura 9 muestra las propiedades de resistencia al calor (es decir, temperaturas TMA) de combinaciones de dos componente que contienen componente A (es decir, KRATON® G 1652, un SEBS) y componente D (es decir, AFFINITY® EG8100 (The Dow Chemical Company) o polímero 19a, 19b o 19i de la invención). Los círculos representan combinaciones que contienen KRATON® G1652 y AFFINITY® EG8100 (The Dow Chemical Company) (es decir, ejemplos comparativos Y-1 Y-5 que tienen respectivamente 0 por ciento, 25, por ciento, 50 por ciento, 75 por ciento y 100 por ciento de AFFINITY® EG8100 (The Dow Chemical Company)). Los rombos representan combinaciones que contienen KRATON® G1652 y polímero 19a de la invención (es decir, ejemplos 34-37 que tienen respectivamente 25 por ciento, 50 por ciento, 75 por ciento y 100 por ciento de polímero 19a). Los triángulos representan las combinaciones que contienen KRATON® G1652 y polímero 19b de la invención (es decir, ejemplos 38-41 que tienen respectivamente 25 por ciento, 50 por ciento, 75 por ciento y 100 por ciento de polímero 19b). Los cuadrados representan combinaciones que contienen KRATON® G1652 y polímero 19 i de la invención (es decir, ejemplos 42-45 que tienen respectivamente 25 por ciento, 50 por ciento, 75 por ciento y 100 por ciento de polímero 19i).

La Figura 10 muestra la absorción máxima de aceite para los ejemplos 58-62 y los ejemplos comparativos AA1 y AA2.

La Figura 11 muestra el contenido de Shore A frente a aceite para los ejemplos 58, 60 y 61 y el ejemplo comparativo AA1.

La Figura 12 muestra TMA frente a Shore A para los ejemplos 58, 59 y 61 y para el ejemplo comparativo AA1.

La Figura 13 muestra una deformación permanente por compresión a 23°C frente a Shore A para los ejemplos 58 y 61 y para el ejemplo comparativo AA1.

La Figura 14 muestra un deformación permanente por compresión a 70°C frente a Shore A para los ejemplos 58 y 61 y para el ejemplo comparativo AA1.

La Figura 15 muestra la viscosidad frente a la velocidad de cizallamiento para el ejemplo 58 a contenidos de aceites variables y para el ejemplo 62.

La Figura 16 muestra respuestas de tensión-deformación del ejemplo 58 y el ejemplo comparativo AA1 a contenidos de aceite variables.

Descripción detallada de la invención

Definiciones generales

“Polímero” significa un compuesto polímero preparado polimerizando monómeros de un tipo igual o diferente. El término genérico “polímero” abarca los términos “homopolímero”, “copolímero”, “terpolímero”, así como “interpolímero”.

“Interpolímero” significa un polímero preparado mediante la polimerización de al menos de dos tipos de monómeros. El término genérico “interpolímero” incluye el término copolímero (que es habitualmente empleado para hacer referencia a un polímero preparado a partir de dos monómeros diferentes) así como el término “terpolímero” (que es habitualmente empleado para hacer referencia a un polímero preparado a partir de tres tipos diferentes de monómeros). También abarca polímeros preparados polimerizando cuatro o más tipos de monómeros.

La expresión “interpolímero de etileno/ α -olefina” se refiere generalmente a polímeros que comprenden etileno y una n-olefina que tiene tres o más átomos de carbono. Preferentemente, el etileno comprende la mayoría de la fracción en moles del polímero completo, es decir, el etileno comprende al menos 50 por ciento en moles del polímero completo. Más preferentemente, el etileno comprende al menos 60 por ciento en moles, al menos 70 por ciento en moles o al menos 80 por ciento en moles, comprendiendo el resto sustancial del polímero completo al menos otro comonómero que es preferentemente una α -olefina que tiene tres o más átomos de carbono. Para muchos copolímeros de etileno/octeno, la composición preferida comprende un contenido de etileno de más de 80 por ciento en moles

ES 2 369 161 T3

del polímero completo y un contenido de octeno de 10 a 15, preferentemente de 15 a 20 por ciento en moles del polímero completo. En algunas realizaciones, los interpolímeros de etileno/ α -olefina no incluye los producidos con rendimientos bajos o en una cantidad menor o en forma de un subproducto de un procedimiento químico. Aunque los interpolímeros de etileno/ α -olefina pueden ser combinados con uno o más polímeros, los interpolímeros de etileno/ α -olefina así producidos son sustancialmente puros y a menudo comprenden un componente principal del producto de reacción de un procedimiento de polimerización.

Los interpolímeros de etileno/ α -olefina comprenden etileno y uno o más comonómeros de α -olefinas copolimerizables en forma polimerizada, caracterizados por bloques o segmentos múltiples de dos o más unidades monómeras polimerizadas que difieren en las propiedades químicas o físicas. Es decir, los interpolímeros de etileno/ α -olefina son interpolímeros de bloques, preferentemente interpolímeros o copolímeros multi-bloques. Los Términos “interpolímero” y “copolímero” se usan de forma intercambiable en la presente memoria descriptiva. En algunas realizaciones, el copolímero multi-bloques puede estar representado por la siguiente fórmula:



en la que n es al menos 1, preferentemente un número entero mayor que 1 como 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, o 100 o más, “A” representa un bloque o segmento duro y “B” representa un bloque o segmento blando. Preferentemente, los A y B están conectados de una forma sustancialmente lineal, contrariamente a una forma sustancialmente ramificada o sustancialmente en forma de estrella. En otras realizaciones, los bloques A y los bloques B están distribuidos al azar a lo largo de la cadena del polímero. Dicho de otro modo, los copolímeros de bloques, habitualmente no tienen una estructura como sigue.



Todavía, en otras realizaciones, los copolímeros de bloques no tienen sustancialmente un tercer tipo de bloque, que comprenda comonómero(s) diferente(s). En otras realizaciones, cada uno del bloque A y el bloque B tiene monómeros o comonómeros distribuidos sustancialmente al azar en el bloque. Dicho de otro modo, ni el bloque A ni el bloque B comprende dos o más sub-segmentos (o sub-bloques) de composición distinta, como un segmento de punta, que tiene una composición sustancialmente diferente a la del bloque.

Los polímeros multi-bloques comprenden normalmente diversas cantidades de segmentos “duros” y “blandos”. Los segmentos “duros” se refieren a bloques de unidades polimerizadas en las que el etileno está presente en una cantidad de más de 95 por ciento en peso y, preferentemente más de 98 por ciento en peso basado en el peso del polímero. Dicho de otro modo, el contenido de comonómeros (contenido de monómeros distintos de etileno) en los segmentos duros es de menos de 5 por ciento en peso y, preferentemente menos de 2 por ciento en peso basado en el peso del polímero. En algunas realizaciones, los segmentos duros comprenden todo o sustancialmente todo etileno. Los segmentos “blandos”, por otra parte, se refieren a bloques de unidades polimerizadas en las que el contenido de comonómeros (contenido de monómeros distintos de etileno) es de más de 5 por ciento en peso, preferentemente más de aproximadamente 8 por ciento en peso, más de 10 por ciento en peso o más de 15 por ciento en peso basado en el peso del polímero. En algunas realizaciones, el contenido de comonómeros en los segmentos blandos puede ser de más de 20 por ciento en peso, más de 25 por ciento en peso, más de 30 por ciento en peso, más de 35 por ciento en peso, más de 40 por ciento en peso, de 45 por ciento en peso, de 50 por ciento en peso, de 60 por ciento en peso.

Los segmentos blandos pueden estar presentes a menudo en un interpolímero de bloques de 1 por ciento en peso a 99 por ciento en peso del peso total del interpolímero de bloques, preferentemente 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 de 45 por ciento en peso a 55 por ciento en peso, del peso total del interpolímero de bloques. Inversamente, los segmentos duros pueden estar presentes en intervalos similares. El porcentaje en peso de segmento blando y el porcentaje en peso de segmento duro pueden ser calculados basados en datos obtenidos a partir de DSC o RMN. Estos métodos y cálculos se describen en la solicitud de patente de EE.UU. concurrentemente presentada con n° de serie 11/376.835, publicada como US-7.608.668, 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 asignada a la entidad Dow Global Technologies Inc.

El término “cristalino”, si se emplea, se refiere a un polímero que posee una transición de primer orden o punto de fusión cristalino (T_m) determinado mediante calorimetría de exploración diferencial (DSC) o una técnica equivalente. El término puede ser usado de forma intercambiable con el término “semicristalino”. El término “amorfo” se refiere a un polímero que carece de un punto de fusión cristalino determinado mediante calorimetría de exploración diferencial (DSC) o una técnica equivalente.

La expresión “copolímero multi-bloques” o “copolímero segmentado” se refiere a un polímero que comprende dos o más regiones o segmentos químicamente distintos (denominados “bloques”) preferentemente unidos de una manera lineal, es decir, un polímero que comprende unidades químicamente diferenciadas que están unidas de un extremo a otro con respecto a la funcionalidad etilénica polimerizada, en lugar de una forma colgante o injertada. En una realización preferida, los bloques difieren en la cantidad o tipo de comonómero incorporado en el mismo, la

ES 2 369 161 T3

densidad, la cantidad de cristalinidad, el tamaño de los cristalitas atribuible a un polímero de esta composición, el tipo o grado de tacticidad (isotáctico o sintiotáctico), regio-regularidad o regio-irregularidad, la cantidad de ramificación, que incluye ramificación de cadena larga o hiper-ramificación, la homogeneidad o cualquier otra propiedad química o física. Los copolímeros multi-bloques se caracterizan por distribuciones únicas del índice de polidispersidad (PDI o M_w/M_n) distribución de longitudes de bloques y/o distribución del número de bloques, debido al procedimiento único de preparación de los copolímeros. Más específicamente, cuando se producen en un procedimiento continuo, los polímeros poseen deseablemente un TDI de 1,7 a 2,9, preferentemente de 1,8 a 2,5, más preferentemente de 1,8 a 2,2, y, lo más preferentemente de 1,8 a 2,1. Cuando se producen en un procedimiento discontinuo o semi-discontinuo, los polímeros poseen un PDI de 1,0 a 2,9, preferentemente de 1,3 a 2,5, más preferentemente de 1,4 a 2,0 y, lo más preferentemente, de 1,4 a 1,8.

La expresión “combinaciones de polímeros” incluye combinaciones que comprenden al menos un interpolímero de bloques de etileno/ α -olefina (que se describirá con posterioridad) y al menos un aceite.

En la siguiente descripción, todos los números descritos en el presente documento son valores aproximados, independientemente de si se usa el término “alrededor” o “aproximadamente” en relación con los mismos. Pueden variar en 1 por ciento, 2 por ciento, 5 por ciento, o a veces, 10 a 20 por ciento. Siempre que se describa un intervalo numérico con un límite inferior R^L y un límite superior R^U , cualquier número que caiga dentro del intervalo está específicamente descrito. En particular, se describen específicamente los siguientes números en el intervalo: $R=R^L+k*(R^U-R^L)$, en que k es una variable que varía en el intervalo de 1 por ciento a 100 por ciento con un aumento de 1 por ciento, 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 de ello, está también específicamente descrito cualquier intervalo numérico definido por dos números R como se definen en lo que antecede.

Las realizaciones de la invención proporcionan combinaciones de polímeros que consisten en al menos un interpolímero de etileno/ α -olefina (que se describirá con posterioridad) y al menos un aceite. El aceite puede ser un aceite aromático, un aceite nafténico, aceite parafínico o sus combinaciones. El contenido de aceite de la combinación puede constituir e incluir aproximadamente 50 por ciento en peso, puede estar preferentemente entre 5 por ciento en peso y 50 por ciento en peso, preferentemente entre 10 por ciento en peso y 40 por ciento en peso, preferentemente entre 20 por ciento en peso y 30 por ciento en peso, preferentemente entre 10 por ciento en peso y 20 por ciento en peso, y preferentemente entre 10 por ciento en peso y 50 por ciento en peso.

Las combinaciones de polímeros poseen propiedades físicas y mecánicas únicas que son adecuadas para aplicaciones de compuestos blandos, particularmente los que requieren combinaciones de baja dureza, y baja compresión y propiedades de elevada resistencia al calor. En particular, estas combinaciones tienen una gama expandida de dureza en comparación con copolímeros de etileno/octeno rellenos con aceite de densidad similar. Las temperaturas de servicios superiores de estas combinaciones pueden ser extendidas a través de la incorporación de componentes de la combinación de cristalinidad superior como polipropileno o polietileno de alta densidad. Las combinaciones de polímeros que comprenden aceite muestran una retención de aceite mayor en comparación con elastómeros de poliolefinas de densidad e índice de fusión similares.

Además, las combinaciones de polímeros poseen propiedades físicas y mecánicas únicas que las hacen adecuadas para preparar artículos moldeados para una diversidad de aplicaciones. Las combinaciones tienen un módulo relativamente bajo, mientras mantienen una resistencia al calor relativamente elevada. Este equilibrio de propiedades hace que las combinaciones sean adecuadas para preparar artículos moldeados flexibles. Los artículos moldeados deben tener un uso o temperatura de servicio superior de al menos 40°C, al menos 50°C, al menos 60°C, al menos 80°C o al menos 90°C. El módulo de flexión de las combinaciones debe ser de menos de 1400 kg/cm², menos de 700 kg/cm², menos de 350 kg/cm², menos de 70 kg/cm², o menos de 35 kg/cm².

Interpolímeros de etileno/ α -olefina

Los interpolímeros de etileno/ α -olefina usados en las realizaciones de la invención (también denominados “interpolímero de la invención” o “polímero de la invención” comprenden etileno y uno o más comonomeros de α -olefinas copolimerizables en forma polimerizada, caracterizados por múltiples bloques o segmentos de dos o más unidades monómeras polimerizadas que difieren en las propiedades químicas o físicas (interpolímero de bloques), preferentemente un copolímero de múltiples bloques. Los interpolímeros de etileno/ α -olefina se caracterizan por uno o más aspectos descritos en lo que sigue.

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

$$T_m > -2002,9 + 4538,5(d) - 2422,2(d)^2, \text{ y preferentemente}$$

$$T_m \geq -6288,1 + 13141(d) - 6720,3(d)^2, \text{ y más preferentemente}$$

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

ES 2 369 161 T3

Esta relación de prelación de punto de fusión/densidad se ilustra en a Figura 1. Al contrario que los copolímeros al azar tradicionales de etileno/ α -olefinas cuyos puntos de fusión disminuyen con densidades decrecientes, los interpolímeros de la invención (representados por rombos) exhiben puntos de fusión sustancialmente independientes de la densidad, particularmente cuando la densidad es entre 0,87 g/cm³ a 0,95 g/cm³. Por ejemplo, el punto de fusión de estos polímeros está en el intervalo de 110°C a 130°C cuando la densidad varía en el intervalo de 0,875 g/cm³ a 0,945 g/cm³. En algunas realizaciones, el punto de fusión de estos polímeros está en el intervalo de 115°C a 125°C cuando la densidad varía en el intervalo de 0,875 g/cm³ a 0,945 g/cm³.

En otro aspecto, los interpolímeros de etileno/ α -olefina comprenden, en forma polimerizada, etileno y una o más α -olefinas y se caracterizan por una ΔT , en grados Celsius, definida como la temperatura para el pico más alto de calorimetría de exploración diferencial (“DSC”) menos la temperatura para el fraccionamiento más alto de análisis de cristalización (“CRYSTAF”) y un calor de fusión en J/g, ΔH y ΔT y ΔH satisfacen las siguientes relaciones:

$$\Delta T > -0,1299(\Delta H) + 62,81, \text{ y preferentemente}$$

$$\Delta T \geq -0,1299(\Delta H) + 64,38, \text{ y más preferentemente}$$

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

para ΔH hasta 130 J/g. Además de ello, ΔT es igual o mayor a 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 de un 5 por ciento del polímero tiene un pico de CRYSTAF identificable, entonces la temperatura de CRYSTAF es de 30°C y ΔH es el valor numérico del calor de fusión en J/g. Más preferentemente, el pico de CRYSTAF más elevado contiene al menos 10 por ciento del polímero acumulativo. La Figura 2 muestra datos gráficamente representados para polímeros de la invención así como para ejemplos comparativos. Las áreas de los picos integrados y temperaturas picos se calculan mediante un programa de dibujos por ordenador suministrado por el fabricante del instrumento. La línea diagonal mostrada para los polímeros comparativos de etileno-octeno al azar corresponde a la ecuación $\Delta T = -0,1299(\Delta H)+62,81$.

Todavía, en otro aspecto, los interpolímeros de etileno/ α -olefina tienen una fracción molecular que eluye entre 40°C y 130°C cuando se fraccionan usando un fraccionamiento de elución con elevación de la temperatura (“TREF”), caracterizado porque dicha fracción tiene un contenido de comonómeros en moles superior, preferentemente al menos 5 por ciento superior, más preferentemente al menos 10 por ciento superior, que el de una fracción de interpolímero de etileno al azar comparable que eluye entre las mismas temperaturas en que el interpolímero de etileno al azar comparable contiene el(o los) mismo(s) comonómero(s), y tiene un índice de fusión, densidad y contenido de comonómero en moles, basado en el polímero completo) en un 10 por ciento del correspondiente al interpolímero de bloques. Preferentemente, el M_p/M_n del interpolímero comparable está también dentro de un 10 por ciento del correspondiente al interpolímero de bloques y/o el interpolímero comprable tiene un contenido de comonómero total en un 10 por ciento en peso del correspondiente al interpolímero de bloques.

Todavía, en otro aspecto, los interpolímeros de etileno/ α -olefina se caracterizan por una recuperación elástica, Re , en porcentaje a una deformación de 300 por ciento y 1 ciclo medida en una película moldeada por compresión de interpolímero de etileno/ α -olefina y tiene una densidad, d , en gramos/centímetro cúbico, en que los valores numéricos de Re y d satisfacen la siguiente relación cuando el interpolímero de etileno/ α -olefina está sustancialmente exento de una fase reticulada:

$$Re > 1481 - 1629(d); \text{ y preferentemente}$$

$$Re \geq 1491 - 1629(d); \text{ y más preferentemente}$$

$$Re \geq 1501 - 1629(d); \text{ e incluso más preferentemente}$$

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

La Figura 3 muestra el efecto de la densidad sobre la recuperación elástica para películas sin orientar preparadas a partir de ciertos interpolímeros de la invención y copolímeros al azar tradicionales. Para la misma densidad, los interpolímeros de la invención tienen recuperaciones elásticas sustancialmente superiores.

En algunas realizaciones, los interpolímeros de etileno/ α -olefina tienen una resistencia la tracción por encima de 10 mPa, preferentemente una resistencia a la tracción ≥ 11 mPa, más preferentemente una resistencia a la tracción ≥ 13 mPa y/o un alargamiento a la rotura de al menos 600 por ciento, más preferentemente al menos 700 por ciento, de forma altamente preferente al menos 800 por ciento y lo más altamente preferente al menos 900 por ciento a una velocidad de separación del calibrador de 11 cm/minuto.

En otras realizaciones, los interpolímeros de etileno/ α -olefina tienen (1) una relación de módulos de almacenamiento $G' (25^\circ\text{C})/G' (100^\circ\text{C})$ de 1 a 50, preferentemente de 1 a 20, más preferentemente de 1 a 10 y/o (2) una deformación permanente por compresión a 70°C de menos de 80 por ciento, menos de 70 por ciento, especialmente menos de 60

ES 2 369 161 T3

por ciento, menos de 50 por ciento o menos de 40 por ciento, hasta una deformación permanente por compresión de 0 por ciento.

5 Todavía, en otras realizaciones, los interpolímeros de etileno/ α -olefina tienen 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. Preferentemente, la deformación permanente por compresión a 70°C de los interpolímeros es de menos de 40 por ciento, menos de 30 por ciento, menos de 20 por ciento y puede llegar hasta aproximadamente 0 por ciento.

10 En algunas realizaciones, los interpolímeros de etileno/ α -olefina tienen un calor de fusión de menos de 85 J/g y/o una resistencia al bloqueo por granulación igual o menor a 4800 Pa, preferentemente igual o menor a 2400 Pa, especialmente igual o menor a 240 Pa y tan bajo como de 0 Pa.

15 En otras realizaciones, los interpolímeros de etileno/ α -olefina comprenden, en forma polimerizada, al menos 50 por ciento en moles de etileno y tienen una deformación permanente por compresión a 70°C de menos de 80 por ciento, preferentemente menos de 70 por ciento o menos de 60 por ciento, lo más preferentemente menos de 40 a 50 por ciento y hasta casi cero por ciento.

20 En algunas realizaciones, los copolímeros multi-bloques poseen un PDI que se ajusta a una distribución de Schultz-Flory en lugar de una distribución de Poisson. Los copolímeros se caracterizan adicionalmente por tener una distribución de bloques polidispersados así como una distribución polidispersada de tamaños de bloques y por poseer una distribución más probable de longitudes de bloques. Los copolímeros multi-bloques preferidos son los que contienen cuatro o más bloques o segmentos que incluyen bloques terminales. Más preferentemente, los copolímeros incluyen al menos 5, 10 o 20 bloques o segmentos que incluyen bloques terminales.

25 El contenido de comonómeros puede ser medido usando cualquier técnica adecuada, siendo preferidas las técnicas basadas en espectroscopía de resonancia magnética nuclear ("RMN"). Además de ello, para polímeros o combinaciones de polímeros que tienen curvas TREF relativamente amplias, el polímero deseablemente es fraccionado en primer lugar usando TREF en forma de fracciones que tienen cada una un intervalo de temperatura de elución de 10°C o menos. Es decir, cada fracción eluida tiene una ventana de temperaturas de recogida de 10°C o menos. Usando esta
30 técnica, dichos interpolímeros de bloques tienen al menos una fracción de este tipo que tiene un contenido en moles superior de comonómero que una correspondiente fracción del interpolímero comparable.

35 En otro aspecto, el polímero de la invención es un interpolímero de olefina, que comprende preferentemente etileno y uno o más comonómeros copolimerizables en forma polimerizada, caracterizado por múltiples bloques (es decir, al menos dos bloques) o segmentos de dos o más unidades monómeras polimerizadas que difieren en las propiedades químicas o físicas (interpolímero bloqueado), lo más preferentemente un copolímero multi-bloques, teniendo dicho interpolímero de bloques un pico (pero no solamente una fracción molecular) que eluye entre 40°C y 130°C (pero sin recoger y/o aislar fracciones individuales), caracterizado porque dichos picos tienen un contenido de comonómero estimado por espectroscopía infrarrojos, cuando se expande usando un cálculo del área de anchura completa/semi-
40 máxima (FWHM), tiene un contenido en moles medio de comonómero mayor, preferentemente al menos 5 por ciento mayor, más preferentemente al menos 10 por ciento mayor 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 de anchura completa/semi-máxima (FWHM), en que dicho interpolímero de etileno al azar comparable tiene el(o los) mismo(s) comonómero(s) y tiene un índice de fusión, densidad y contenido de comonómeros en moles (basado en el polímero completo) en un 10
45 por ciento del correspondiente al interpolímero de bloques. Preferentemente, la M_p/M_n del interpolímero comparable está también en un 10% de la del interpolímero de bloques y/o el interpolímero comparable tiene un contenido de comonómeros total dentro de un 10% en peso del correspondiente al interpolímero de bloques. El cálculo de anchura completa/semi-máxima (FWHM) está basado en la relación de área de respuesta de metilo a metileno [CH_3/CH_2] a partir del detector infrarrojos ATREF, en que el pico más alto (más elevado) es identificado desde la línea de base y seguidamente se determina el área FWHM. Para una distribución medida usando un pico ATREF, el área FWHM se define como el área bajo la curva entre T_1 y T_2 , en que T_1 y T_2 son puntos determinados a la izquierda y la derecha del pico ATREF, dividiendo la altura del pico por dos y trazando seguidamente una línea horizontal a la línea de base, que interacciona con las partes izquierda y derecha de la curva ATREF. Se prepara una curva de calibración para el contenido de comonómero usando copolímeros de etileno/ α -olefina al azar, representando gráficamente el contenido
50 de comonómeros a partir de la relación del área de RMN frente a FWHM del pico TREF. Para este método infrarrojos, la curva de calibración se genera para el mismo tipo de comonómero de interés. El contenido de comonómero del pico TREF del polímero de la invención puede ser determinado tomando como referencia esta cura de calibración usando su relación de área FWHM de metilo: metileno [CH_3/CH_2] del pico TREF.

60 El contenido de comonómeros puede ser medido usando cualquier técnica adecuada, siendo preferidas las técnicas basadas en espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN). Usando esta técnica, dichos interpolímeros de bloques tienen un contenido en moles superior de comonómeros que un correspondiente interpolímero comparable.

65 Preferentemente, para interpolímero de etileno y 1-octeno, el interpolímero de bloques tiene un contenido de comonómeros de la fracción TREF que eluye entre 40 y 130°C mayor o igual que la cantidad $(-0,2013)T + 20,07$, más preferentemente mayor o igual a la cantidad $(-0,2013)T + 21,07$, en que T es el valor numérico de la temperatura de elución pico de la fracción TREF que está siendo comparada, medida en grados centígrados.

ES 2 369 161 T3

La figura 4 representa gráficamente una realización de los interpolímeros de bloques de etileno y 1-octeno en la que un gráfico del contenido de comonomero frente a la temperatura de elución TREF para diversos interpolímeros comparables de etileno/1-octeno (copolímeros al azar) es ajustado a una línea que representa $(-0,2013)T + 20,07$ (línea continua). La línea para la ecuación $(-0,2013)T + 21,07$ es representada como una línea de puntos. También se representan los contenidos de comonomeros para fracciones de diversos de interpolímeros de bloques de etileno/1-octeno de la invención (copolímeros multi-bloques). Todas las fracciones de interpolímeros de bloques tienen un contenido de 1-octeno significativamente superior que cualquier línea a temperaturas de elución equivalentes. El resultado es característico del interpolímero de la invención y se cree que es debido a la presencia de bloques diferenciados en las cadenas de los polímeros, que tienen una naturaleza tanto cristalina como amorfa.

La Figura 5 representa gráficamente la curva TREFy los contenidos de comonomeros de fracciones de polímeros para el ejemplo 5 y el comparativo F que se exponen con posterioridad. El pico que eluye de 40 a 130°C, preferentemente de 60°C a 95°C para ambos polímeros es fraccionado en tres partes, eluyendo cada parte sobre un intervalo de temperaturas de menos de 10°C. Los datos reales para el ejemplo 5 se representan mediante triángulos. El experto en la técnica puede apreciar que puede ser construida una curva de calibración apropiada para interpolímeros que contienen comonomeros diferentes y una línea puede ser usada como una comparación ajustada a los valores de TREF obtenidos a partir de interpolímeros comparativos de los mismos monómeros, preferentemente copolímeros al azar preparados usando un metaloceno u otra composición catalítica homogénea. Los interpolímeros de la invención se caracterizan por un contenido en moles de comonomeros mayor que el valor determinado a partir de la curva de calibración a la misma temperatura de elución TREF, preferentemente al menos un 5 por ciento mayor, más preferentemente al menos un 10 por ciento mayor.

Además de los aspectos y propiedades anteriores descritos en la presente memoria descriptiva, los polímeros de la invención pueden estar caracterizados por una o más características adicionales. En un aspecto, el polímero de la invención es un interpolímero de olefina que comprende preferentemente etileno y uno o más comonomeros copolimerizables en forma polimerizada, caracterizado por múltiples bloques o segmentos de dos o más unidades monómeras polimerizadas que difieren en sus propiedades químicas o físicas (interpolímero de bloques), lo más preferentemente un copolímero multi-bloques, teniendo dicho interpolímero de bloques una fracción molecular que eluye entre 40°C y 130°C, cuando es fraccionado usando incrementos de TREF, caracterizado porque dicha fracción tiene un contenido de comonomeros en moles superior, preferentemente, al menos un 5 por ciento superior, más preferentemente al menos 10, 15, 20 o 25 por ciento superior que la de una fracción de interpolímero de etileno al azar comparable que eluye entre las mismas temperaturas, en que dicho interpolímero de etileno al azar comparable comprende el(o los) mismo(s) comonomero(s) preferentemente es el (o los) mismo(s) comonomero(s), y un índice de fusión, densidad y contenido de comonomeros en moles (basado en el polímero completo) en un 10 por ciento del correspondiente al interpolímero de bloques. Preferentemente, la M_p/M_n del interpolímero comparable está también en un 10 por ciento del correspondiente al interpolímero de bloques y/o el interpolímero comparable tiene un contenido de comonomeros total en un 10 por ciento del correspondiente al interpolímero de bloques.

Preferentemente, los interpolímeros anteriores son interpolímeros de etileno y al menos una α -olefina, especialmente los interpolímeros que tienen una densidad de polímero completo de 0,855 a 0,935 g/cm³ y, más especialmente, para polímeros que tienen más de 1 por ciento en moles de comonomero, el interpolímero de bloques tiene un contenido de comonomeros de la fracción de TREF que eluye entre 40 y 130°C mayor o igual a la cantidad $(-0,1356)T + 13,89$, más preferentemente mayor o igual a la cantidad $(-0,1356)T + 14,93$, y lo más preferentemente mayor o igual a la cantidad $(-0,2013)T + 21,07$, en que T es el valor numérico del tipo de la temperatura de elución ATREF de la fracción TREF que está siendo comparada, medida en grados centígrados.

Preferentemente, para los interpolímeros anteriores de etileno y al menos una alfa-olefina, especialmente los interpolímeros que tienen una densidad de polímero completo de 0,855 a 0,935 g/cm³ y, más especialmente para polímeros que tienen más de 1 por ciento de moles de comonomero, el interpolímero de bloques tiene un contenido de comonomero de la fracción TREF que eluye entre 40 y 130°C mayor o igual a la cantidad $(-0,2013)T + 20,07$, más preferentemente mayor o igual al cantidad $(-0,2013)T + 21,07$, en que T es el valor numérico de la temperatura de elución pico de la fracción de TREF que está siendo comparada, medida en grados centígrados.

Todavía, en otro aspecto, el polímero de la invención es un interpolímero de olefina, que comprende preferentemente etileno y uno o más comonomeros copolimerizables en forma polimerizada, caracterizado por múltiples bloques o segmentos de dos o más unidades monómeras polimerizadas que difieren en propiedades químicas o físicas (interpolímero de bloques) lo más preferentemente un copolímero multi-bloques, teniendo dicho polímero de bloques una fracción molecular que eluye entre 40°C y 100°C, cuando es fraccionada usando incrementos de TREF, caracterizado porque cada fracción que tiene un contenido de comonomeros de al menos 6 por ciento en moles tiene un punto de fusión mayor que aproximadamente 100°C. Para las fracciones que tienen un contenido de comonomeros de 3 por ciento en moles a 6 por ciento en moles, cada fracción tiene un punto de fusión DSC de aproximadamente 110°C o más. Más preferentemente, dichas fracciones de polímeros, que tienen al menos 1 por ciento en moles de comonomero, tienen un punto de fusión por DSC que corresponde a la ecuación:

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

ES 2 369 161 T3

Todavía, en otro aspecto, el polímero de la invención es un interpolímero de olefina que comprende preferentemente etileno y uno o más comonómeros copolimerizables en forma polimerizada, caracterizado por múltiples bloques o segmentos de dos o más unidades monómeras polimerizadas que difieren en las propiedades químicas o físicas (interpolímero de bloques) lo más preferentemente un copolímero multi-bloques, teniendo dicho interpolímero de bloques una fracción molecular que eluye entre 40°C y 130°C, cuando es fraccionado usando incrementos de TREF, caracterizado porque cada fracción que tiene una temperatura de elución ATREF mayor o igual a 76°C, tiene una entalpía de fusión (calor de fusión), medida mediante DSC, que corresponde a la ecuación:

$$\text{Calor de fusión (J/g)} \leq (3,1718) (\text{temperatura de elución ATREF en Celsius}) - 136,58$$

Los interpolímeros de bloques de la invención tienen una fracción molecular que eluye entre 40°C y 130°C, cuando son fraccionadas usando incrementos de TREF, caracterizados porque cada fracción tiene una temperatura de elución ATREF entre 40°C y menos de 70°C, tiene una entalpía de fusión (calor de fusión) medida mediante DSC, correspondiente a la ecuación:

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

Medición de la composición de comonómeros pico ATREF mediante detector infrarrojos

La composición de comonómeros del pico TREF puede ser medida usando un detector infrarrojos y R4 disponible en la entidad Polymer Char, Valencia, España (<http://www.polymerchar.com/>).

El “modo de composición” del detector está equipado con un detector de medición (CH_2) y un detector de composición (CH_3) que son filtros de infrarrojos de banda estrecha fija en la región de 2800-3000 cm^{-1} . El detector de medición detecta los átomos de carbono de metileno (CH_2) en el polímero (que se relacionan directamente con la concentración de polímero en solución) mientras que el detector de composición detecta los grupos metilo (CH_3) del polímero. La relación matemática de la señal de composición (CH_3) dividida por la señal de medición (CH_2) es sensible al contenido de comonómeros del polímero medido en solución y su respuesta es calibrada con patrones de copolímeros conocidos de etileno/alfa-olefina.

El detector, cuando se usa con un instrumento ATREF, proporciona la respuesta de la señal de concentración (CH_2), así como la de composición (CH_3) del polímero eluido durante el procedimiento TREF. Puede ser creada una calibración específica del polímero midiendo la relación de áreas del CH_3 respecto a CH_2 para polímeros con un contenido conocido de comonómero (preferentemente medido mediante RMN). El contenido de comonómero de un pico de ATREF de un polímero puede ser estimado aplicando la calibración de referencia de la relación de las áreas para la respuesta individual de CH_3 y CH_2 (que es la relación de áreas CH_3/CH_2 frente al contenido de comonómero).

El área de los picos puede ser calculada usando un cálculo de anchura completa/semi-máxima (FWHM) después de aplicar las líneas de base apropiadas para integrar las respuestas de señales individuales a partir del cromatograma TREF. El cálculo de la anchura completa/semi-máxima está basado en la relación del área de respuesta de metil a metileno [CH_3/CH_2] a partir del detector infrarrojo ATREF, en que el pico más alto (más elevado) es identificado a partir de la línea de base y seguidamente se determina el área de FWHM. Para una distribución medida usando un pico ATREF, el área FWHM es definida como el área bajo la curva entre T1 y T2 en que T1 y T2 son puntos determinados, a la izquierda y derecha del pico de ATREF, dividiendo la altura del pico por dos y trazando seguidamente una línea horizontal a la línea de base, que intersecciona con las partes izquierda y derecha de la curva ATREF.

La aplicación del espectroscopía infrarrojos para medir el contenido de comonómeros de los polímeros en este método infrarrojos ATREF, en principio, es similar a los sistemas GPC/FTYR descritos 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.; and 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 realizaciones, el interpolímero de etileno/ α -olefina de la invención se caracteriza por un índice de bloques medio ABI, que es mayor que cero y hasta 1,0 y una distribución de pesos moleculares M_p/M_n , mayor que 1,3. El índice de bloques medio, ABI, es la media ponderal del índice de bloques (“BI”) para cada una de las fracciones de polímeros obtenidas en TREF a partir de 20°C y 110°C, con un incremento de 5°C:

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

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

ES 2 369 161 T3

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

$$BI = \frac{1/T_x - 1/T_{x0}}{1/T_A - 1/T_{AB}} \quad \text{o} \quad BI = -\frac{\ln P_x - \ln P_{x0}}{\ln P_A - \ln P_{AB}}$$

en la que T_x es la temperatura de elución ATREF preparativa para la fracción i -ésima (preferentemente expresada en grados Kelvin), T_x es la fracción en moles de etileno para la fracción i -ésima, que puede ser medida mediante RMN o IR, como se describió anteriormente. P_{AB} es la fracción en moles de etileno del interpolímero de etileno/ α -olefina completo (antes del fraccionamiento), que puede ser medida también mediante RMN o IR. T_A y P_A son la temperatura de elución ATREF y la fracción en moles de etileno para "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 son ajustados a los del homopolímero de polietileno de densidad elevada, si no están disponibles los valores reales para los "segmentos duros". Para los cálculos realizados en la presente memoria descriptiva, T_A es 372°K, P_A es 1.

T_{AB} es la temperatura ATREF para un copolímero al azar de la misma composición y que tiene una fracción en moles de etileno de P_{AB} . T_{AB} puede ser calculado a partir de la siguiente ecuación:

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

en la que α y β son dos constantes que pueden ser determinadas mediante calibración acusando un número de copolímeros de etileno al azar conocidos. Debe apreciarse que α y β pueden variar de un instrumento a otro. Además de ello, sería necesario crear su propia curva de calibración con la composición de polímeros de interés y también en un intervalo de pesos moleculares similar al de las fracciones. Hay un efecto ligero del peso molecular. Si la curva de calibración es obtenida a partir de intervalos similares de pesos moleculares, este efecto sería esencialmente despreciable. En algunas realizaciones, los copolímeros de etileno al azar cumplen la siguiente relación:

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

T_{x0} es la temperatura ATREF para un copolímero al azar de la misma composición y que tiene una fracción en moles de etileno de T_x . T_{x0} puede ser calculado a partir de $\ln P_x = \alpha/T_{x0} + \beta$. Inversamente, P_{x0} es la fracción en moles de etileno de un copolímero al azar de la misma composición y que tiene una temperatura ATREF de T_x , que puede ser calculada a partir de $\ln P_x = \alpha/T_x + \beta$.

Una vez que se obtiene el índice de bloques (BI) para cada fracción de TREF preparativa, se puede calcular el índice de bloques medio ponderal, ABI, para el polímero completo. En algunas realizaciones, ABI es mayor que cero pero menor que 0,3 o de 0,1 a 0,3. En otras realizaciones, ABI es mayor que 0,3 y hasta 1,0. Preferentemente, ABI debe estar en el intervalo de 0,4 a 0,7, de 0,5 a 0,7 o de 0,6 a 0,9. En algunas realizaciones, 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 otras realizaciones ABI está en el intervalo de 0,4 a 1,0, de 0,5 a 1,5, 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 de polímero que puede ser obtenida mediante TREF preparativa, en que la fracción tiene un índice de bloques mayor que 0,1 y hasta 1,0 y una distribución de pesos moleculares, M_p/M_n , mayor que aproximadamente 1,3. En algunas realizaciones, 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. En otras realizaciones, la fracción de polímero tiene un índice de bloques mayor que 0,1 y hasta 1,0, mayor que 0,2 y hasta 1,0, mayor que 0,3 y hasta 1,0, mayor que 0,4 y hasta 1,0. Todavía, en otras realizaciones, la fracción de polímero tiene un índice de bloques mayor que 0,1 y hasta 0,5, mayor que 0,2 y hasta 0,5, mayor que 0,3 y hasta 0,5 o mayor que 0,4 y hasta 0,5. Todavía, en otras realizaciones, la fracción de polímero tiene un índice de bloques mayor que 0,2 y hasta 0,9, mayor que 0,3 y hasta 0,8, mayor que 0,4 y hasta 0,7 o mayor que 0,5 y hasta 0,6.

Una explicación adicional del índice de bloques se puede encontrar en el número de solicitud concurrentemente presentada 11/376,835 presentada el 15 de marzo de 2006, anteriormente citada.

Para copolímeros de etileno y una α -olefina, los polímeros de la invención poseen preferentemente (1) un PDI de al menos 1,3, más preferentemente al menos 1,5, al menos 1,7 o al menos 2,0 y lo más preferentemente al menos 2,6, hasta un valor máximo de 5,0, más preferentemente 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 , de menos de -25°C, más preferentemente menos de -30°C y/o (5) una y solamente una T_m .

ES 2 369 161 T3

Adicionalmente, los polímeros de la invención pueden tener, solo o en combinación con cualesquiera otras propiedades descritas en la presente memoria descriptiva, un módulo de almacenamiento, G' , de forma que $\text{Log}(G')$ es mayor o igual a 400 kPa, preferentemente mayor o igual a 1,0 mPa, a una temperatura de 100°C. Además de ello, los polímeros de la invención poseen un módulo de almacenamiento relativamente plano como una función de la temperatura en el intervalo de 0°C a 100°C (ilustrado en la Figura 6) que es característico de los copolímeros de bloques y, hasta ahora, es conocido para un copolímero de olefinas, especialmente un copolímero de etileno y una o más α -olefinas alifáticas de C_{3-8} . (mediante la expresión "relativamente plano" en este contexto se quiere indicar que el valor de $\text{log } G'$ (en Pascales) disminuye en menos de un orden de magnitud entre 50 y 100°C, preferentemente entre 0 y 100°C).

Los interpolímeros de la invención pueden estar adicionalmente caracterizados por una profundidad de penetración de análisis termomecánico de 1 mm a una temperatura de al menos 90°C, así como un módulo de flexión de 20 mPa a 90 mPa. Alternativamente, los interpolímeros de la invención pueden tener una profundidad de penetración de análisis termomecánico de 1 mm a una temperatura de al menos 104°C así como un módulo de flexión de al menos 20 mPa. Pueden estar caracterizados por tener una resistencia a la abrasión o pérdida de volumen de menos de 90 mm³. La Figura 7 muestra el Pma (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 un equilibrio de flexibilidad-resistencia al calor mejor que los otros polímeros.

Adicionalmente, los interpolímeros de etileno/ α -olefina pueden tener un índice de fusión, I_2 , de 0,01 a 2.000 g/10 minutos, preferentemente de 0,01 a 1.000 g/10 minutos, más preferentemente de 0,01 a 500 g/10 minutos y especialmente de 0,01 a 100 g/10 minutos. En ciertas realizaciones, los interpolímeros de etileno/ α -olefina tienen un índice de fusión, I_2 , de 0,01 a 100 g/10 minutos, de 0,5 a 50 g/10 minutos, de 1 a 30 g/10 minutos de 1 a 6 g/10 minutos o de 0,3 a 10 g/10 minutos. En ciertas realizaciones, el índice de fusión para los polímeros de etileno/ α -olefina es de 1 g/10 minutos, 3 g/10 minutos o 5 g/10 minutos.

Los polímeros pueden tener pesos moleculares, M_p , de 1.000 g/mol a 5.000.000 g/mol, preferentemente de 1.000 g/mol a 1.000.000, más preferentemente de 10.000 g/mol a 500.000 g/mol y, especialmente, de 10.000 g/mol a 300.000 g/mol. La densidad de los polímeros de la invención puede ser de 0,80 a 0,99 g/cm³ y, preferentemente, para polímeros que contienen etileno, de 0,85 g/cm³ a 0,97 g/cm³. En ciertas realizaciones, la densidad de los polímeros de etileno/ α -olefina varía en el intervalo de 0,860 a 0,925 g/cm³ o 0,867 a 0,910 g/cm³.

El procedimiento para preparar los polímeros ha sido descrito en las siguientes solicitudes de patentes: WO/2005/090427, WO/2005/09426 y WO/2005/090425. Por ejemplo, uno de estos métodos comprende poner en contacto etileno y, opcionalmente, uno o más monómeros polimerizables por adición distintos de etileno bajo condiciones de polimerización por adición con una composición catalítica que comprende:

La mezcla o producto de reacción que resulta de combinar:

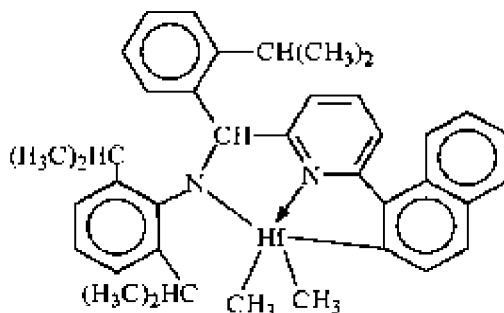
(A) un primer catalizador de polimerización que tiene un elevado índice de incorporación de comonómeros,

(B) un segundo catalizador de polimerización de olefinas que tiene un índice de incorporación de comonómeros de menos de 90 por ciento, preferentemente menos de 50 por ciento, lo más preferentemente menos de 5 por ciento del índice de incorporación del índice de comonómeros del catalizador (A), y

(C) un agente de activación de cadenas.

Los catalizadores representativos y el agente de activación de cadenas son como sigue.

El catalizador (A1) es [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(2-isopropilfenil)(α -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]hafnio-dimetilo, preparado según las explicaciones de los documentos WO 03/40195, 2003 US0204017, USSN 10/429,024, presentado el 2 de mayo de 2003 y WO 02/24740.



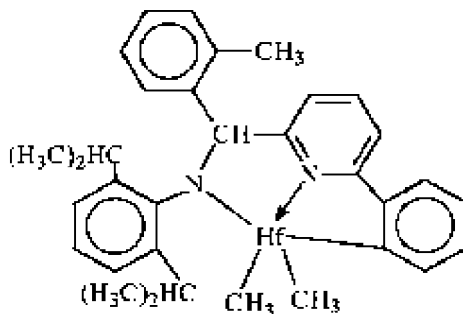
ES 2 369 161 T3

El catalizador (A2) es [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido](2-metilfenil)(1,2-fenileno-(6-piridin-2-diil)metano)] hafnio-dimetilo, preparado según las explicaciones de los documentos WO 03/40195, 2003US0204017, USSN 10/429,024, presentado el 2 de mayo de 2003 y WO 04/24740.

5

10

15



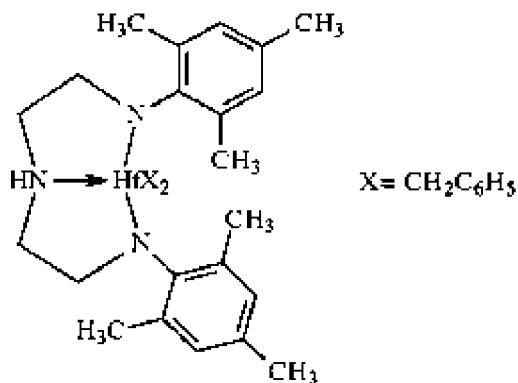
20

El catalizador (A3) es bis[N,N3'-(2,4,6-tri(etilfenil)amido)etilenodiamino]hafnio-dibencilo.

25

30

35



40

El catalizador (A4) es bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)ciclohexano-1,2-diil-circonio(IV)-dibencilo, preparado sustancialmente según las explicaciones del documento US-A-2004/0010103.

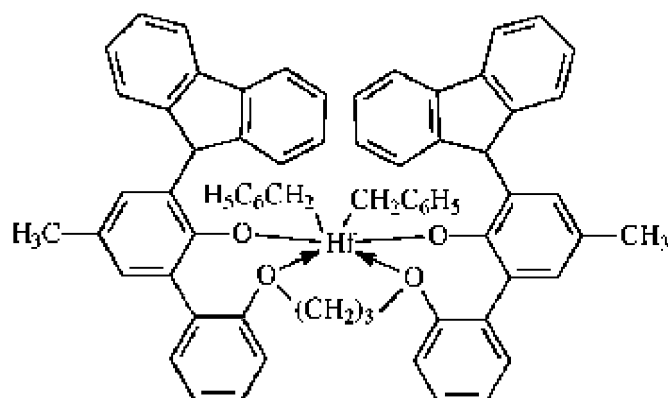
45

50

55

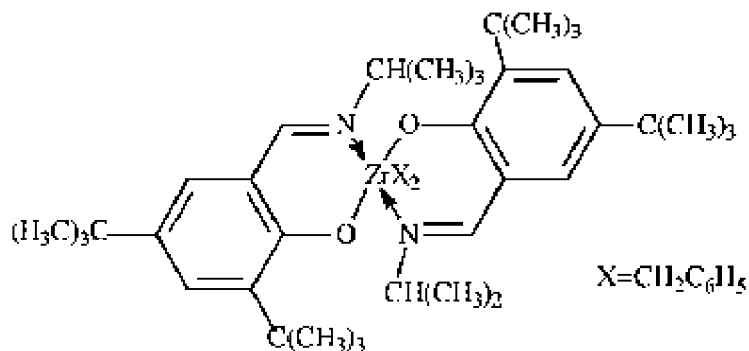
60

65

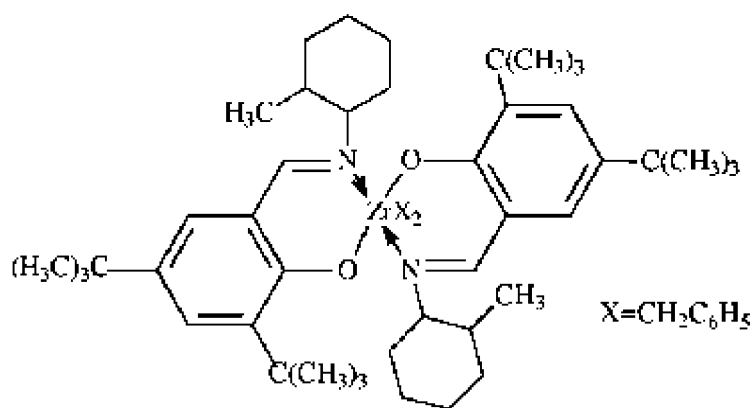


ES 2 369 161 T3

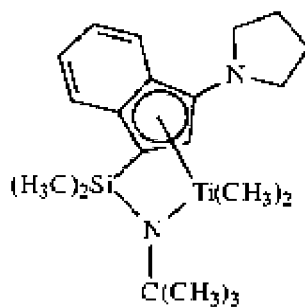
El catalizador (B1) es 1,2-bis(3,5-di-t-butilfenileno)(1-(N-(1-metiletil)imino)metil)(2-oxoil)-circonio-dibencilo



El catalizador (B2) es 1,2-bis-(3,5-di-t-butilfenileno)(1-(N-(2-metilciclohexil)imino)metil)(2-oxoil)circonio)dibencilo

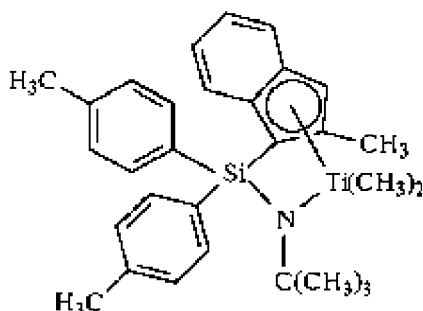


El catalizador (C1) es (t-butilamido)dimetil(3-N-pirrolil-1,2,3,3a,7a,η-inden-1-il)silanotitanio-dimetilo, preparado sustancialmente según la explicaciones USP 6.268.444:

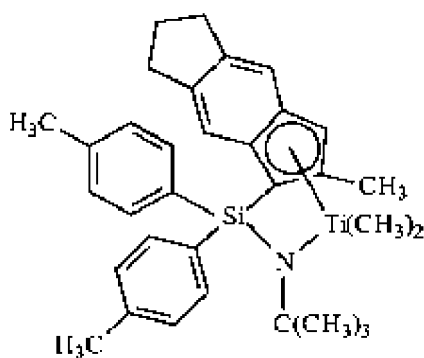


ES 2 369 161 T3

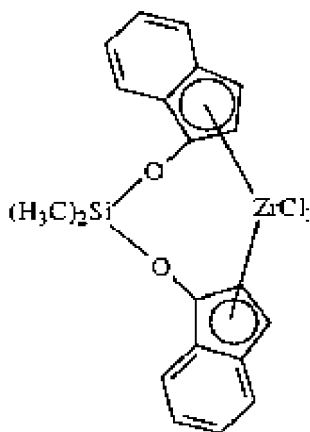
El catalizador (C2) es (t-butilamido)di(4-metilfenil)(2-metil-1,2,3,3a, η -inden-1-il)silanotitanio-dimetilo, preparado sustancialmente según las explicaciones del documento US-A-2003/004286:



El catalizador (C3) es (t-butilamido)di(4-metilfenil)(2-metil-1,2,3,3a,8a,- η -s-indacen-1-il)silanotitanio-dimetilo preparado sustancialmente según las explicaciones del documento US-A-2003/004286:



El catalizador (D1) es dicloruro de bis(dimetildisiloxano)(indeno-1-il)-circonio disponible en la empresa Sigma-Aldrich:



60 Agentes de activación. Los agentes de activación empleados incluyen dietil-zinc, di(i-butil)zin, di(n-exil)zinc, trietilaluminio, triocetilaluminio, trietilgalio, bis(dimetil(t-butil)siloxano)Ti-butilaluminio, bis(di(trimetilsilil)amida) de i-butilaluminio, di(piridino-2-metóxido) de n-octilaluminio, bis(n-octadecil)i-butilaluminio, bis(di(n-pentil)amida) de i-butilaluminio, bis(2,6-di-t-butilfenóxido) de n-octilaluminio, di(etil(1-naftil)amida) de n-octilaluminio, bis(t-butildimetilsilóxido) de etilaluminio, di(bis(trimetilsilil)amida)de etilaluminio, bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanoamida) de etilaluminio, bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanamida) de n-octilaluminio, bis(dimetil(t-butil)xilóxido) de n-octilaluminio, (2,6-difenilfenóxido) de etil-zinc y (t-butóxido) de etil-zinc.

Preferentemente, el procedimiento que antecede adopta la forma de un procedimiento en solución continua para formar copolímeros de bloques, especialmente copolímeros multi-bloques, preferentemente copolímeros multi-bloques lineales de 2 o más monómeros, más especialmente etileno y olefina C_{3-20} o cicloolefina y, lo más especialmente, etileno y una α -olefina de C_{4-20} , usando catalizadores múltiples que son incapaces de una interconversión. Es decir, los catalizadores son químicamente distintos. Bajo condiciones de polimerización en solución continua, el procedimiento es idealmente adecuado para la polimerización de mezclas de monómeros a conversiones elevadas de monómeros. Bajo estas condiciones de polimerización, la activación a partir del agente de activación de cadenas para el catalizador resulta ventajoso en comparación con el crecimiento de cadenas, y se forman copolímeros multi-bloques, especialmente copolímeros multi-bloques lineales, con una eficacia elevada.

Los interpolímeros de la invención pueden ser diferenciados de copolímeros al azar convencionales, combinaciones físicas de polímeros y copolímeros de bloques preparados a través de la adición secuencial de monómeros, catalizadores funcionales, o técnicas de polimerización viva aniónica o catiónica. En particular, en comparación con un copolímero al azar de los mismos monómeros y un contenido de monómeros a una cristalinidad o módulo equivalente, los interpolímeros de la invención tienen una mejor resistencia (más elevada) al calor medida mediante el punto de fusión, temperatura de penetración TMA superior, resistencia a la tracción a temperaturas elevadas y/o módulo de almacenamiento superior por torsión a temperaturas elevadas según se determina mediante un análisis dinámico mecánico. En comparación con un copolímero al azar que contenga los mismos monómeros y el mismo contenido de monómeros, los interpolímeros de la invención tienen una deformación permanente por compresión inferior, particularmente a temperaturas elevadas, una relajación de la tensión inferior, una resistencia a la deformación superior, una resistencia al desgarrar superior, resistencia al bloqueo superior, estructuración más rápida debido a una temperatura de cristalización (solidificación) superior, recuperación mayor (particularmente a temperaturas elevadas) mejor resistencia a la abrasión, fuerza de retracción más elevada y mejor aceptación de aceites y materiales de carga.

Los interpolímeros de la invención exhiben también una relación única de cristalización y distribución de la ramificación. Es decir los interpolímeros de la invención tienen una diferencia relativamente amplia entre la temperatura pico más alta medida usando CRYSTAF y DSC como una función del calor de fusión, especialmente en comparación con copolímeros al azar que contienen los mismos monómeros y el mismo nivel de monómeros o combinaciones físicas de polímeros, como una combinación de un polímero de densidad elevada y un copolímero de densidad inferior, a una densidad global equivalente. Se cree que esta característica única de los interpolímeros de la invención es debida a una distribución única del comonómero en bloques en la cadena principal del polímero. En particular, los interpolímeros de la invención pueden comprender bloques alternados de contenido de comonómeros diferente (incluidos bloques de homopolímeros). Los interpolímeros de la invención pueden comprender también una distribución en el número y/o tamaño de bloques de los bloques del polímero de diferente densidad y contenido de comonómeros, que es u tipo Schultz-Flory de distribución. Además, los interpolímeros de la invención pueden tener también un punto de fusión pico único y un perfil de temperatura de cristalización que es sustancialmente independiente de la densidad, módulo y morfología del polímero. En una realización preferida, el orden microcristalino de los polímeros demuestra pequeñas esferas y laminillas características que son distinguibles a partir de copolímeros al azar o de bloques, incluso a valores de PDI que son menores que 1,7 o incluso menores que 1,5 o hasta menos de 1,3.

Además de ello, los interpolímeros de la invención pueden ser preparados usando técnicas para ejercer una influencia sobre el grado o nivel de estructura de bloques. Esto es la cantidad de comonómero y la longitud de cada bloque o segmento de polímero que puede ser alterada controlando la relación y el tipo de catalizadores y el agente de activación así como la temperatura de la polimerización u otras variables de la polimerización. Una ventaja sorprendente de este fenómeno es el descubrimiento de que a medida que aumenta el grado de estructura de bloques, las propiedades ópticas, resistencia al desgarramiento y propiedades de recuperación a temperaturas elevadas del polímero resultante son mejoradas. En particular, la turbidez disminuye mientras que aumentan las propiedades de claridad, resistencia al desgarramiento y propiedades de recuperación a temperaturas elevadas a medida que aumenta el número medio de bloques en el polímero. Seleccionando agentes de activación y combinaciones de catalizadores adecuados que tengan la capacidad deseada de transferencia de cadenas (velocidades elevadas de activación con bajos niveles de terminación de cadenas) son eficazmente suprimidas otras formas de terminación del polímero. Consecuentemente, se observa poca eliminación de híbrido β , si es que existe, en la polimerización de mezclas de comonómeros de etileno/ α -olefina según las realizaciones de la invención y los bloques cristalinos resultantes son altamente, sustancialmente o completamente lineales, y poseen poca o ninguna ramificación de cadenas.

Los polímeros con terminaciones de cadenas altamente cristalinas pueden ser selectivamente preparados según realizaciones de la invención. En aplicaciones de elastómeros, la reducción de la cantidad relativa de polímero que termina con un bloque amorfo reduce el efecto de dilución intermolecular sobre las regiones cristalinas. Este resultado puede ser obtenido escogiendo agentes de activación de cadenas y catalizadores que tengan una respuesta apropiada al hidrógeno u otros agentes de terminación de cadenas. Específicamente, si el catalizador que produce polímero altamente cristalino es más susceptible a la terminación de cadenas (como mediante el uso de hidrógeno) que el catalizador responsable de producir menos cristalino (como a través de la incorporación de comonómeros superiores, regio-error o formación de polímeros atácticos), seguidamente los segmentos de polímeros altamente cristalinos poblarán preferentemente las partes terminales del polímero. No solamente son cristalinos los grupos terminados resultantes, sino que tras la terminación, el polímero altamente cristalino que forma el sitio del catalizador está nuevamente disponible una vez más para reiniciar la formación de polímero. El polímero inicialmente formado, por lo tanto, es otro segmento de polímero altamente cristalino. Consecuentemente, los dos extremos del copolímero multi-bloques resultantes son preferentemente altamente cristalinos.

ES 2 369 161 T3

Los interpolímeros de etileno/ α -olefina usados en las realizaciones de la invención son preferentemente interpolímeros de etileno con al menos una α -olefina de C_3 - C_{20} . Son especialmente preferidos copolímeros de etileno y una α -olefina de C_3 - C_{20} . Los interpolímeros pueden comprender adicionalmente una diolefina de C_4 - C_{18} y/o alqueniiben-
ceno. Los comonómeros insaturados adecuados útiles para polimerizar etileno incluyen, por ejemplo, monómeros
5 con insaturación etilénica, dienos conjugados o no conjugados, polienos, alqueniibencenos, etc. Ejemplos de estos comonómeros incluyen α -olefinas de C_3 - C_{20} como propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno y similares. Son especialmente preferidos 1-buteno y 1-octeno. Otros monómeros adecuados incluyen estireno, estirenos halo- o alquil-sustituídos, vinilbenzociclobutano, 1,4-hexadieno, 1,7-octadieno y compuestos nafténicos (por ejemplo, ciclopenteno, ciclohexeno y cicloocteno).

Aunque los interpolímeros de etileno/ α -olefina son polímeros preferidos, pueden ser usados también otros polímeros de etileno/olefina, las olefinas usadas en la presente memoria descriptiva se refieren a una familia de compuestos basados en hidrocarburos insaturados con al menos un enlace doble carbono-carbono. Dependiendo de la selección de los catalizadores, puede ser usada cualquier olefina en las realizaciones de la invención. Preferentemente, las olefinas
15 adecuadas son compuestos alifáticos de C_3 - C_{20} y aromáticos que contienen una insaturación vinílica, así como compuestos cíclicos como ciclobuteno, ciclopenteno, dicitropentadieno y norborneno, que incluyen, pero sin limitación norborneno sustituido en la posición 5 y 6 con grupos hidrocarbilo C_1 - C_{20} o ciclohidrocarbilo. También están incluidas mezclas de estas olefinas así como mezclas de estas olefinas con compuestos de diolefinas de C_4 - C_{40} .

Ejemplos de monómeros de olefinas incluye, pero sin limitación 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, 1-metil-1-buteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 4,6-dimetil-1-hepteno, 4-vinilciclohexeno, vinilciclohexano, norbornadieno, etilideno-norborneno, ciclopenteno, ciclohexeno, ciclopentadieno, cicloocteno, dienos de C_4 - C_{40} que incluyen, pero sin limitación 1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, 1,9-deca-
25 dieno, otras α -olefinas de C_4 - C_{40} y similares. En ciertas realizaciones, la α -olefina es propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno o una combinación de los mismos. Aunque puede ser potencialmente usado cualquier hidrocarburo que contenga un grupo vinilo en las realizaciones de la invención, las consideraciones prácticas como la disponibilidad del monómero, coste y la capacidad de separar convenientemente los monómeros sin reaccionar del polímero resultante pueden resultar más problemáticas a medida que el peso molecular del monómero se hace demasiado elevado.

Los procedimientos de polimerización descritos en la presente memoria descriptiva están bien adecuados para la producción de polímeros de olefinas que comprenden monómeros aromáticos de monovinilideno que incluyen estireno, o-metil-estireno, t-metil-estireno, t-butilestireno y similares. En particular, los interpolímeros que comprenden etileno y estireno pueden ser preparados siguiendo las explicaciones de la presente memoria descriptiva. Opcionalmente, pueden ser preparados copolímeros que comprenden etileno, estireno y una alfa-olefina de C_3 - C_{20} , que comprende
35 opcionalmente un dieno de C_4 - C_{20} , que tienen propiedades mejoradas.

Los monómeros de dienos no conjugados adecuados pueden ser un dieno de hidrocarburo de cadena lineal, cadena ramificada o cíclico que tenga de 6 a 15 átomos de carbono. Ejemplos de dienos no conjugados adecuados incluyen, pero sin limitación, dienos acíclicos de cadena lineal como 1,4-hexadieno, 1,6-octadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, dienos acíclicos de cadena ramificada como 5-metil-1,4-hexadieno; 3,7-dimetil-1,6-octadieno; 3,7-dimetil-1,7-octadieno e isómeros mixtos de dihidromiriceno y de dihidroocineno, dienos acíclicos de anillos únicos como 1,3-ciclopentadieno; 1,4-ciclohexadieno; 1,5-ciclooctadieno y 1,5-ciclododecadieno y dienos de anillos condensados y puenteados alicíclicos de múltiples anillos como tetrahidroindeno, metil-tetrahidroindeno, dicitropentadieno, biciclo-(2,2,1)-hepta-2,5-dieno; alqueniilo, alquilideno, cicloalqueniilo y cicloalquilideno-norbornenos como 5-metile-
45 no-2-norborneno (MNB); 5-propenil-2-norborneno, 5-isopropilideno-2-norborneno, 5-(4-ciclo-pentenil)-2-norborneno, 5-ciclohexilideno-2-norborneno, 5-vinil-2-norborneno y norbornadieno. De los dienos normalmente usados para preparar EPDM, los dienos particularmente preferidos son 1,4-hexadieno (HD), 5-etilideno-2-norborneno(ENB), 5-vinilideno-2-norborneno (VNB), 5-metileno-2-norborneno (MNB) y dicitropentadieno (DCPD). Los dienos especialmente preferidos son 5-etilideno 2-norborneno (ENB) y 1,4-hexadieno (HD).

Una clase de polímeros deseables que pueden ser preparados de acuerdo con realizaciones de la invención son interpolímeros elastómeros de etileno, una α -olefina de C_3 - C_{20} , especialmente propileno y, opcionalmente, uno o más monómeros de dienos. Las α -olefinas preferidas para ser usadas en esta realización de la presente invención están
55 indicadas mediante la fórmula $CH_2=CHR^*$, en que R^* es un grupo alquilo lineal o ramificado de 1 a 12 átomos de carbono. Ejemplos de α -olefinas adecuadas incluyen, pero sin limitación propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno. Una α -olefina particularmente preferida es propileno. Los polímeros basados en propileno se denominan generalmente en la técnica como polímeros EP o EPDM. Los dienos adecuados para ser usados en la preparación de estos polímeros, especialmente polímeros de tipo EPDM multi-bloques, incluyen dienos conjugados o no conjugados, lineales o de cadena ramificada, cíclicos o policíclicos que comprenden de 4 a 20 átomos de carbono. Los dienos preferidos incluyen 1,4-pentadieno, 1,4-hexadieno, 5-etilideno-2-norborneno, dicitropentadieno, ciclohexadieno y 5-butilideno-2-norborneno. Un dieno particularmente preferido es 5-etilideno-2-norborneno.

Como los polímeros que contienen dienos comprenden segmentos o bloque alternados que contienen cantidades mayores o menores del dieno (incluyendo nada) y α -olefina (incluyendo nada), la cantidad total de dieno y α -olefina puede ser reducida sin pérdida de las propiedades de los polímeros consiguientes, es decir, como el dieno y los monómeros de α -olefina son incorporados preferentemente en un tipo de bloque del polímero en lugar de uniformemente o

ES 2 369 161 T3

al azar en todo el polímero, son más eficazmente utilizados y posteriormente la densidad de reticulación del polímero puede ser mejor controlada. Estos elastómeros reticulables y productos curados tienen propiedades ventajosas que incluyen una mayor resistencia a la tracción y una mejor recuperación elástica.

5 En algunas realizaciones, los interpolímeros de la invención preparados con dos catalizadores que incorporan cantidades diferentes de monómeros tienen una relación en peso de bloques así formados de 95:5 a 5:95. Los polímeros elastómeros tienen deseablemente 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 basado en el peso total del polímero. De forma adicionalmente preferida, los polímeros elastómero multi-bloques tienen un contenido de etileno de 60 a 90 por ciento, un contenido de dieno de 0,1 a 10% y un contenido de α -olefina de 10 a 40 por ciento basado en el peso total del polímero. Los polímeros preferidos tienen pesos moleculares ponderales elevados, teniendo un peso molecular medio ponderal (M_p) de 10.000 a 2.500.000, preferentemente de 20.000 a 500.000, más preferentemente de 20.000 a 350.000 y una polidispersidad menor que 3,5, más preferentemente menor que 3,0 y una viscosidad Mooney (ML (1+4) 125°C.) de 1 a 250. Más preferentemente, estos 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 etileno/ α -olefina pueden ser funcionalizados incorporando al menos un grupo funcional en su estructura polímera. Ejemplos de grupos funcionales pueden incluir, por ejemplo, ácidos carboxílicos mono y di-funcionales con insaturación etilénica, anhídridos de ácidos carboxílicos mono- y di-funcionales con insaturación etilénica, sus sales y sus ésteres. Estos grupos funcionales pueden ser injertados a un interpolímero de etileno/ α -olefina, o pueden ser copolimerizados con etileno y un comonómero adicional opcional para formar un interpolímero de etileno, el comonómero funcional y otro(s) comonómero(s). Los medios para injertar grupos funcionales en polietileno se describen, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. n° 4.762.890, 4.927.888 y 4.950.541. Un grupo funcional particularmente útil es anhídrido málico.

La cantidad del grupo funcional presente en el interpolímero funcional puede variar. El grupo funcional puede estar presente normalmente 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 normalmente 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.

La cantidad de interpolímero de etileno/ α -olefina en la combinación de polímeros descrita en la presente memoria descriptiva puede ser de 5 a 95 por ciento en peso, de 10 a 90 por ciento en peso, de 20 a 80 por ciento en peso, de 30 a 70 por ciento en peso, de 10 a 50 por ciento en peso, de 50 a 90 por ciento en peso, de 60 a 90 por ciento en peso, de 60 a 90 por ciento en peso o de 70 a 90 por ciento en peso del peso total de la combinación de polímeros.

Aditivos

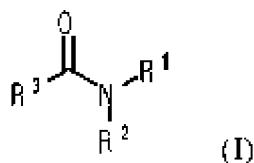
Opcionalmente, las combinaciones de polímeros descritas en la presente memoria descriptiva pueden comprender al menos un aditivo para los fines de mejorar y/o controlar la capacidad de tratamiento, apariencia, propiedades físicas, químicas y/o mecánicas de las combinaciones de polímeros. En algunas realizaciones, las combinaciones de polímeros no comprenden un aditivo. Puede ser usado cualesquier aditivo de plástico conocido por un experto en la técnica en las combinaciones de polímeros descritas en la presente memoria descriptiva. Ejemplos no limitativos de aditivos adecuados incluyen agentes de deslizamiento, agentes-bloqueantes, plastificantes, aceite, antioxidantes, estabilizadores UV, colorantes o pigmento, materiales de carga, lubricantes, agentes antiempañamiento, adyuvantes de flujo, agentes acoplantes, agentes reticulantes, agentes nucleantes, tensioactivos, disolventes, agentes ignífugos, agentes antiestáticos y sus combinaciones. La cantidad total de aditivos puede variar en el intervalo de más 0 a 80 por ciento de 0,001 por ciento a 70 por ciento, de 0,01 por ciento a 60 por ciento, de 0,1 por ciento a 50 por ciento, de 1 por ciento a 40 por ciento o de 10 por ciento a 50 por ciento del peso total de la combinación de polímeros. Algunos aditivos polímeros han sido descritos por Zweifel Hans *et al.*, "*Plastics Additivs Handbook*", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5th edition (2001), que se incorpora como referencia a la presente memoria descriptiva en su totalidad.

En algunas realizaciones, las combinaciones de polímeros descritas en la presente memoria descriptiva comprenden un agente de deslizamiento. En otras realizaciones, las combinaciones de polímeros descritas en la presente memoria descriptiva no comprenden un agente de deslizamiento. Deslizamiento es cuando se deslizan superficies de películas unas sobre otras o sobre algunos otros sustratos. El rendimiento del deslizamiento de las películas puede ser medido mediante la norma ASTM 1894, *Static and Kinetic Coefficients of Friction of plastic Film and Sheeting*. En general, el agente de deslizamiento puede conferir propiedades de deslizamiento modificando las propiedades superficiales de las películas y reduciendo el rozamiento entre las capas de las películas y entre las películas y otras superficies con las que estas entran en contacto.

Puede ser añadido cualquier agente de deslizamiento conocido por un experto por la técnica a las combinaciones de polímeros descritas en la presente memoria descriptiva. Ejemplos no limitativos de los agentes de deslizamiento incluyen amidas primarias que tienen 12 a 40 átomos de carbono (por ejemplo, Erucamida, oleamida, estearamida y behenamida); amidas secundarias que tienen 18 a 80 átomos de carbono (por ejemplo, estearil-erucamida, behenil-erucamida, metil-ericamida y etil-erucamida); bis-amidas secundarias que tienen 18 a 80 átomos de carbono (por

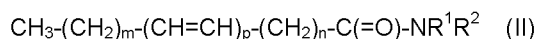
ES 2 369 161 T3

ejemplo, etileno-bis-estereada y etileno-bis-oleamida) y sus combinaciones. En una realización particular, el agente de deslizamiento para las combinaciones de polímeros descritas en la presente memoria descriptiva es una amida representada por una fórmula (I) siguiente:



en la que cada uno de R^1 y R^2 es independientemente H alquilo, cicloalquilo, alqueno, cicloalqueno o arilo; y R^3 es alquilo o alqueno, que tienen cada uno 11 a 39 átomos de carbono, 13 a 37 átomos de carbono, 15 a 35 átomos de carbono, 17 a 33 átomos de carbono o 19 a 33 átomos de carbono. En algunas realizaciones, R^3 es alquilo o alqueno, que tienen cada uno al menos 19 a 39 átomos de carbono. En otras realizaciones, R^3 es pentadecilo, heptadecilo, nonadecilo, heneicosanilo, tricosanilo, pentacosanilo, heptacosanilo, nonacosanilo, hentacontanilo, tritricontanilo, nonatricontanilo o una combinación de los mismos. En realizaciones adicionales, R^3 es entadeceno, heptadeceno, nonadeceno, heneicosanenilo, tricosenenilo, pentacosanenilo, heptacosanenilo, nonacosanenilo, hentacontanenilo, tritricontanenilo, nonatricontanenilo o una combinación de los mismos.

En una realización adicional, el agente de deslizamiento para las combinaciones de polímeros descritas en la presente memoria descriptiva es una amida representada por la fórmula (II) siguiente:



en la que cada uno de m y n es independientemente un número entero entre 1 y 37; t es un número entero entre 0 y 3; cada uno de R^1 y R^2 es independientemente H, alquilo, cicloalquilo, alqueno, cicloalqueno o arilo; y la suma de m , n y p es al menos 8. En algunas realizaciones, cada uno de R^1 y R^2 en las fórmulas (I) y (II) es un grupo alquilo que contiene entre 1 y 40 átomos de carbono o un grupo alqueno que contiene entre 2 y 40 átomos de carbono. En realizaciones adicionales, cada uno de R^1 y R^2 en las fórmulas (I) y (II) es H. En ciertas realizaciones, la suma de m , n y p es al menos 18.

La amida de fórmula (I) o (II) puede ser preparada mediante la reacción de una amina de fórmula $\text{H}-\text{NR}^1\text{R}^2$ en la que cada uno de R^1 y R^2 es independientemente H, alquilo, cicloalquilo, alqueno, cicloalqueno o arilo o con un ácido carboxílico que tiene la fórmula $\text{R}^3-\text{CO}_2\text{H}$ o $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_m-(\text{CH}=\text{CH})_p-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}_2\text{H}$ en la que R^3 es alquilo o alqueno, teniendo cada uno al menos 19 a 39 átomos de carbono; cada uno de m y n es independientemente un número entero entre 1 y 37 y p es 0 o 1. La amina de fórmula $\text{H}-\text{NR}^1\text{R}^2$ puede ser amoníaco (es decir, cada uno de R^1 y R^2 es H), una amina primaria, es decir, R^1 es alquilo, cicloalquilo, alqueno, cicloalqueno o arilo y R^2 es H) o una amina secundaria (es decir, cada uno de R^1 y R^2 es independientemente alquilo, cicloalquilo, alqueno, cicloalqueno o arilo). Algunos ejemplos no limitativos de amina primaria incluyen metilamina, etilamina, octadecilamina, behenilamina, tetracosanilamina, hexacosanilamina, octacosanilamina, triacontilamina, dotriacontilamina, tetratriacontilamina, tetracontilamina, ciclohexilamina y sus combinaciones. Algunos ejemplos no limitativos de amina secundaria incluyen dimetilamina, dietilamina, dioxadecilamina, dioctadecilamina, dieicosilamina, didocosilamina, dicetilamina, diestearilamina, diarquidilamina, dibehenilamina, amina de sebo dihidrogenado y sus combinaciones. Las aminas primarias y aminas secundarias pueden ser preparadas mediante métodos conocidos por un experto en la técnica o pueden ser obtenidas a partir de un proveedor comercial como las empresas Aldrich Chemicals, Milwaukee, WI; ICC Chemical Corporation. New York, NY; Chemos GmbH, Regenstauf, Alemania; ABCR GmbH & Co. KG, Karlsruhe, Alemania; and: Acros Organics, Geel, Bélgica.

Las aminas primarias o aminas secundarias pueden ser preparadas mediante una reacción de aminación reductora. La aminación reductora es el procedimiento mediante el cual amoníaco o una amina primaria son condensados con un aldehído o una cetona para formar la correspondiente imina que es posteriormente reducida a una amina. La reducción posterior de la imina a amina se puede realizar haciendo reaccionar la imina con hidrógeno y un catalizador de hidrogenación adecuado como Niquel-Raney y óxido de platino, amalgama de aluminio-mercurio o un hidruro como hidruro de litio-aluminio, cianoborohidruro de sodio y borohidruro de sodio. La aminación reductora se describe en la patente de EE.UU. n° 3.187.047 y en artículos de Haskelberg, "Aminative Reduction of Ketones", J. Am. Chem. Soc., 70 (1948) 2811-2; Mastagli *et al.*, "Study of the Aminolysis of Some Ketones and Aldehydes", Bull. Soc. chim. Francia (1950) 1045-8; B. J. Hazzard, Practical Handbook of Organic Chemistry, Addison-Wesley Publishing Co., Inc., pag. 458-9 y 686 (1973); y Alexander *et al.*, "A Low Pressure Reductive Alkylation Method for the Conversion of Ketones to Primary Amines", J. Am. Chem. Soc., 70, 1315-6 (1948).

Ejemplos no limitativos del ácido carboxílico incluyen ácidos grasos saturados de cadena lineal como ácido tetradecanoico, ácido pentadecanoico, ácido hexadecanoico, ácido heptadecanoico, ácido octadecanoico, ácido nonadecanoico, ácido eicosanoico, ácido heneicosanoico, ácido dotriacosanoico, ácido tricosenoico, ácido tetracosanoico, ácido

ES 2 369 161 T3

pentacosanoico, ácido hexacosanoico, ácido heptacosanoico, ácido octacosanoico, ácido nonacosanoico, ácido triacontanoico, ácido hentriacontanoico, ácido totriacontanoico, ácido tetratriacontanoico, ácido hexatriacontanoico, ácido octatriacontanoico y ácido tetracontanoico; ácidos grasos de cadena ramificada como ácido 16-metilheptadecanoico, ácido 3-metil-2-octilnonanoico, ácido 2,3-dimetiloctadecanoico, ácido 2-metiltetracosanoico, ácido 11-metiltetracosanoico, ácido 2-pentadecil-heptadecanoico; ácidos grasos insaturados como ácido trans-3-octadecanoico, ácido trans-11-heicosenoico, ácido 2-metil-2-heicosenoico, ácido 2-metil-hexacosenoico, ácido β -eleosteárico, ácido α -parinaico, ácido 9-nonadecenoico y ácido 22-tricosenoico, ácido oleico y ácido erucico. Los ácidos carboxílicos pueden ser preparados mediante métodos conocidos por un experto en la técnica o pueden ser obtenidos a partir de un proveedor comercial como las empresas Aldrich Chemicals. Milwaukee. WI; ICC Chemical Corporation. New York, NY; Chemos GmbH, Regenstauf, Alemania; ABCR GmbH & Co. KG. Karlsruhe, Alemania; and Acros Organics, Geel, Bélgica. Algunos métodos conocidos para la preparación de los ácidos carboxílicos incluyen la oxidación de los correspondientes alcoholes primarios con un agente de oxidación como cromatos metálicos, dicromatos metálicos y permanganato de potasio. La oxidación de alcoholes a ácidos carboxílicos está descrita por Carey *et al.* "Advance Organic Chemistry, Part B: Reactions and Synthesis", Plenum Press, New York, 2nd Edition, páginas 481-491 (1983).

La reacción de amidación puede tener lugar en un disolvente que no sea reactivo con respecto al ácido carboxílico. Ejemplos no limitativos de disolventes adecuados incluyen éteres (es decir, dietil-éter y tetrahidrofurano), cetonas (como acetona y metil-etil-cetona), acetonitrilo, dimetil-sulfóxido, dimetil-formamida y similares. La reacción de amidación puede ser favorecida por un catalizador básico. Ejemplos no limitativos del catalizador básico incluyen bases orgánicas como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, hidrógeno-carbonato de sodio, acetato de sodio, acetato de amonio y similares, alcóxidos metálicos como metóxido de sodio, etóxido de sodio y similares, aminas como trietilamina, diisopropil-etilamina y similares. En algunas realizaciones, el catalizador es una amina o un alcóxido metálico.

En algunas realizaciones, el agente de deslizamiento es una amida primaria con un grupo alifático saturado que tiene entre 18 y 40 átomos de carbono (por ejemplo, estearamida y behenamida). En otras realizaciones, el agente de deslizamiento es una amida primaria con un grupo alifático insaturado que contiene al menos un enlace doble carbono-carbono y entre 18 y 40 átomos de carbono (por ejemplo, erucamida y oleamida). En realizaciones adicionales, el agente de deslizamiento es una amida primaria que tiene al menos 20 átomos de carbono. En realizaciones adicionales, el agente de deslizamiento es erucamida, oleamida, estearamida, benamida, etileno-bis-estearamida, etileno-bis-oleamida, estearil-erucamida, behenil-erucamida o una combinación de las mismas. En una realización particular, el agente de deslizamiento es erucamida. En realizaciones adicionales, el agente de deslizamiento está disponible en el comercio y tiene una marca registrada como ATMER[®] SA de Uniqema, Everberg, Bélgica; ARMOSLIP[®] de la empresa Akzo Nobel Polymer Chemicals, Chicago. IL; KEMAMIDE[®] de la empresa Witco, Greenwich, CT; y CRODAMTDE[®] de la empresa Croda, Edison, NJ. Cuando es usado, la cantidad del agente de deslizamiento en la combinación de polímeros puede ser de más de 0 a 3 por ciento en peso, de 0,0001 a 2 por ciento en peso, de 0,001 a 1 por ciento en peso, de 0,001 a 0,5 por ciento en peso o de 0,05 a 0,25 por ciento en peso del peso total de la combinación de polímeros. Han sido descritos algunos agentes de deslizamiento por Zweifel Hans *et al.*, "Plastics Additives Handbook", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5th edition, capítulo 8, páginas 601-608 (2001).

Opcionalmente, la combinación de polímeros descrita en la presente memoria descriptiva puede comprender un agente anti-bloqueante. En algunas realizaciones, las combinaciones de polímeros descritas en la presente memoria descriptiva no comprenden un agente anti-bloqueante. El agente anti-bloqueante puede ser usado para evitar la adhesión no deseable entre capas en contacto de artículos preparados a partir de las combinaciones de polímeros, particularmente bajo una presión moderada y durante un almacenamiento con calor, fabricación o uso. Puede ser añadido cualquier agente anti-bloqueante conocido por un experto en la técnica a las combinaciones de polímeros descritas en la presente memoria descriptiva. Ejemplos no limitativos de agentes anti-bloqueantes incluyen minerales (por ejemplo, arcillas, yeso y carbonato de calcio), gel de sílice sintético (por ejemplo, SYLOBLOC[®] de la empresa Grace Davison, Columbia, MD), sílice natural (por ejemplo SUPER FLOSS[®] de la empresa Celite Corporation, Santa Barbara, CA), talco (por ejemplo, OPTIBLOC[®] de la empresa Luzenac, Centennial, CO), zeolitas (por ejemplo, SIPERNAT[®] de la empresa Degussa, Parsippany, NJ), aluminosilicatos (por ejemplo, SILTON[®] de la empresa Mizusawa Industrial Chemicals, Tokio, Japón), piedra caliza (por ejemplo, CARBOREX[®] de la empresa Omya, Atlanta, GA), partículas polímeras esféricas (por ejemplo, EPOSTAR[®], partículas de poli(metacrilato de metilo) de la empresa Nippon Shokubai, Tokio, Japón y TOSPEARL[®], partículas de silicona de la empresa GE Silicones, Wilton, CT), ceras, amidas (por ejemplo, erucamida, oleamida, estearamida, behenamida, etileno-bis-estearamida, etileno-bis-oleamida, estearil-erucamida y otros agentes de deslizamiento), tamices moleculares y sus combinaciones. Las partículas de minerales pueden ralentizar el bloqueo creando una separación física entre los artículos, mientras que los agentes anti-bloqueantes orgánicos pueden desplazarse a la superficie para limitar la adhesión superficial. Cuando se usa, la cantidad del agente anti-bloqueante en la combinación de polímeros puede desde más de 0 hasta 3 por ciento en peso, desde 0,0001 hasta 2 por ciento en peso, desde 0,001 hasta 1 por ciento en peso o desde 0,001 hasta 0,5 por ciento en peso del peso total de la combinación de polímeros. Algunos agentes anti-bloqueantes han sido descritos por Zweifel Hans *et al.* "Plastics Additives Handbook". Hanser Gardner Publications Cincinnati, Ohio, 5th edition, capítulo 7, páginas 585-600 (2001).

Opcionalmente, las combinaciones de polímeros descritas en la presente memoria descriptiva pueden comprender un plastificante. En general, un plastificante es un compuesto químico que puede aumentar la flexibilidad y disminuir la temperatura de transición vítrea de los polímeros. Puede ser añadido cualquier plastificante conocido por un experto

ES 2 369 161 T3

en la técnica a las combinaciones de polímeros expuestas en la presente memoria descriptiva. Ejemplos no limitantes de plastificantes incluyen aceites minerales, abietates, adipatos, alquil-sulfonatos, acelatos, benzoatos, parafinas cloradas, citratos, epóxido, glicol-éteres y sus ésteres, glutaratos, aceites hidrocarbonados, isobutiratos, oleatos, derivados de pentaeritritol, fosfatos, ftalatos, ésteres, polibutenos, reicinolesatos, sebacatos, sulfonamidas, tri- y piro-melitados, derivados de bifenilo, estearatos, diésteres de difurano, plastificantes que contienen flúor, ésteres de ácido hidroxibenzoico, aductos de isocianatos, compuestos aromáticos de múltiples anillos, derivados de productos naturales, nitrilos, plastificantes basados en siloxanos, productos basados en alquitran, tioéteres y sus combinaciones. Cuando se usa, la cantidad del plastificante en la combinación de polímeros puede ser desde más de 0 hasta aproximadamente 15 por ciento en peso, desde 0,5 hasta 10 por ciento en peso o desde 1 hasta 5 por ciento en peso del peso total de la combinación de polímeros. Algunos plastificantes han sido descritos por George Wypych, “*Handbook of Plasticizers*”, ChemTec Publishing, Toronto-Scarborough, Ontario (2004).

En algunas realizaciones, las combinaciones de polímeros descritas en la presente memoria descriptiva comprenden opcionalmente un antioxidante que puede evitar la oxidación de los componentes polímeros y aditivos orgánicos en las combinaciones de polímeros. Puede ser añadido cualquier antioxidante conocido por un experto en la técnica a las combinaciones de polímeros en la presente memoria descriptiva. Ejemplos no limitativos de antioxidantes adecuados incluyen aminas aromáticas o con impedimento estérico como alquil-difenilaminas, fenil- α -naftilamina, fenil- α -naftilamina sustituida con alquilo o aralquilo, p-fenileno-diaminas alquiladas, tetrametil-diaminodifenilamina y similares; fenoles como 2,6-di-t-butil-4-metilfenol; 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3',5'-di-t-butil-4'-hidroxibencil)benzeno; tetrakis(metileno(3,5-di-t-butil-4-hidroxihidrocinnamato))metano (por ejemplo, IRGANOX® 1010, de la empresa Ciba Geigy, Nueva York); fenoles modificados con acrililoilo, ooctadecil-3,5-di-t-butil-4-hidroxicinamato (por ejemplo, IRGANOX® 1076, disponible en el comercio en la empresa Ciba Geigy); fosfitos y fosfonitos; hidroxilaminas; derivados de benzofuranona y sus combinaciones. Cuando se usa, la cantidad del antioxidante en la combinación de polímeros puede ser desde más de 0 hasta 5 por ciento en peso, desde 0,0001 hasta 2,5 por ciento en peso, desde 0,001 hasta 1 por ciento en peso, desde 0,001 hasta 0,5 por ciento en peso del peso total de la combinación de polímeros. Algunos antioxidantes han sido descritos por Zweifel Hans *et al.*, “*Plastics Additives Handbook*”, Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5th edition, capítulo 1, páginas 1-140 (2001).

En otras realizaciones, las combinaciones de polímeros descritas en la presente memoria descriptiva comprenden opcionalmente un estabilizador UV que puede evitar o reducir la degradación de las combinaciones de polímeros mediante radiaciones UV. Puede ser añadido cualquier estabilizador UV conocido por un experto en la técnica a las combinaciones de polímeros descritas en la presente memoria descriptiva. Ejemplos no limitativos de estabilizadores UV adecuados incluyen benzotriazoles, benzotriazoles, ésteres arílicos, oxanilidas, ésteres acrílicos, formamidas, negro de carbón, aminas con impedimento estérico, inactivadores de níquel, aminas con impedimento estérico, antioxidantes fenólicos, sales metálicas, compuestos de zinc y sus combinaciones. Cuando se usa, la cantidad del estabilizador UV en la combinación de polímeros puede ser desde más de 0 hasta 5 por ciento en peso, desde 0,01 hasta 3 por ciento en peso, desde 0,1 hasta 2 por ciento en peso, o desde 0,1 hasta 1 por ciento en peso del peso total de la combinación de polímeros. Algunos estabilizadores UV han sido descritos por Zweifel Hans *et al.*, “*Plastics Additives Handbook*”, Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5th edition, capítulo 2, páginas 141-426 (2001).

En realizaciones adicionales, las combinaciones de polímeros descritas en la presente memoria descriptiva comprenden opcionalmente un colorante o pigmento que puede cambiar la apariencia de las combinaciones de polímeros a los ojos humanos. Puede ser añadido cualquier colorante o pigmento conocido por un experto en la técnica a las combinaciones de polímeros descritas en la presente memoria descriptiva. Ejemplos no limitantes de colorantes o pigmentos adecuados incluyen pigmentos inorgánicos como óxidos metálicos, como óxido de hierro, óxido de zinc, dióxido de titanio, óxidos metálicos mixtos, negro de carbón, pigmentos orgánicos como antraquinonas, antrantronas, compuestos azoicos, y monoazoicos, arilamidas, bencimidazolonas, lacas BONA, disetopirrol-pirroles, dioxazinas, compuestos disazoicos, compuestos de diarilidas, falavantronas, intantronas, isoindolinonas, isoindolinas, complejos metálicos, sales monoazoicas, naftoles, b-naftoles, naftol AS, lacas de naftoles, perilenos, pirinonas, ftalocianinas, pirantronas, quinacridonas y quinoftalonas y sus combinaciones. Cuando se usa, la cantidad de colorante o pigmento en la combinación de polímeros puede ser desde más de 0 hasta 10 por ciento en peso, desde 0,1 hasta 5 por ciento en peso o desde 0,25 hasta 2 por ciento en peso del peso total de la combinación de polímeros. Algunos colorantes han sido descritos por Zweifel Hans *et al.*, “*Plastics Additives Handbook*”, Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5th edition, capítulo 15, páginas 813-882 (2001).

Opcionalmente, las combinaciones de polímeros descritas en la presente memoria descriptiva pueden comprender un material de carga que puede ser usado para ajustar, entre otros el volumen, peso, costes y/o rendimiento técnico. Puede ser añadido cualquier material de carga conocido por un experto en la técnica a las combinaciones de polímeros descritas en la presente memoria descriptiva. Ejemplos no limitantes de materiales de carga adecuados incluyen talco, carbonato de calcio, yeso, sulfato de calcio, arcilla, caolin, sílice, vidrio, sílice de pirolisis, mica, wollastonita, feldspato, silicato de aluminio, silicato de calcio, alumina, alumina hidratada como trihidrato de alúmina, microesferas de vidrio, microesferas cerámicas, microesferas termoplásticas, barita, serrín, fibras de vidrio, fibras de carbono, polvo de mármol, polvo de cemento, óxido de magnesio, hidróxido de magnesio, óxido de antimonio, óxido de zinc, sulfato de bario, dióxido de titanio, titanatos y sus combinaciones. En algunas realizaciones, el material de carga es sulfato de bario, talco, carbonato de calcio, sílice, vidrio, fibra de vidrio, alúmina, dióxido de titanio o una combinación de los mismos. En otras realizaciones, el material de carga es talco, carbonato de calcio, sulfato de bario, fibras de vidrio o una mezcla de los mismos. Se usa, la cantidad del material de carga en las combinaciones de polímeros puede ser desde aproximadamente más de 0 hasta aproximadamente 80 por ciento en peso, desde 0,1 hasta 60 por ciento en peso,

ES 2 369 161 T3

desde 0,5 hasta 40 por ciento en peso, desde 1 hasta 30 por ciento en peso o desde 10 hasta 40 por ciento en peso del peso total de la combinación de polímeros. Algunos materiales de carga han sido descritos en la patente de EE.UU. n° 6.103.803 de Zweifel Hans *et al.*, "*Plastics Additives Handbook*", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5th edition, capítulo 17, páginas 901-948 (2001).

5 Opcionalmente, las combinaciones de polímeros descritos en la presente memoria descriptiva pueden comprender un lubricante. En general, el lubricante puede ser entre otras cosas, para modificar la reología de las combinaciones de polímeros fundidas, para mejorar el acabado superficial de artículos moldeados y/o para facilitar la dispersión de materiales de carga o pigmentos. Puede ser añadido cualquier lubricante conocido por un experto en la técnica a las combinaciones de polímeros descritas en la presente memoria descriptiva. Ejemplos no limitantes de lubricantes adecuados incluyen alcoholes grasos y sus ésteres de ácidos dicarboxílicos, ésteres de ácidos grasos y alcoholes de cadena corta, ácidos grasos, amidas de ácidos grasos, jabones metálicos, ésteres de ácidos grasos oligómeros, ésteres de ácidos grasos y alcoholes de cadena larga, ceras de montana, ceras de polietileno, ceras de polipropileno, ceras de parafinas naturales y sintéticas, polímeros fluorados y sus combinaciones. Cuando se usa, la cantidad del lubricante en la combinación de polímeros puede ser desde más de 0 a 5 por ciento en peso, desde 0,1 hasta 4 por ciento en peso o desde 0,1 hasta 3 por ciento en peso del peso total de la combinación de polímeros. Algunos lubricantes adecuados han sido descritos por Zweifel Hans *et al.*, "*Plastics Additives Handbook*", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5th edition, capítulo 5, páginas 511-552 (2001).

20 Opcionalmente, las combinaciones de polímeros descritas en la presente memoria descriptiva pueden comprender un agente antiestático. Generalmente, el agente antiestático aumenta la conductividad de las combinaciones de polímeros y evita una acumulación de carga estática. Puede ser añadido cualquier agente antiestático conocido por un experto en la técnica a las combinaciones de polímeros descritas en la presente memoria descriptiva. Ejemplos no limitantes de agentes antiestáticos adecuados incluyen materiales de carga conductores (por ejemplo, negro de carbón, partículas metálicas y otras partículas conductoras), ésteres de ácidos grasos (por ejemplo, monoestearato de glicerol), alquilaminos etoxiladas, dietanolamidas, alcoholes etoxilados, alquilsulfonatos, alquilsulfatos, sales de amonio cuaternario, alquil-betaínas y sus combinaciones. Cuando se usa, la cantidad del agente antiestático en la combinación de polímeros puede ser desde más de 0 hasta 5 por ciento en peso, desde 0,01 hasta 3 por ciento en peso o desde 0,1 hasta 2 por ciento en peso del peso total de la combinación de polímeros. Han sido descritos algunos agentes antiestáticos adecuados por Zweifel Hans *et al.*, "*Plastics Additives Handbook*", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5th edition, capítulo 16, páginas 627-646 (2001).

Opcionalmente, las combinaciones de polímeros pueden ser reticuladas, parcial o completamente. Cuando se desea una reticulación, las combinaciones de polímeros descritas en la presente memoria descriptiva comprenden un agente reticulante que puede ser usado para efectuar la reticulación de las combinaciones de polímeros, aumentando así su módulo y rigidez, entre otras cosas. Puede ser añadido cualquier agente reticulante conocido por un experto en la técnica a las combinaciones de polímeros descritas en la presente memoria descriptiva. Ejemplos no limitantes de agentes reticulantes adecuados incluyen peróxidos orgánicos (por ejemplo, peróxidos de alquilo, peróxidos de arilo, peroxiésteres, peroxicarbonatos, diacilperóxidos, peroxicetales y peróxidos cíclicos) y silanos (por ejemplo, viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, viniltris (2-metoxietoxi)silano), viniltriacetoxisilano, vinilmetildimetoxisilano y 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano). Cuando se usa, la cantidad del agente reticulante en la combinación de polímeros puede ser desde más de 0 hasta 20 por ciento en peso, desde 0,1 hasta 15 por ciento en peso o desde 1 hasta 10 por ciento en peso del peso total de la combinación de polímeros. Han sido descritos algunos agentes reticulantes adecuados por Zweifel Hans *et al.*, "*Plastics Additives Handbook*", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5th edition, capítulo 14, páginas 725-812 (2001).

La reticulación de las combinaciones de polímeros puede ser iniciada también por cualquier medio de radiación conocido en la técnica que incluye, pero sin limitación irradiación de haz de electrones, irradiación beta, irradiación gamma, irradiación corona y radiación UV con o sin un catalizador reticulante. La solicitud de patente de EE.UU. n° 10/086.057 (publicada como US2002/0132923 A1) y la patente de EE.UU. n° 6.803.014 describe métodos de irradiación de haces de electrones que pueden ser usados en realizaciones de la invención.

La irradiación se puede realizar mediante el uso de energía elevada, electrones ionizantes, rayos ultravioleta, rayos X, rayos gamma, partículas beta y similares y sus combinaciones. Preferentemente, son empleados electrones de dosificaciones de hasta 70 megarrad. La fuente de irradiación puede ser cualquier generador de haces de electrones que funciones en un intervalo de 150 kilovoltios a 6 megavoltios con una producción de potencia capaz de suministrar la dosificación deseada. El voltaje puede ser ajustado hasta niveles apropiados que puede ser, por ejemplo, 100.000, 300.000, 1.000.000 o 2.000.000 o 3.000.000 o 6.000.000 o superior o inferior. Muchos otros aparatos para irradiar materiales polímeros son conocidos en la técnica. La irradiación se lleva a cabo habitualmente a una dosificación entre 3 megarrad, a 35 megarrad, preferentemente entre 8 y 20 megarrad. Adicionalmente, la irradiación se puede llevar a cabo convenientemente a temperatura ambiente, aunque pueden ser empleadas también temperaturas superiores e inferiores, por ejemplo, 0°C a 60°C. Preferentemente, la irradiación se lleva a cabo después de la conformación o fabricación del artículo. También, en una realización preferida, el interpolímero de etileno al que ha sido incorporado un aditivo pro-rad es irradiado con una radiación de haz de electrones a un valor de 8 a 20 megarrad.

La reticulación puede ser favorecida con un catalizador reticulante y puede ser usado cualquier catalizador que proporcione esta función. Los catalizadores adecuados incluyen generalmente bases orgánicas, ácidos carboxílicos y compuestos organometálicos que incluyen titanatos orgánicos y complejos o carboxilatos de plomo, cobalto, hierro,

ES 2 369 161 T3

níquel, zinc y estaño. Dilaurato de dibutil-estaño, maleato de dioctil-estaño, diacetato de dibutil-estaño, dioctoato de dibutil-estaño, acetato estannoso, octoato estannoso, naftenato de plomo, caprilato de zinc, naftenato de cobalto y similares. El carboxilato de estaño, especialmente dilaurato de dibutil-estaño y maleato de dioctil-estaño son particularmente eficaces para esta invención. El catalizador (o mezcla de catalizadores) está presente en una cantidad catalítica, normalmente entre 0,015 y 0,035 phr.

Los aditivos pro-rad representativos incluyen, pero sin limitación, compuestos azoicos, peróxidos orgánicos y compuestos polifuncionales vínflicos o alíflicos, por ejemplo cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, tetrametacrilato de pentaeritritol, glutaraldehído, dimetacrilato de etilenglicol, maleato de dialilo, maleato de dipropargilo, monoalil-cianurato de dipropargilo, peróxido de dicumilo, peróxido de di-terc-butilo, perbenzoato de t-butilo, peróxido de benzoilo, hidroperóxido de cumeno, peroctoato de t-butilo, peróxido de metil-etil-cetona, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano, peróxido de laurilo, peracetato de terc-butilo, nitrito de azobisisobutilo y similares o una combinación de los mismos. Los aditivos pro-rad preferidos para ser usados en la presente invención son compuestos que tienen restos polifuncionales (es decir, al menos dos) como C=C, C=N o C=O.

Puede ser introducido al menos un aditivo pro-rad en el interpolímero de etileno por cualquier método conocido en la técnica. Sin embargo, preferentemente el(o los) aditivo(s) pro-rad es introducido a través de un concentrado de tanda maestra que comprende la misma o diferente resina de base que el interpolímero de etileno. Preferentemente, la concentración de aditivo pro-rad para la tanda maestra es relativamente elevada, por ejemplo, aproximadamente 25 por ciento en peso (basado en el peso total del concentrado).

El aditivo pro-rad al menos único es introducido en el polímero de etileno en cualquier cantidad eficaz. Preferentemente, la cantidad para la introducción del aditivo pro-rad al menos único es de 0,001 a 5 por ciento en peso, más preferentemente de 0,005 a 2,5 por ciento en peso y, lo más preferentemente, de 0,015 a 1 por ciento en peso (basado en el peso total del interpolímero de etileno).

Además de la irradiación por haces de electrones, la reticulación se puede efectuar también mediante irradiación UV. La patente de EE.UU. nº 6.709.742 describe un método de reticulación mediante irradiación UV que puede ser usado en realizaciones de la invención. El método comprende mezclar un fotoiniciador, con o sin un foto-reticulador, con un polímero antes, durante o después de que se forme una fibra y seguidamente se expone la fibra con el fotoiniciador a una suficiente radiación UV para reticular el polímero hasta el nivel deseado. Los fotoiniciadores usados en la práctica de la invención son cetonas aromáticas, por ejemplo, benzofenonas o monoacetales de 1,2-dicetonas. La foto-reacción primaria de los monoacetales es la escisión homolítica del enlace α para proporcionar radicales acilo y dialcoxialquilo. Este tipo de escisión α es conocido como reacción tipo I de Norrish que se describe más en detalle por W. Horspool y D. Armesto, *Organic Photochemistry: A Comprehensive Treatment*, Ellis Horwood Limited, Chichester, Inglaterra, 1992; J. Kopecky, *Organic Photochemistry: A Visual Approach*, VCH Publishers, Inc., New York, NY 1992; NJ. Turro, *et al.*, *Acc. Chem. Res.*, 1972, 5, 92; and J.T. Banks, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115, 2473. La síntesis de monoacetales de 1,2-dicetonas aromáticas, Ar-CO-C(OR)₂-Ar' es descrita en el documento USP 4.190.602 y Gen en el documento publicado alemán 2.337.813. El compuesto preferido de esta clase es 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona, C₆H₅-CO-C(OCH₃)₂-C₆H₅, que está disponible en el comercio en la empresa Ciba-Geigy como Irgacure 65I. Ejemplos de otras cetonas aromáticas útiles en la práctica de esta invención como fotoiniciadores son Irgacure 184, 369, 819, 907 y 2959, todos disponibles en la empresa Ciba-Geigy.

En una realización de la invención, el fotoiniciador es usado en combinación con un foto-reticulador. Puede ser usado en esta invención cualquier fotoiniciador que, tras la generación de radicales libres, se una a dos o más cadenas principales de poliolefinas junto con la formación de enlaces covalentes. Preferentemente, estos foto-reticuladores son polifuncionales, es decir, pueden comprender dos o más sitios que, tras una activación, formarán un enlace covalente con un sitio de la cadena principal del copolímero. Los foto-reticuladores representativos incluyen, pero sin limitación, compuestos polifuncionales de vinilo o alilo como, por ejemplo, cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, tetrametacrilato de pentaeritritol, dimetacrilato de etilenglicol, maleato de dialilo, maleato de dipropargilo, cianurato de dipropargil-monoalilo y similares. Los foto-reticuladores preferidos para ser usados en la presente invención son compuestos que tienen restos polifuncionales (es decir, al menos dos). Los foto-reticuladores particularmente preferidos son cianurato de trialilo (TAC) e isocianurato de trialilo (TAIC).

Ciertos compuestos actúan como fotoiniciador y como foto-reticulador en la práctica de esta invención. Estos compuestos se caracterizan por la capacidad de generar dos o más especies reactivas (por ejemplo, radicales libres, carbenos, nitrenos, etc.) tras una exposición a luz UV y unirse posteriormente mediante enlace covalente a dos cadenas de polímeros. Puede ser usado cualquier compuesto que realice estas dos funciones en la práctica de esta invención, y compuestos representativos incluyen sulfonil-azidas descritas en las patentes de EE.UU. nº 6.211.302 y 6.284.842.

En otra realización de esta invención, el copolímero es sometido a una reticulación secundaria, es decir, a una reticulación distinta además de la foto-reticulación. En esta realización, el fotoiniciador es usado en combinación con un no foto-reticulador, por ejemplo, un silano, o el copolímero es sometido a un procedimiento de reticulación secundaria, por ejemplo, exposición a una radiación de un haz E. Ejemplos representativos de reticuladores de silanos se describen en la patente de EE.UU. nº 5.824.718 y la reticulación a través de exposición a una radiación de haz E se describe en las patentes de EE.UU. nº 5.525.257 y 5.324.576. El uso de un foto-reticulador en esta realización es opcional.

ES 2 369 161 T3

Puede ser introducido al menos un fotoaditivo, es decir, un fotoiniciador y un foto-reticulador opcional en el copolímero mediante cualquier método conocido en la técnica. Sin embargo, preferentemente, el(o los) fotoaditivo(s) es(son) introducido(s) a través de un concentrado de tanda maestra que comprende la misma o diferente resina de base como el copolímero. Preferentemente, la concentración de fotoaditivo para la tanda maestra es relativamente elevada, por ejemplo, aproximadamente 25 por ciento en peso (basado en el peso total del concentrado).

El fotoaditivo al menos único es introducido en el copolímero en cualquier cantidad eficaz. Preferentemente, la cantidad de introducción de fotoaditivo al menos único es de 0,001 a 5, más preferentemente de 0,005 a 2,5 y lo más preferentemente de 0,015 a 1 por ciento en peso (basado en el peso total del copolímero).

El(o los) fotoiniciador(es) y foto-reticulador(es) opcional(es) puede(n) ser añadido(s) durante diferentes fases del procedimiento de fabricación de fibras o películas. Si los fotoaditivos pueden resistir la temperatura de extrusión, puede ser mezclada una resina de poliolefina con aditivos antes de la alimentación al extrusor, por ejemplo, a través de una adición de una tanda maestra. Alternativamente, pueden ser introducidos aditivos en el extrusor justo antes de la matriz de ranuras, pero en este caso es importante la mezcla eficaz de los componentes antes de la extrusión. En otra aproximación, puede ser retiradas fibras de poliolefinas sin foto-aditivos y puede ser aplicado un fotoiniciador y/o foto-reticulador a la fibra extruida a través de un rodillo de contacto, pulverización, inmersión en una solución con aditivos o usando otros métodos industriales para un tratamiento posterior. La fibra resultante con fotoaditivo(s) es seguidamente curvada a través de una radiación electromagnética en un procedimiento continuo o discontinuo. Los fotoaditivos pueden ser combinados con la poliolefina usando una instalación de mezcladura, que incluya extrusores de husillos únicos y dobles.

La potencia de la radiación electromagnética y el tiempo de irradiación se escogen de forma que se permita una reticulación eficaz sin degradación del polímero y/o defectos dimensionales. El procedimiento preferido se describe en el documento EP 0.490.854 B1. El(o los) fotoaditivo(s) con suficiente estabilidad térmica es(son) premezclado(s) con una resina de poliolefina, extruido(s) en forma de una fibra e irradiado(s) en un procedimiento continuo usando una fuente de energía o varias unidades conectadas en serie. Hay varias ventajas en el uso de un procedimiento continuo en comparación con un procedimiento discontinuo para curar una fibra o lámina de una tela tejida que recogidos en una bovina.

La irradiación se puede realizar mediante el uso de una radiación UV. Preferentemente, la radiación UV es empleada a la intensidad de 100 J/cm². La fuente de irradiación puede ser un generador de luz UV que funcione en un intervalo de 500 vatios a 25.000 vatios con una producción de potencia capaz de suministrar la dosificación deseada. El watiage puede ser ajustado a niveles apropiados que pueden ser, por ejemplo, de 1.000 vatios a 4.800 vatios o 6.000 vatios o valores superiores o inferiores. Son conocidos en la técnica muchos otros aparatos para materiales polímeros que irradian UV. La irradiación se lleva a cabo habitualmente a una dosificación entre 3 J/cm² y 500 J/cm², preferentemente entre 5 J/cm² y 100 J/cm². Adicionalmente, la irradiación se puede llevar a cabo convenientemente a temperatura ambiente, aunque pueden ser empleadas también temperaturas inferiores, por ejemplo, 0°C a 60°C. El procedimiento de foto-reticulación es más rápido a temperaturas más elevadas. Preferentemente, la irradiación se lleva a cabo después de la conformación o fabricación del artículo. En una realización preferida, el copolímero en el que ha sido incorporado un fotoaditivo es irradiado con una radiación UV de 10 J/cm² a 50 J/cm².

Preparación de las combinaciones de polímeros

Los ingredientes de las combinaciones de polímeros pueden ser mezclados o combinados usando métodos conocidos por un experto en la técnica, preferentemente métodos que puedan proporcionar una distribución sustancialmente homogénea de los componentes en el interpolímero de etileno/ α -olefina. Ejemplos no limitativos de métodos de combinación adecuados incluyen combinación en estado fundido, combinación en disolventes, extrusión y similares.

En algunas realizaciones, los ingredientes de las combinaciones de polímeros son combinados en estado fundido mediante un método como se describe por Guerin *et al.* en la patente de EE.UU. n° 4.152.189. En primer lugar, todos los disolventes, si hay alguno, son separados de los ingredientes calentando a una temperatura elevada apropiada de 100°C a 200°C o de 150°C a 175°C a una presión de 667 Pa a 1333 Pa. Seguidamente, los ingredientes se pesan en un recipiente en las proporciones deseadas y se forma la combinación de polímeros calentando el contenido del recipiente hasta un estado fundido mientras se agita.

En otras realizaciones, los ingredientes de las combinaciones de polímeros son tratados usando una combinación de disolventes. En primer lugar, los ingredientes de la combinación de polímeros deseada son disueltos en un disolvente adecuado y la mezcla seguidamente es mezclada o combinada. Seguidamente, el disolvente es separado para proporcionar la combinación de polímeros.

En otras realizaciones, pueden ser útiles dispositivos de combinación física que proporcionen una mezcladura dispersada, mezcladura distributiva o una combinación de mezcladura dispersada y distributiva, en la preparación de combinaciones homogéneas. Pueden ser usados métodos de combinación física tanto discontinuos como continuos. Ejemplos no limitativos de métodos discontinuos incluyen los métodos que usan instalaciones mezcladoras BRABENDER® (por ejemplo, BRABENDER PREP CENTER®, disponible en la empresa C. W. Brabender Instru-

ments, Inc., South Hackensack, NJ.) o una instalación mezcladura interna BANBURY® y trituración con rodillos (disponible en la empresa Farrel Company, Ansonia, Conn.). Ejemplos no limitativos de métodos continuos incluyen extrusión con husillo único, extrusión con husillo doble, extrusión con discos, extrusión con husillos únicos móviles y extrusora de tornillo. En algunas realizaciones, los aditivos pueden ser añadidos al extrusor a través de una tolva de alimentación o boca de alimentación durante la extrusión del interpolímero de etileno/ α -olefina, la poliolefina o la combinación de polímeros. La mezcladura o combinación de polímeros por extrusión ha sido descrita por C. Rauwendaal, “*Polymer Extrusion*”, Hanser Publishers, New York, NY, páginas 322-334 (1986).

Cuando se necesitan uno o más aditivos en las combinaciones de polímeros, las cantidades deseadas de los aditivos pueden ser añadidas en una carga o múltiples cargas al interpolímero de etileno/ α -olefina, la poliolefina o la combinación de polímeros. Adicionalmente, la adición puede tener lugar en cualquier orden. En algunas realizaciones, son añadidos en primer lugar los aditivos y son mezclados o combinados con el interpolímero de etileno/ α -olefina y seguidamente el interpolímero que contiene aditivos es combinado con la poliolefina. En otras realizaciones, son añadidos en primer lugar los aditivos y son mezclados o combinados con la poliolefina y seguidamente la poliolefina que contiene aditivos es combinada con el interpolímero de etileno/ α -olefina. En realizaciones adicionales, el interpolímero de etileno/ α -olefina es combinado en primer lugar con la poliolefina y seguidamente son combinados los aditivos con la combinación de polímeros. Las combinaciones de polímeros se pueden realizar también en la instalación de fabricación en forma de combinaciones secas (no es necesaria una mezcladura previa).

Alternativamente, pueden ser usadas tandas maestras que contengan concentraciones elevadas de los aditivos. En general, las tandas maestras pueden ser preparadas combinando el interpolímero de etileno/ α -olefina, la poliolefina o la combinación de polímeros con concentraciones elevadas de aditivos. Las tandas maestras pueden tener concentraciones de aditivos de 1 a 50 por ciento en peso, de 1 a 40 por ciento en peso, de 1 a 30 por ciento en peso o de 1 a 20 por ciento en peso respecto al peso total de la combinación de polímeros. Las tandas maestras pueden ser seguidamente añadidas a las combinaciones de polímeros en una cantidad determinada para proporcionar las concentraciones de aditivos deseadas en los productos finales. En algunas realizaciones, la tanda maestra contiene un agente de deslizamiento, un agente anti-bloqueante, un plastificante, un antioxidante, un estabilizador UV, un colorante o pigmento, un material de carga, un picante, un agente antiempañamiento, un adyuvante de flujo, un agente acoplante, un agente reticulante, un agente nucleante, un tensioactivo, un disolvente, un material ignífugo, u agente antiestático o una combinación de los mismos. En otra realización, la tanda maestra contiene un agente de deslizamiento, un agente antibloqueante o una combinación de los mismos. En otra realización, la tanda maestra contiene un agente de deslizamiento.

Aplicaciones de las combinaciones de polímeros

Las combinaciones de polímeros descritas en la presente memoria descriptiva pueden ser usadas para fabricar artículos duraderos para los mercados automovilístico, de la construcción, médico, de alimentos y bebidas, eléctrico, aparatos, de máquinas de negocios y de consumidores. En algunas realizaciones, las combinaciones de polímeros son usadas para fabricar partes o artículos duraderos flexible seleccionados entre juguetes, fijaciones, mangos de tacto suave, tiras de frotación de parachoques, suelos, alfombrillas para coches, ruedas, correas, mobiliario y pedales, etiquetas, sellos, juntas como juntas estáticas y dinámicas, puertas de automóviles, placas de paragolpes, componentes de rejillas, paneles oscilantes, manguitos, forros, suministros de oficina, sellos, envolturas, diafragmas, tubos, tapaderas, tapones, pistones de inyección, sistemas de suministro, aperos de cocina, zapatos, bolsas de zapatos y suelas de zapatos. En otras realizaciones, las combinaciones de polímeros pueden ser usadas para fabricar partes o artículos duraderos que requieren una elevada resistencia a la tracción y una deformación permanente por compresión bajo. En realizaciones adicionales, las combinaciones de polímeros pueden ser usadas para fabricar partes o artículos duraderos que requieren una temperatura de servicio superior y un módulo bajo.

Las combinaciones de polímeros pueden ser usadas para preparar estas partes o artículos duraderos mediante procedimientos de polímeros conocidos como extrusión (por ejemplo, extrusión de láminas y extrusión de perfiles); moldeo (por ejemplo, moldeo por inyección, moldeo rotatorio y moldeo por soplado); hilado de fibras y procedimientos de películas sopladas y extensión de películas. En general, la extrusión es un procedimiento mediante el cual un polímero es impulsado continuamente a lo largo de un husillo a través de zonas a temperatura y presión elevadas en las que es fundido y compactado y finalmente se hace pasar a través de una matriz. El extrusor puede ser un extrusor de husillo único, un extrusor de husillos múltiples, un extrusor de discos o un extrusor de pistón. La matriz puede ser una matriz de película, una matriz de películas sopladas, una matriz de láminas, una matriz de conductos, una matriz de tubos o una matriz de extrusión de perfiles. La extrusión de polímeros ha sido descrita por C. Rauwendaal, “*Polymer Extrusion*”, Hanser Publishers, New York, NY (1986); y M.J. Stevens, “*Extruder Principals and Operation*”, Ellsevier Applied Science Publishers, New York, NY (1985).

El moldeo por inyección es también ampliamente usado para fabricar una diversidad de partes de plástico para diversas aplicaciones. En general, el moldeo por inyección es un procedimiento mediante el cual un polímero es fundido e inyectado a presión elevada en un molde, que es la parte inversa de la forma deseada, para formar partes de la forma y el tamaño deseados. El molde puede estar hecho de un metal, como acero y aluminio. El moldeo por inyección de polímeros ha sido descrito por Beaumont *et al.*, “*Successful Injection Molding: Process, Design and Simulation*”, Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio (2002).

ES 2 369 161 T3

El moldeo es generalmente un procedimiento mediante el cual un polímero es fundido y conducido a un molde, que es la parte inversa de la forma deseada, para formar partes de la forma y tamaño deseados. El moldeo puede ser sin aplicación de presión o asistido mediante presión. El moldeo de polímeros está escrito por Hans-Georg Elias "An Introduction to Plastics", Wiley-VCH, Weinhei, Alemania, páginas 161-165 (2003).

5 El moldeo rotatorio es un procedimiento generalmente usado para producir productos de plástico huecos. Mediante el uso de operaciones adicionales posteriores al moldeo, pueden ser producidos componente complejos de forma tan eficaz como otras técnicas de moldeo y extrusión. El moldeo rotatorio difiere de otros métodos de tratamiento en cuanto a que las fases de calentamiento, fusión, conformación y enfriamiento se producen todas después de que el polímero es
10 colocado en el molde, por lo tanto, no es aplicada ninguna presión externa durante la formación. El moldeo rotatorio de polímeros ha sido descrito por Glenn Beall, "Rotational Molding: Design, Materials & Processing". Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio (1998).

15 El moldeo por soplado puede ser usado para preparar recipientes de plásticos huecos. El procedimiento incluye colocar un polímero ablandado en el centro de un molde, inflar el polímero contra las paredes del molde con una espiga de soplado y solidificando el producto por enfriamiento. Hay tres tipos generales de moldeo por soplado: moldeo por soplado de extrusión, moldeo por soplado de inyección y moldeo de soplado por estiramiento. El moldeo de soplado por inyección puede ser usado para tratar polímeros que no pueden ser extruidos. El moldeo de soplado de estiramiento puede ser usado para polímeros cristalinos y cristalizables difíciles de ser soplados como polipropileno.
20 El moldeo por soplado de polímeros ha sido descrito por Norman C. Lee. "Understanding Blow Molding", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio (2000).

Los siguientes ejemplos se presentan para ilustrar realizaciones de la invención. Todos los valores numéricos son aproximados. Cuando se proporcionan intervalos numéricos, debe entenderse que las realizaciones fuera de los
25 intervalos establecidos pueden caer todavía dentro del alcance de la invención. Los detalles específicos descritos en cada ejemplo no deben ser concebidos como características necesarias de la invención.

Ejemplos

Métodos de ensayo

En los ejemplos que siguen, se emplearon las siguientes técnicas analíticas:

Método GPC para las muestras I-4 y A-C

35 Se usa un robot de manejo de líquidos automatizado equipado con una aguja calentada ajustada a 160°C para añadir suficiente 1,2,4-triclorobenceno estabilizado con 300 ppm de Ionol a cada muestra de polímero seca para proporcionar una concentración final de 30 mg/ml. Se coloca una pequeña varilla de vidrio en cada tubo y las muestras se calientan a 160°C durante 2 horas en un agitador orbital calentado que rota a 250 rpm. La solución de polímero concentrada es seguidamente eluida hasta 1 mg/ml usando el robot de manejo de líquidos automatizado y la aguja calentada ajustada a 160°C. Se usa un sistema Symyx Rapid GPC para determinar los datos de pesos moleculares para cada muestra. Se usa una bomba Gilson 350 a un caudal de 2,0 ml/minuto para bombear 1,2-diclorobenceno purgado con helio estabilizado
45 con 300 ppm de Ionol como la fase móvil a través de tres columnas Plgel de 10 micrómetros (μm) 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 160°C y el caudal de nitrógeno ajustado a 1,8 CLM a una presión de 400-600 kPa de N_2 . Las muestras de polímeros se calientan a 160°C y cada muestra fue inyectada en un bucle de 250 μl usando el robot de manejo de líquidos y una aguja calentada. Se usaron análisis en serie de las muestras de polímeros
50 usando dos bucles conectados y superponiendo las inyecciones. Los datos de las muestras se recogen y se analizan usando un software Symyx Epoch[®]. Los picos son manualmente integrados y se expresa la información de los pesos moleculares in corregir contra una curva de calibración patrón de poliestireno.

Método estándar CRYSTAF

55 Las distribuciones de las ramificaciones se determinaron mediante de fraccionamiento de análisis de cristalización (CRYSTAF) usando una unidad CRYSTAF 200 disponible en el comercio en la empresa PolymerChar, Valencia, España. Las muestras se disolvieron en 1,2,4-triclorobenceno a 160°C (0,66 mg/ml) durante 1 h y se estabilizaron a 95°C durante 45 minutos. Las temperaturas de las tomas de muestras variaron en el intervalo de 95 a 30°C a una velocidad de enfriamiento de 0,2°C/minuto. Se usa un detector infrarrojos para medir las concentraciones de las soluciones de polímeros. La concentración soluble acumulativa se mide a medida que el polímero cristaliza mientras disminuía la temperatura. El derivado analítico del perfil acumulativo refleja la distribución de la ramificación de cadenas cortas del polímero.
60

La temperatura pico de CRYSTAR y el área se identifican mediante el módulo de análisis de picos incluido en el software CRYSTAF (versión 2001.b, PolymerChar, Valencia, España). La rutina de encuentro de picos CRYSTAF identifica una temperatura pico como un máximo en la curva dW/dT y el área entre las inflexiones positivas más

ES 2 369 161 T3

grandes en cualquier lado del pico identificado en la curva derivada. Para calcular la curva CRYSTAF, los parámetros de tratamiento preferidos están en un límite de temperatura de 70°C y con parámetros amortiguadores por encima del límite de temperatura de 0,1 y por debajo del límite de temperatura de 0,3.

5

Método estándar de DSC (excluidas las muestras 1-4 y A-C)

Los resultados de calorimetría de exploración diferencial se determinan usando un modelo PAI Q1000DSC equipado con un accesorio de enfriamiento RCS y una toma automática de muestras. Se usa un flujo de gas de purga de nitrógeno de 50 ml/minuto. La muestra es comprimida en una película delgada y fundida en la prensa a aproximadamente 165°C y seguidamente es enfriada con aire a temperatura ambiente (25°C). Seguidamente se cortan 3-10 mg de material en forma de un disco de 6 mm de diámetro, se pesa con exactitud y se coloca en una bandeja ligera de aluminio (aproximadamente 50 mg) y seguidamente se desmenuza. El comportamiento térmico de la muestra se investiga con el siguiente perfil de temperaturas. La muestra se calienta rápidamente a 180°C y se mantiene en condiciones isotérmicas durante 3 minutos con el fin de suprimir cualquier historial térmico previo. La muestra seguidamente se enfría a -40°C a una velocidad de enfriamiento de 10°C/minuto y se mantiene a -40°C durante 3 minutos. La muestra se calienta seguidamente hasta 150°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/minuto. Se registran las curvas de enfriamiento y segundo calentamiento.

El pico de fusión de DSC se mide como el valor máximo en la velocidad de flujo de calor (W/g) con respecto a la línea de base lineal trazada entre -30°C y el final de la fusión. El calor de fusión se mide como el área bajo la curva de fusión entre -30°C y el final de la fusión usando una línea de base lineal.

Método de GPC (excluidas las muestras 1-4 y A-C)

El sistema cromatográfico de permeación sobre gel consiste en un instrumento Polymer Laboratories Model PL-201 o uno Polymer Laboratories Model PL-220. La columna y los compartimentos del transportador continuo se hicieron funcionar a 140°C. Se usan tres columnas Mixed-B de 10 micrómetros de Polymer Laboratories. El disolvente es 1,2,4-triclorobenceno. Las muestras se preparan a 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 de 100 microlitros y el caudal es de 1,0 ml/minuto.

La calibración del ajuste de la columna de GPC se realiza con 21 patrones de poliestireno de distribuciones estrechas de pesos moleculares con pesos moleculares que varían en el intervalo de 580 a 8.400.000 dispuestos en 6 mezclas de "cóctel" con al menos una década de separación entre pesos moleculares independientes. Los patrones se adquieren de la entidad Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido). Los patrones de poliestireno se preparan a 0,025 gramos en 50 mililitros de disolvente para pesos moleculares iguales o mayores a 1.000.000, y 0,05 gramos en 50 mililitros de disolvente para pesos moleculares menores que 1.000.000. Los patrones de poliestireno se disuelven a 80°C con agitación suave durante 30 minutos. Las mezclas estrechas de patrones se realizan en primer lugar con el fin de disminuir el componente de peso molecular más elevado, para minimizar la degradación. Los pesos moleculares picos de los patrones de poliestireno se convierten en pesos moleculares de polietileno usando la siguiente ecuación (como se describe por Williams y Ward, *J. Polym. Sci. Polym. Let.*, 6, 621 (1968)): $M_{\text{polietileno}} = 0,431(M_{\text{poliestireno}})$.

Los cálculos de los pesos moleculares equivalentes de polietileno se realizan usando un software Viscotek TriSEC versión 3.0.

Deformación permanente por compresión

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

Densidad

Las muestras para la medición de la densidad se preparan según la norma ASTM de 1928. Las mediciones se hacen en una hora de compresión de la muestra usando la norma ASTM de 792, método B.

Módulo de flexión/módulo secante/almacenamiento

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

ES 2 369 161 T3

Propiedades ópticas

5 Películas de 0,4 mm de grosor son moldeadas por compresión usando una prensa caliente (modelo (Caryer nº 4095-4PR1001R). Los gránulos se colocan entre láminas de politetrafluoroetileno, se calientan a 190°C a 380 kPa durante 3 minutos y seguidamente mediante 1,3 mPa durante 3 minutos y seguidamente a 2,6 mPa durante 3 minutos. La película seguidamente se enfría en la prensa con agua fría corriente a 1,3 mPa durante 1 minuto. Las películas moldeadas por compresión se usan para mediciones ópticas, comportamiento de tracción, recuperación y relajación de la tensión.

10 La claridad se mide usando un dispositivo BYK Gardner Haze-gard como se especifica en la norma ASTM D 1746.

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

La turbidez interna se mide usando un dispositivo BYK Gardner Haze-gard basado en el procedimiento A de la norma ASTM D 1003. Se aplica aceite mineral a la superficie de la película para suprimir rayaduras superficiales.

20 Propiedades mecánicas-tracción, histéresis y desgarramiento

El comportamiento de tensión-deformación en una tensión uniaxial se mide usando muestras de microtracción según la norma ASTM de 1708. Las muestras se estiran con un dispositivo Instron a 500 por ciento M_n^{-1} a 21°C. La resistencia a la tracción y el alargamiento a la rotura se expresan a partir de una media de 5 muestras.

25 La histéresis al 100 por ciento y 300 por ciento se determina cargando cíclicamente tensiones de 100 por ciento y 300 por ciento usando muestras de microtracción según la norma ASTM de 1708 con un instrumento Instron®. La muestra es cargada y descargada a 267 por ciento min^{-1} durante 3 ciclos a 21°C. Los experimentos cíclicos a 300 por ciento y 80°C se realizaron usando una cámara medioambiental. En el experimento a 80°C, la muestra se deja equilibrar durante 45 minutos a la temperatura del ensayo antes de ensayar. En el experimento cíclico de tensión a 300 por ciento, 21°C, se registra la tensión de retracción a una tensión de 150 por ciento a partir del primer ciclo de descarga. El tanto por ciento de recuperación para todos los experimentos se calcula a partir del ciclo de descarga usando la deformación a la que la carga volvió a la línea de base. El porcentaje de recuperación se define como:

35

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

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

45 La relajación de la tensión se mide a 50 por ciento de deformación y 37°C durante 12 horas usando un instrumento Instron® equipado con una cámara medioambiental. La geometría de calibración era de 76 mm x 25 mm x 0,4 mm. Después de equilibrar a 37°C durante 45 minutos en la cámara medioambiental, la muestra se estiró hasta 50 por ciento de deformación a 333 por ciento min^{-1} . La tensión se registró como una función del tiempo durante 12 horas. El porcentaje de relajación de la tensión después de 12 horas se calculó usando la fórmula:

50

$$\% \text{ Relajación deformación} = \frac{L_0 - L_{12}}{L_0} \times 100$$

55 en la que L_0 es la carga a 50 por ciento de deformación y tiempo 0 y L_{12} es la carga a 50 por ciento de deformación después de 12 horas.

60 Se llevaron a cabo experimentos de desgarramiento por entalladura de tracción sobre muestras que tienen una densidad de 0,88 g/cm^3 usando un instrumentos Instron®. La geometría consiste en una sección de calibración de 76 mm x 13 mm x 0,4 mm con un corte de entalladura de 2 mm en la muestra en la mitad de la longitud de la muestra. La muestra se estira a 508 mm min^{-1} a 21°C hasta que se rompe. La energía de desgarramiento se calcula como el área bajo la curva de tensión-alargamiento hasta la deformación en la carga máxima. Se describió una media de al menos 3 muestras.

65

ES 2 369 161 T3

TMA

El análisis térmico-mecánico (temperatura de penetración) se realiza sobre discos moldeados por compresión de 30 mm de diámetro x 3,3 mm de grosor, formados a 180°C y una presión de moldeo de 10 mPa durante 5 minutos y seguidamente inactivados con aire. El instrumento usado es un TMA 7, marca disponible en la empresa 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 muestra con una fuerza de 1 N. La temperatura se eleva a 5°C/min desde 25°C. La distancia de penetración de la sonda se mide como una función de la temperatura. El experimento termina cuando la sonda ha penetrado 1 mm en la muestra.

DMA

El análisis dinámico-mecánico (DMA) se mide sobre discos moldeados por compresión en una prensa caliente a 180°C a 10 mPa de presión durante 5 minutos y seguidamente enfriados con agua en la prensa a 90°C/min. El ensayo se realiza usando un reómetro de deformación controlada ARES (T A Instruments) equipado con fijaciones elevadas duales para ensayar la torsión.

Una placa de 1,5 mm es comprimida y cortada en una barra de 32 x 12 mm de dimensiones. La muestra es fijada a ambos extremos entre fijaciones separadas por 10 mm (separación de agarre ΔL) y se somete a etapas de temperaturas sucesivas desde -100°C hasta 200°C (5°C por etapa). A cada temperatura se mide el módulo de torsión G' a una frecuencia angular de 10 rad/s, siendo mantenida la amplitud de la deformación entre 0,1 por ciento y 4 por ciento para asegurar que la torsión es suficiente y que la medición permanece en el régimen lineal.

Se mantiene una fuerza estática inicial de 10 g (modo de auto-tensión) para evitar una holgura en la muestra cuando se produce una expansión térmica. Como consecuencia, la separación de agarre ΔL aumenta con la temperatura, particularmente por encima del punto de función o ablandamiento de la muestra polímera. El ensayo se detiene a la temperatura máxima o cuando el agarre entre las fijaciones alcanza 65 mm.

Índice de fusión

El índice de fusión o I_2 , se mide según la norma ASTM de 1238, estado 190°C/2,16 kg. El índice de fusión, o I_{10} se mide también de acuerdo con la norma ASTM de 1238, estado 190°C/10 Kg.

ATREF

El análisis de fraccionamiento de elusión con elevación de la temperatura analítica (ATREF) se realiza según el método descrito en el documento USP 4.798.081 y por Wilde, L.; Ryle, T.R.; Knobloch, D.C.; Peat, I.R.; "Determination of Branching Distributions in Polyethylene and Ethylene Copolymers", J. Polym. Sci., 20, 441-455 (1982). La composición que va a ser analizada se disuelve en triclorobenceno y se deja cristalizar en una columna que contiene un soporte inerte (barra 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 infrarrojo. Seguidamente se genera una curva de cromatograma de ATREF eluyendo la muestra de polímero cristalizado de la columna aumentando lentamente la temperatura del disolvente de elusión (triclorobenceno) desde 20 hasta 120°C a una velocidad de 1,5°C/min.

Análisis ^{13}C RMN

Las muestras se preparan añadiendo aproximadamente 3 g de una mezcla 50/50 de tetracloroetano- d_2 /ortodichlorobenceno a 0,4 g de muestra en un tubo de RMN de 10 mm. Las muestras se disuelven y se homogeneizan calentando el tubo y su contenido hasta 150°C. Los datos se recogen usando un espectrómetro JEOL ECLIPSE® de 400 MHz o un espectrómetro Varian Unity PLUS® de 400 MHz a una frecuencia de resonancia de ^{13}C de 100,5 MHz. Los datos se adquieren usando 4.000 transitorios por archivo de datos con un retraso de repetición de impulsos de 6 segundos. Para conseguir un ruido mínimo para señal para un análisis cuantitativo, se añaden conjuntamente múltiples archivos de datos. La anchura espectral es de 25.000 Hz con un tamaño de archivo mínimo de puntos de datos de 32 K. Las muestras se analizan a 130°C en una sonda de banda ancha de 10 mm. La incorporación de comonomero se determina usando el método de triadas de Randall (Randall, J.C.; JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys., C29, 201-317 (1989)).

Fraccionamiento de polímeros mediante TREF

El fraccionamiento TREF a larga escala se lleva a cabo disolviendo 15-20 g de polímero en 2 litros de 1,2,4-triclorobenceno (TCB) agitando durante 4 horas a 160°C. La solución de polímero se hace pasar por nitrógeno a 100 kPa en una columna de acero de 7,6 cm x 12 cm rellena con una mezcla 60:40 (w/w) de gránulos de vidrio de calidad técnica esféricos (600-425 μm) (disponible en la empresa Potters Industries, HC 30 Box 20, Brownwood, TX, 76801)

ES 2 369 161 T3

y acero inoxidable, barras de alambre de corte de diámetro de 0,7 mm (disponibles en la empresa Pellets, Inc. 63 Industrial Drive, North Tonawanda, NY. 14120). La columna se sumerge en un encamisado de aceite térmicamente controlado, inicialmente ajustado a 160°C. La columna se enfría primero balísticamente a 125°C, seguidamente se enfría lentamente hasta 20°C a 0,04°C por minuto y se mantiene durante 1 hora. Se introduce PCB de nueva aportación a aproximadamente 65 ml/minuto mientras la temperatura se aumenta a 0,167°C por minuto.

Se recogen partes de aproximadamente 2000 ml de eluyente de la columna de TREF preparativa se recoge en un colector de 16 fracciones calentadas en la estación. El polímero se concentra en cada fracción usando un evaporador rotatorio hasta que permanecen 50 a 100 ml de la solución de polímero. Las soluciones concentradas se dejan en reposo durante una noche antes de añadir metanol en exceso, filtrar y aclarar (aproximadamente 300-500 ml de metanol que incluye el aclarado final). La etapa de filtración se realiza en una estación de filtración asistida por vacío en posición 3 usando papel de filtro revestido con politetrafluoroetileno de 5,0 μM (disponible en la empresa Osmonics Inc., Cat n° Z50WP04750). Las fracciones filtradas se secan durante una noche en una estufa a vacío a 60°C y se pesan en una balanza analítica antes un ensayo adicional.

Resistencia en estado fundido

La resistencia en estado fundido (MS) se mide usando un reómetro de capilaridad equipado con una matriz 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 hace correr el pistón a una velocidad de 2,54 cm/minuto. La temperatura de ensayo estándar es de 190°C. La muestra se estira de forma uniaxial hasta un conjunto de rodillos de contacto acelerantes colocados 100 mm por debajo de la matriz con una aceleración de 2,4 mm/s². La fuerza de tracción necesaria es registrada como una función de la velocidad de recogida de los rodillos de contacto. La fuerza de tracción máxima alcanzada durante el ensayo se define como la resistencia en estado fundido. En el caso de una materia fundida polímera que exhibe resonancia por estiramiento, la fuerza de tracción antes del comienzo de la resonancia por estiramiento se tomó como resistencia en estado fundido. La resistencia en estado fundido se registra en centiNewtons ("eN").

Catalizadores

La expresión "durante una noche", si se usa, se refiere a un período de tiempo de aproximadamente 16-18 horas, la expresión "temperatura ambiente" se refiere a una temperatura de 20-25°C y la expresión "alcanos mixtos" se refiere a una mezcla obtenida en el comercio de hidrocarburos alifáticos C6-9 disponible bajo la denominación comercial Isopar E® de la empresa ExxonMobil Chemical Company. En el caso de que el nombre de un compuesto en la presente memoria descriptiva no se corresponda con su representación estructural, tendrá preferencia la representación estructural. La síntesis de todos los complejos metálicos y la preparación de todos los experimentos de selección se llevaron a cabo en una atmósfera de nitrógeno seco usando técnicas de manipulación en compartimentos secos. Todos los disolventes usados fueron de calidad de FPLC y se secaron antes de su uso.

MMAO se refiere a metilalumoxano modificado, un metilalumoxano modificado con triisobutilaluminio disponible en el comercio en la empresa Akzo-Noble Corporation.

La preparación del catalizador (B1) se realiza como sigue.

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 solución se vuelve rápidamente amarilla clara. Después de agitar a temperatura ambiente durante 3 horas, los componentes volátiles se separan bajo vacío para producir un sólido cristalino amarillo brillante (97 por ciento de rendimiento).

b) Preparación de 1,2-bis(3,5-di-t-butilfenileno)(1-(N-(1-metiletil)imino)metil)(2-oxoil)-circonio-dibencilo

Una solución de (1-metiletil)(2-hidroxi-3,5-di(t-butil)fenil)imina (605 mg, 2,2 mmol) en 5 ml de tolueno se añade lentamente a una solución de Zr(CH₂Ph)₄ (500 mg, 1,1 mmol) en 50 ml de tolueno. La solución amarilla oscura resultante se agita durante 30 minutos. El disolvente se separa bajo presión reducida para obtener el producto deseado en forma de un sólido rojizo-marrón.

La preparación de catalizador (B2) se realiza como sigue.

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 (0,00 g, 42,67 mmol). La mezcla de reacción se agita durante tres horas y seguidamente 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 seguidamente se seca bajo presión reducida. El rendimiento es de 11,17 g de un sólido amarillo. El espectro ¹H RMN es congruente con el producto deseado en forma de una mezcla de isómeros.

ES 2 369 161 T3

b) Preparación de bis-(1-(2-metilciclohexil)etil)(2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil)iminio)-circonio-dibencilo

Una solución 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 lentamente a una solución de $Zr(CH_2Ph)_4$ (5,28 g, 11,6 mmol) en 600 ml de tolueno. La solución amarilla oscura resultante se agita durante 1 hora a 25°C. La solución se diluye adicionalmente con 680 ml de tolueno para proporcionar una solución que tiene una concentración 0,00783 M.

Cocatalizador 1. Una mezcla de sales de metil-di(alquil C_{14-18})amonio de tetrakis (pentafluorofenil)borato (en lo sucesivo borato de amonio) preparada mediante reacción de una trialkilamina de cadena larga (Armeen® M2HT, disponible en la empresa Akzo-Nobel, Inc.), HCl y $Li[B(C_6F_5)_4]$, sustancialmente como se describe en el documento USP 5.919.9883, Ej. 2.

Cocatalizador 2. Sal mixta de alquil C_{14-18} -dimetilamonio de bis(tris(pentafluorofenil)-aluminio)-2-undecilimidazolídico, preparada según el documento USP 6.395.671, Ej. 16.

Agentes de activación. Los agentes de activación empleados incluyen dietil-zinc (DEZ, SA1), di-(i-butil)zinc (SA2), di(n-exil)zinc (SA3), trietilaluminio (TEA, SA4), trioctilaluminio (SA5), metil-galio (SA6), bis(dimetil)t-butilsiloxano de i-butilaluminio (SA7), bis(di(trimetilsilil)amida de i-butilaluminio (SA8), di(piridino-2-metóxido) de n-octilaluminio (SA9), bis(n-octadecil)-i-butilaluminio (SA10) bis(di(n-pentil)amida de i-butilaluminio (SA11), bis(2,6-di-t-butilfenóxido) de n-octilaluminio (SA12), di(etil(1-naftil)amida) de octilaluminio (SA13), bis(t-butildimetilsilóxido) de etilaluminio (SA14), di(bis(trimetilsilil)amida de etilaluminio(SA15), bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanamida) de etilaluminio (SA16), bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanamida) de n-octilaluminio (SA17), bis(dimetil(t-butil)silóxido de n-octilaluminio (SA18), (2,6-difenilfenóxido) de etilzinc (SA19) y (t-butóxido) de etilzinc (SA20).

Ejemplos 1-4 (comparativos), comparativos A-C

Condiciones generales de polimerización paralela de producción elevada

Las polimerizaciones se realizaron usando un reactor de polimerización paralela de producción elevada (PPR) disponible en la empresa Symyx technologies, Inc. que se hicieron funcionar sustancialmente según los documentos USP 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 1,4 mPa con etileno a demanda usando 1,2 equivalentes de cocatalizador 1 basado en el catalizador total usado (1,1 equivalentes cuando está presente MMAO). Se realizaron una serie de polimerizaciones en un reactor de presiones paralelas (PPR) que contenía 48 celdas individuales del reactor en una hilera de 6 x 8 que está provisto con un tubo de vidrio previamente pesado. El volumen de trabajo en cada celda del reactor es de 6.000 μ l. Cada celda tiene control de temperatura y presión con agitación proporcionada por paletas agitadoras individuales. El gas de monómero y el gas de inactivación se bombeados directamente en la unidad PPR y controlados mediante válvulas automáticas. Los reactivos líquidos son robóticamente añadidos a cada celda del reactor mediante jeringuillas y el disolvente del depósito es de alcanos mixtos. El orden de adición es de disolvente de alcanos mixtos (4 ml), etileno, comonómero de 1-octeno (1 ml), cocatalizador 1 o mezcla de cocatalizador 1/MMAO, agente de activación y catalizador o mezcla de catalizadores. Cuando se usa una mezcla de cocatalizador 1 y MMAO o una mezcla de 2 catalizadores, los reactivos son previamente mezclados en un pequeño vial inmediatamente antes de la adición al reactor. Cuando se omite un reactivo en un experimento, el orden de adición anterior es mantenido en lo demás. Las polimerizaciones se realizan durante aproximadamente 1-2 minutos, hasta que se alcanzan los consumos de etileno predeterminados. Después de inactivar con CO, los reactores se enfrían y se vacían los tubos de vidrio. Los tubos se transfieren a una unidad de secado de centrifugación/vacío y se secan durante 12 horas a 60°C. Los tubos que contienen polímero seco se pesan y la diferencia entre este peso y el peso de tara proporciona el rendimiento neto de polímero. Los resultados se recogen en la Tabla 1. En la Tabla 1 y en cualquier otro lugar en la presente memoria descriptiva, los compuestos comparativos están indicados mediante un asterisco (*).

Los ejemplos 1-4 demuestran la síntesis de copolímeros de bloques lineales mediante la presente invención, como se pone de manifiesto mediante la formación de una MWD muy estrecha, esencialmente un copolímero monomodal cuando está presente DEZ y un producto bimodal, de distribución amplia de pesos moleculares (una mezcla de polímeros producidos separadamente) en ausencia de DEZ. Debido al hecho de que el catalizador (A1) se conoce que incorpora más octeno que el catalizador (B1), los diferentes bloques o segmentos de los copolímeros resultantes de la invención son distinguibles basados en la ramificación o densidad.

ES 2 369 161 T3

TABLA 1

Ej.	Cat. (A1) (μmol)	Cat. (B1) (μmol)	Cocat. (μmol)	MMAO (μmol)	agente de act. (μmol)	Rend. (g)	Mn	Mp/Mn	hexilos ¹
A*	0,06	-	0,066	0,3	-	0,1363	300502	3,32	-
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 cadenas de C₆ o más por 1000 átomos de carbono

² Distribución bimodal de pesos moleculares

Se puede observar que los polímeros producidos según la invención tienen una polidispersidad (M_p/M_n) relativamente estrecha y un mayor contenido de copolímero de bloques (trímero, tetrámero o más) que los polímeros preparados en ausencia del agente de activación.

Otros datos característicos para los polímeros de la Tabla 1 se determinan mediante 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 muestra un punto de fusión de 115,7°C con un calor de fusión de 158,1 J/g. La correspondiente curva CRYSTAF muestra el pico más alto a 34,5°C con un área del pico de 52,9 por ciento. La diferencia entre la T_m de DSC y la T_{CRYSTAF} es de 81,2°C.

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

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

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

La curva de DSC para el ejemplo comparativo A* muestra un punto de fusión (T_m) de 90,0°C con un calor de fusión de 86,7 J/g. La correspondiente curva CRYSTAF muestra el pico más alto a 48,5°C con un área del pico de 29,4 por ciento. Estos dos valores son congruentes con una resina que tiene una densidad baja. La diferencia entre la T_m de DSC y la T_{CRYSTAF} es de 41,8°C.

La curva de DSC para el ejemplo comparativo B* muestra un punto de fusión (T_m) de 129,8°C con un calor de fusión de 237,0 J/g. La correspondiente curva CRYSTAF muestra el pico más alto a 82,4°C con un área del pico de 83,7 por ciento. Estos dos valores son congruentes con una resina que tiene una densidad elevada. La diferencia entre la T_m de DSC y la T_{CRYSTAF} es de 47,4°C.

La DSC para el ejemplo comparativo C* muestra un punto de fusión (T_m) de 125,3°C con un calor de fusión de 143 J/g. La correspondiente curva CRYSTAF muestra el pico más alto a 81,8°C con un área del pico de 34,7 por ciento, así como un pico cristalino inferior a 52,4°C. La separación entre los dos picos es congruente con la presencia de un polímero altamente cristalino y cristalino bajo. Las diferencias entre la T_m de DSC y la T_{CRYSTAF} es de 43,5°C.

ES 2 369 161 T3

Ejemplo 5-19 (comparativo). Ejemplos comparativos D*-F*, polimerización en solución continua, catalizador A1/B1 + DEZ

5 Se llevan a cabo polimerizaciones en solución continua en un reactor de autoclave controlado por ordenador equi-
pado con un agitador interno. Se suministran disolvente alcanos mixtos purificados (ISOPAR®E disponible en la
empresa ExxonMobil Chemical Company), etileno a 1,22 kg/h, 1-octeno e hidrógeno (cuando se use) a un reactor de
3,8 l equipado con un encamisado para control de la temperatura y un termopar interno. La alimentación de disolvente
al reactor se mide mediante un controlador de masa-flujo. Una bomba de diagrama de velocidad variable controla el
10 caudal de disolvente y la presión del reactor. A la descarga de la bomba, se toma una corriente lateral para propor-
cionar flujos rápidos para las líneas de inyección de catalizador y cocatalizador 1 y el agitador del reactor. Estos flujos se
miden por medio de medidores de flujo másico de micro-movimiento y son controlados mediante válvulas de control
o mediante el ajuste manual de válvulas de agujas. El disolvente restante se combina con 1-octeno, etileno e hidrógeno
(cuando se usa) y se alimenta al reactor. Se usa un controlador de flujo másico para suministrar hidrógeno al reactor
en la medida necesaria. La temperatura de la solución de disolvente/monómero se controla mediante el uso de un
15 intercambiador de calor antes de entrar en el reactor. Esta corriente entra en la parte inferior del reactor. Las soluciones
de componentes catalíticos se miden usando bombas y medidores de flujo másico y se combinan con el disolvente
rápido de catalizador y se introducen en la parte inferior del reactor. El reactor se hace funcionar lleno de líquido a
3,45 mPa con agitación vigorosa. El producto se retira a través de conductos de salida en la parte superior del reactor.
Todos los conductos de salida del reactor están recubiertos y aislados con vapor de agua. La polimerización se detiene
20 mediante la adición de una pequeña cantidad de agua en el conducto de salida junto con cualesquiera estabilizadores u
otros aditivos y haciendo pasar la mezcla a través de un mezclador estático. La corriente de producto es seguidamente
calentada haciéndola pasar a través de un intercambiador de calor antes de la desvolatilización. El producto polímero
es recuperado mediante extrusión usando un extrusor desvolatilizador y un granulador enfriado con agua. Los detalles
y resultados del procedimiento se recogen en la Tabla 2. Las propiedades del polímero seleccionado se proporcionan
25 en la tabla 3.

30 (Tabla pasa a página siguiente)

35

40

45

50

55

60

65

Tabla 2. Detalles del procedimiento para la preparación de polímeros ilustrativos

Ej.	C ₈ H ₁₆ kg/h	Disolv. kg/h	H ₂ sccm ¹	T °C	Cat Al ² ppm	Cat. A1 Flujo kg/h	B2 Flujo kg/h	DEZ Conc. %	DEZ Flujo kg/h	Conc. Cocat. ppm	Cocat. Flujo kg/h	[C ₂ H ₄]/ [DEZ] ⁴	Poli. Valor. ⁵ kg/h	Conv. % ⁶	Sólidos %	Ef. ⁷
D*	1,63	12,7	29,90	120	142,2	0,14	--	0,19	0,32	820	0,17	536	1,81	88,8	11,2	95,2
E*	"	9,5	5,00	"	--	--	0,10	0,19	"	1743	0,40	485	1,47	89,9	11,3	126,8
F*	"	11,3	251,6	"	71,7	0,06	0,06	--	--	"	0,11	-	1,55	88,5	10,3	257,7
5	"	"	-	"	"	0,14	0,13	0,18	0,43	"	0,26	419	1,64	89,6	11,1	118,3
6	"	"	4,92	"	"	0,10	0,08	0,17	0,32	"	0,18	570	1,65	89,3	11,1	172,7
7	"	"	21,70	"	"	0,07	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	0,14	0,34	0,19	1743	0,08	415	1,67	90,31	11,1	131,1
11	"	"	"	120	71,1	0,16	0,17	0,80	0,15	1743	0,10	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	1,69	89,64	11,2	161,9
14	"	"	"	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	11,3	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	331	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

* Ejemplo comparativo, no es un ejemplo de la invención

¹ patrón cm³/min² [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amino)(2-isopropilfenil)(α-naftalen-2-dil)(6-piridin-2-dil)metano]]hafnio-dimetilo³ bis-(1-(2-metilciclohexil)etil)(2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil)imino)circonio-dibencilo⁴ relación en moles en el reactor⁵ velocidad de producción de polímero⁶ porcentaje de conversión de etileno en el reactor⁷ eficacia, kg polímero/g M en que g M = g Hf + g Zr

Tabla 3. Propiedades de polímeros ilustrativos

Ej.	Densidad (g/cm ³)	l ₂	l ₁₀	l ₁₀ /l ₂	Mp (g/mol)	Mn (g/mol)	Mp/Mn	Calor de fusión (J/g)	T _m (°C)	T _c (°C)	T _{CRYSTAF}	T _m -T _{CRYSTAF}	CRYSTAF Área del pico (%)
D*	0,8627	1,5	10,0	6,5	110.000	55.800	2,0	32	37	45	30	7	99
E*	0,9378	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	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	2,2	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	139.600	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	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 la invención

ES 2 369 161 T3

Los polímeros resultantes se ensayan mediante DSC y ATREF como en los ejemplos anteriores. Los resultados son como sigue:

5 La curva de DSC para el polímero del ejemplo 5 muestra un pico con un punto de fusión (T_m) de 119,6°C con un calor de fusión de 60,0 J/g. La curva CRYSTAF correspondiente muestra el pico más alto a 47,6°C con un área del pico de 59,5 por ciento. La cantidad delta entre la T_m de DSC y la $T_{CRYSTAF}$ es de 72,0°C.

10 La curva de DSC para el polímero del ejemplo 6 muestra un pico con un punto de fusión (T_m) de 115,2°C con un calor de fusión de 60,4 J/g. La curva CRYSTAF correspondiente muestra el pico más alto a 47,6°C con un área del pico de 62,7 por ciento. La cantidad delta entre la T_m de DSC y la $T_{CRYSTAF}$ es de 71,0°C.

15 La curva de DSC para el polímero del ejemplo 7 muestra un pico con un punto de fusión (T_m) de 12,3°C con un calor de fusión de 69,1 J/g. La correspondiente curva CRYSTAF muestra el pico más alto a 49,2°C con un área del pico de 29,4 por ciento. La cantidad delta entre la T_m de DSC y la $T_{CRYSTAF}$ es de 72,1°C.

La curva de DSC para el polímero del ejemplo 8 muestra un pico con un punto de fusión (T_m) de 123,5°C con un calor de fusión de 67,9 J/g. La correspondiente curva CRYSTAF muestra el pico más alto a 80,1°C con un área del pico de 12,7 por ciento. La cantidad delta entre la T_m de DSC y la $T_{CRYSTAF}$ es de 43,4°C.

20 La curva de DSC para el polímero del ejemplo 9 muestra un pico con un punto de fusión (T_m) de 124,6°C con un calor de fusión de 73,5 J/g. La correspondiente curva CRYSTAF muestra el pico más alto a 80,8°C con un área del pico de 16,0 por ciento. La cantidad delta entre la T_m de DSC y la $T_{CRYSTAF}$ es de 43,8°C.

25 La curva de DSC para el polímero del ejemplo 10 muestra un pico con un punto de fusión (T_m) de 115,6°C con un calor de fusión de 60,7 J/g. La curva CRYSTAF correspondiente muestra el pico más alto a 40,9°C con un área del pico de 52,4 por ciento. La cantidad delta entre la T_m de DSC y la $T_{CRYSTAF}$ es de 74,7°C.

30 La curva de DSC para el polímero del ejemplo 11 muestra un pico con un punto de fusión (T_m) de 113,6°C con un calor de fusión de 70,4 J/g. La curva correspondiente CRYSTAF muestra el pico más alto a 39,6°C con un área del pico de 25,2 por ciento. La cantidad delta entre la T_m de DSC y la $T_{CRYSTAF}$ es de 74,1°C.

35 La curva de DSC para el polímero del ejemplo 12 muestra un pico con un punto de fusión (T_m) de 113,2°C con un calor de fusión de 48,9 J/g. La curva correspondiente CRYSTAF no muestra ningún pico igual o por encima de a 30°C (por lo tanto, la $T_{CRYSTAF}$ para los fines de cálculos adicionales se ajusta a 30°C). La cantidad delta entre la T_m de DSC y la $T_{CRYSTAF}$ es de 83,2°C.

40 La curva de DSC para el polímero del ejemplo 13 muestra un pico con un punto de fusión (T_m) de 114,4°C con un calor de fusión de 49,4 J/g. La correspondiente curva CRYSTAF muestra el pico más al 33,8°C con un área del pico de 7,7 por ciento. La cantidad delta entre la T_m de DSC y la $T_{CRYSTAF}$ es de 84,4°C.

La DSC para el polímero del ejemplo 14 muestra un pico con un punto de fusión (T_m) de 120,8°C con un calor de fusión de 127,9 J/g. La correspondiente curva CRYSTAF muestra el pico más alto 72,9°C con un área del pico de 92,2 por ciento. La cantidad delta entre la T_m de DSC y la $T_{CRYSTAF}$ es de 47,9°C.

45 La curva de DSC para el polímero del ejemplo 15 muestra un pico con un punto de fusión (T_m) de 114,3°C con un calor de fusión de 36,2 J/g. La correspondiente curva CRYSTAF muestra el pico más al 32,3°C con un área del pico de 9,8 por ciento. La cantidad delta entre la T_m de DSC y la $T_{CRYSTAF}$ es de 82,0°C.

50 La curva de DSC para el polímero del ejemplo 16 muestra un pico con un punto de fusión (T_m) de 116,6°C con un calor de fusión de 44,9 J/g. La correspondiente curva CRYSTAF muestra el pico más alto 48,0°C con un área del pico de 65,0 por ciento. La cantidad delta entre la T_m de DSC y la $T_{CRYSTAF}$ es de 68,6°C.

55 La curva de DSC para el polímero del ejemplo 17 muestra un pico con un punto de fusión (T_m) de 116,0°C con un calor de fusión de 47,0 J/g. La correspondiente curva CRYSTAF muestra el pico más alto 43,1°C con un área del pico de 56,8 por ciento. La cantidad delta entre la T_m de DSC y la $T_{CRYSTAF}$ es de 72,9°C.

60 La curva de DSC para el polímero del ejemplo 18 muestra un pico con un punto de fusión (T_m) de 120,5°C con un calor de fusión de 141,8 J/g. La correspondiente curva CRYSTAF muestra el pico más alto 70,0°C con un área del pico de 94,0 por ciento. La cantidad delta entre la T_m de DSC y la $T_{CRYSTAF}$ es de 50,5°C.

La curva de DSC para el polímero del ejemplo 19 muestra un pico con un punto de fusión (T_m) de 124,8°C con un calor de fusión de 174,8 J/g. La correspondiente curva CRYSTAF muestra el pico más alto 79,9°C con un área del pico de 87,9 por ciento. La cantidad delta entre la T_m de DSC y la $T_{CRYSTAF}$ es de 45,0°C.

65 La curva de DSC para el polímero del ejemplo comparativo D* muestra un pico con un punto de fusión (T_m) de 37,3°C con un calor de fusión de 31,6 J/g. La correspondiente curva CRYSTAF no muestra ningún pico igual o por encima de 30°C. Estos dos valores son congruentes con una resina que tiene una densidad baja. La cantidad delta entre la T_m de DSC y la $T_{CRYSTAF}$ es de 7,3°C.

ES 2 369 161 T3

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

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

Ensayo de las propiedades físicas

Las muestras de polímeros son evaluadas en cuanto a propiedades físicas como propiedades de resistencia a temperaturas elevadas, como se pone de manifiesto mediante el ensayo de temperatura TMA, resistencia al bloqueo de gránulos, recuperación de temperaturas elevadas, compresión a temperatura elevadas y relación de módulos de almacenamiento, G' (25°C)/ G' (100°C). Se incluyen en estos ensayos diversos polímeros disponibles en el comercio: comparativo G* es un copolímero de etileno/1-octeno sustancialmente lineal (AFFINITY®), disponible en la empresa The Dow Chemical Company), el comparativo H* es un copolímero de etileno/1-octeno elastómero y sustancialmente lineal (AFFINITY®EG8100, disponible en la empresa The Dow Chemical Company), El ejemplo comparativo I* es un copolímero de etileno/1-octeno sustancialmente lineal (AFFINITY®PL1840, disponible en la empresa The Dow Chemical Company), el ejemplo comparativo J* es un copolímero tribloques de estireno/butadieno/estireno hidrogenado (KRATON® G1652, disponible en la empresa KRATON Polymers), el ejemplo comparativo K*.

Es un vulvanizado termoplástico (TPV, una combinación de poliolefinas que contiene dispersada en la misma un elastómero reticulado). Los resultados se presentan en la tabla 4.

TABLA 4

Propiedades mecánicas a temperatura elevadas

Ej.	TMA- Penetración 1 mm (°C)	Resistencia a bloqueo de gran (kPa)	G' (25°C)/ G' (100°C)	Recup. de deformación 300 por ciento (80°C) (porcentaje)	Ajuste de compresión (70°C) (porcentaje)
D*	51	-	9	Falló	-
E*	130	-	18	-	-
F*	70	141 (6,8)	9	Falló	100
5	104	0 (0)	6	81	49
6	110	-	5	-	52
7	113	-	4	84	43
8	111	-	4	Falló	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	-	-
G*	75	463 (22,2)	89	Falló	100
H*	70	213 (10,2)	29	Falló	100
I*	111	-	11	-	-
J*	107	-	5	Falló	100
K*	152	-	3	-	40

ES 2 369 161 T3

En la Tabla 4, el ejemplo comparativo F* (que es una combinación física de los dos polímeros que resultan de polimerizaciones simultáneas usando catalizador A1 y B1) tiene una temperatura de penetración de 1 mm de aproximadamente 70°C, mientras que los ejemplos 5-9 tienen una temperatura de penetración de 1 mm de 100°C o más. Adicionalmente, los ejemplos 10-19 tienen todos una temperatura de penetración de 1 mm de más de 85°C, teniendo la mayoría una temperatura TMA de 1 mm de más de 90°C o incluso más de 100°C. Esto muestra que los nuevos polímeros tienen una mejor estabilidad dimensional a temperaturas superiores en comparación con una combinación física. El ejemplo comparativo J* (un SBS comercial) tiene una buena temperatura TMA de 1 mm de aproximadamente 107°C, pero tiene una deformación permanente por compresión muy escasa (temperatura elevada de 70°C) de aproximadamente 100 por ciento y también falló en la recuperación (rotura de la muestra) durante una recuperación de deformación de 300 por ciento a temperatura elevada (80°C). Por tanto, los polímeros ilustrados tienen una combinación única de propiedades no disponibles incluso en algunos elastómeros termoplásticos de rendimiento elevados disponibles en el comercio.

Análogamente, la Tabla 4 muestra una relación de módulos de almacenamiento G' (25°C)/ G' (100°C) baja (buena), para los polímeros de la invención de 6 o menos, mientras que la combinación física (ejemplo comparativo F*) tiene una relación de módulos de almacenamiento de 9 y un copolímero de etileno/octeno al azar (ejemplo comparativo G*) de densidad similar tiene una relación de módulos de almacenamiento de un orden de magnitud mayor (89). Es deseable que la relación de módulos de almacenamiento de un polímero sea tan próxima a 1 como sea posible. Estos polímeros se verán relativamente no afectados por la temperatura y los artículos fabricados preparados a partir de estos polímeros pueden ser empleados de forma útil dentro de un amplio intervalo de temperaturas. Esta característica de relación de módulos de almacenamiento baja e independencia de la temperatura es particularmente útil en aplicaciones de elastómeros como en formulaciones adhesivas sensibles a la presión.

Los datos en la Tabla 4 demuestran también que los polímeros de la invención poseen una resistencia mejorada al bloqueo de gránulos. En particular, el ejemplo 5 tiene una resistencia al bloqueo de gránulos de 0 mPa, lo que significa que fluye libremente bajo las condiciones ensayadas, en comparación con los ejemplos comparativos S* y C* que muestran un bloqueo considerable. La resistencia al bloqueo es importante ya que el transporte masivo de polímeros que tienen resistencias al bloqueo grandes puede dar lugar a una aglomeración o adherencia conjunta del producto en el almacenamiento o transporte, dando lugar a unas escasas propiedades de manejo.

La deformación permanente por compresión a temperaturas elevadas (70°C) para los polímeros de la invención generalmente es bueno, lo que significa generalmente menos de aproximadamente 80 por ciento, preferentemente menos de aproximadamente 70 por ciento, y especialmente menos de 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, indicando ninguna recuperación). Una deformación permanente por compresión a temperaturas elevadas bueno (valores numéricos bajos) es especialmente necesario para aplicaciones como juntas, juntas tónicas y similares.

(Tabla pasa a página siguiente)

Tabla 5. Propiedades mecánicas a temperatura ambiente

Ej.	Módulo de flex.	Módulo de tracción (MPa)	Resist. a la tracción (MPa)	Alargamiento a rotura ¹ (%)	Resit. a la rotura (%)	Alarg. a la rotura (%)	Abrasión: pérdida de volumen (mm ³)	Resist. al desgarr. de entalladura por tracción (%)	Recup. deform. 100 por ciento 21°C (%)	Recup. deform. 300 por ciento 21°C (%)	Tensión retractiva a 150 por ciento de deform. (kPa)	Ajuste de compresión 21°C (%)	Relajación de tensión a 50% deform. ²
D*	12	5	-	-	10	1074	-	-	91	83	760	-	-
E*	895	589	-	-	31	1029	-	-	-	-	-	-	-
F*	57	46	-	-	12	824	93	339	78	65	400	42	-
5	30	24	14	951	16	1116	48	-	87	74	790	14	33
6	33	29	-	-	14	938	-	-	-	75	861	13	-
7	44	37	15	846	14	854	39	-	82	73	810	20	-
8	41	35	13	785	14	810	45	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	89	66	510	14	30
12	20	17	12	961	13	931	-	1247	91	75	700	17	-
13	16	14	-	-	13	814	-	691	91	-	-	21	-
14	212	160	-	-	29	857	-	-	-	-	-	-	-
15	18	14	12	1127	10	1573	-	2074	89	83	770	14	-
16	23	20	-	-	12	968	-	-	88	83	1040	13	-
17	20	18	-	-	13	1252	-	1274	13	83	920	4	-
18	323	129	-	-	30	808	-	-	-	-	-	-	-
19	706	483	-	-	36	871	-	-	-	-	-	-	-
G*	15	15	-	-	17	1000	-	746	86	53	110	27	50
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 Ensayada a 51 cm/minuto

² medida a 38°C durante 12 horas

ES 2 369 161 T3

La Tabla 5 muestra los resultados para las propiedades mecánicas para los nuevos polímeros así como para diversos polímeros de comparación a temperatura ambiente. Se puede observar que los polímeros de la invención tienen una muy buena resistencia a la abrasión cuando son ensayados según la norma ISO 4649, mostrando generalmente una pérdida de volumen de menos de aproximadamente 90 mm³, preferentemente menos de aproximadamente 80 mm³ y, especialmente, menos de aproximadamente 50 mm³. En este ensayo, los números superiores indican una mayor pérdida de volumen y, consecuentemente, una inferior resistencia a la abrasión.

La resistencia al desgarramiento medida mediante la resistencia a la tracción de entalladura de los polímeros de la invención es generalmente de 1.000 mJ o más, como se muestra en la Tabla 5. La resistencia al desgarramiento para los polímeros de la invención puede ser tan elevada como de 3.000 mJ o incluso tan elevada como de 5.000 mJ. Los ejemplos comparativos tienen generalmente resistencias al desgarramiento no superiores a 750 mJ.

La Tabla 5 muestra también que los polímeros de la invención tienen una mejor tensión de retracción a 150 por ciento de deformación (demostrado por unos valores superiores de las tensiones de retracción) que algunas de las muestras comparativas. Los ejemplos comparativos F*, G* y H* tienen un valor de la tensión de retracción a 150 por ciento de deformación de 400 kPa o menos, mientras que los polímeros de la invención tienen valores de la tensión de retracción a 150 por ciento de deformación de 500 kPa (Ej. 11) hasta un valor tan elevado como aproximadamente 110 kPa (Ej. 17). Los polímeros que tienen valores de la tensión de retracción de más de 150 por ciento serían bastante útiles para aplicaciones elásticas como fibras y telas elásticas, especialmente telas no tejidas. Otras aplicaciones incluyen aplicaciones de pañales, higiene y aplicaciones para cinturones de vestimentas médicas, como bordes lisos y bandas elásticas.

La Tabla 5 muestra que la relajación de la tensión (a 50 por ciento de deformación) mejora también (menos) para los polímeros de la invención en comparación, por ejemplo, con el ejemplo comparativo G*. Una relajación de la tensión inferior significa que el polímero retiene su fuerza mejor en aplicaciones en pañales y otras vestimentas en las que se desea la retención de las propiedades elásticas durante un largo período de tiempo a temperaturas corporales.

Ensayos ópticos

TABLA 6

Propiedades ópticas de los polímeros

Ej.	Turbidez interna (porcentaje)	Claridad (porcentaje)	Brillo 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

ES 2 369 161 T3

Las propiedades ópticas recogidas en la Tabla 6 están basadas en películas moldeadas por compresión que carecen sustancialmente de orientación. Las propiedades ópticas de los polímeros pueden variar dentro de amplias gamas, debido a la variación del tamaño de los cristalitas, que resulta de la variación en la cantidad de agente de activación de cadenas empleado en la polimerización.

5

Extracciones de copolímeros multi-bloques

Se realizaron estudios de extracción de los polímeros de los ejemplo 5, 7 y ejemplo comparativo E*. En los experimentos, la muestra de polímero se pesa en un casquillo de extracción de vidrio fritado y se ajusta en un extractor de tipo Kumagawa. El extractor con la muestra es purgado con nitrógeno y se introduce en un matraz de fondo redondo de 500 ml con 350 ml de dietil-éter. Seguidamente el matraz se ajusta al extractor. El éter se calienta mientras está siendo agitado. Se anota el tiempo en que el éter comienza a condensar en el casquillo y se deja continuar la extracción bajo nitrógeno durante 24 horas. En este momento, se detiene el calentamiento y la solución se deja enfriar. Cualquier éter que permanezca en el extractor se hace retornar al matraz. El éter en el matraz se evapora bajo vacío a temperatura ambiente y los sólidos resultantes se purgan en seco con nitrógeno. Cualquier residuo es transferido a una botella calibrada usando lavados sucesivos de hexano. Los lavados de hexano combinados se evaporan seguidamente con otra purga de nitrógeno y el residuo se seca bajo vacío durante una noche a 40°C. Cualquier éter que permanezca en el reactor se purga en seco con nitrógeno.

20

Seguidamente se conecta al reactor un segundo matraz de fondo redondo limpio con un contenido de 350 ml de hexano. El hexano se calienta a reflujo con agitación y se mantiene a reflujo durante 24 horas después de que se aprecia que el hexano condensa por primera vez en el casquillo. Seguidamente se detiene el calentamiento y el matraz se deja enfriar. Cualquier hexano que permanezca en el extractor se vuelve a transferir al matraz. El hexano se separa por evaporación bajo vacío a temperatura ambiente y cualquier residuo que permanezca en el matraz se transfiere a una botella calibrada usando sucesivos lavados con hexano. El hexano en el matraz se evapora mediante una purga de nitrógeno y el residuo se seca a vacío durante una noche a 40°C.

25

La muestra de polímero que permanece en el casquillo después de la extracción se transfiere desde el casquillo a una botella calibrada y se seca a vacío durante una noche a 40°C. Los resultados se recogen en la Tabla 7.

30

TABLA 7

35

Muestra	peso (g)	éter soluble (g)	éter soluble (porcentaje)	porcentaje moles C ₈ ¹	hexano soluble (g)	hexano soluble (porcentaje)	porcentaje moles C ₈ ¹	porcentaje moles C ₈ residuo
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

40

45

¹ Determinado mediante ¹³C RMN

50

Ejemplos 19 A-F (comparativos) de polímeros adicionales, polimerización en solución continua, catalizador A1/B2 + DEZ

55

Se llevan a cabo polimerizaciones en solución continua en un reactor bien mezclado controlado por ordenador. Se combinan un disolvente de alcanos mixtos purificados (ISOPAR® E disponible en la empresa ExxonMobil Chemical Company), etileno, 1-octeno e hidrógeno (cuando se usa) y se alimentan a un reactor de 102 metros cúbicos. Las alimentaciones al reactor se miden mediante 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 entrar en el reactor. Las soluciones del componente del catalizador se miden usando bombas y medidores de flujo másico. El reactor se hace funcionar lleno de líquido a una presión de aproximadamente 370 MPa. Tras salir del reactor, se inyectan agua y aditivo en la solución de polímero. El agua hidroliza los catalizadores y termina las reacciones de polimerización. La solución posterior al reactor seguidamente se calienta en una preparación para una desvolatilización en dos fases. El disolvente y los monómeros sin reaccionar se retiran durante el procedimiento de desvolatilización. La materia fundida de polímero se hace bombear a una matriz para una operación de corte de gránulos bajo agua.

60

65

Los detalles del procedimiento y los resultados se recogen en la Tabla 8. Las propiedades de los polímeros seleccionados se proporcionan en la Tabla 9.

Tabla 8. Condiciones de polimerización para polímeros 19a-j

Ej.	C ₂ H ₄ kg/h	C ₈ H ₁₆ kg/h	Disolv. kg/h	H ₂ scm ¹	T °C	Cat. Al ¹ Conc. ppm	Cat. Al Flujo kg/h	Cat. B2 ³ Conc. ppm	Cat. B2 Flujo kg/h	DEZ Conc. % p	DEZ Flujo kg/h	Co- cat. 1 Conc. ppm	Co- cat. 1 Flujo kg/h	Co- cat. 2 Conc. ppm	Co- cat. 2 Flujo kg/h	[Zn] ⁴ en polim. ppm	Veloc. polim. ⁵ kg/g	Conv. ₆ % p	Polim. % p	Ef. ⁷
19a	25,08	14,53	146,52	101	120	600	0,11	200	0,19	3,0	0,32	4500	0,29	525	0,15	248	83,94	38,1	17,28	297
19b	24,47	13,14	147,55	577	120	600	0,09	200	0,25	3,0	0,11	4500	0,28	525	0,05	90	80,72	40,0	17,2	295
19c	25,18	14,05	146,97	550	120	600	0,09	200	0,28	3,0	0,31	4500	0,28	525	0,15	246	84,13	40,3	17,16	293
19d	24,87	13,87	148,02	60	120	600	0,10	200	0,29	3,0	0,63	4500	0,30	525	0,30	491	82,56	40,0	17,07	280
19e	24,92	14,39	148,21	251	120	600	0,09	200	0,28	3,0	0,47	4500	0,29	525	0,22	368	84,11	40,1	17,43	288
19f	22,87	15,78	149,84	124	120	600	0,09	200	0,27	3,0	0,33	4500	0,23	525	0,16	257	85,31	39,7	17,09	319
19g	22,79	15,05	147,70	188	120	600	0,08	200	0,26	3,0	0,34	4500	0,23	525	0,07	194	83,72	39,7	17,34	333
19h	22,75	15,82	144,32	58	120	600	0,09	200	0,30	3,0	0,32	4500	0,23	525	0,32	259	73,21	39,9	17,46	312
19i	24,96	15,43	146,78	53	120	600	0,20	200	0,34	3,0	0,78	4500	0,32	525	0,75	600	86,63	39,9	17,6	275
19j	3,38	4,10	22,95	47	120	150	0,10	76,7	0,16	0,5	0,08	-	-	-	-	-	-	-	-	-

¹ cm³/min estándar² [(N-(2,6-di(2-metiletil)fenil)amido)(3-isorpropilfenil)(α -naftalen-2-dil(6-piridin-2-dil)metano)]hafnio-dimetilo³ bis-(2-(2-metilciclohexil)etil)(2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil)imino]circonio-dimetilo⁴ ppm en producto final calculado mediante equilibrio de peso⁵ velocidad de producción de polímero⁶ porcentaje en peso de conversión de etileno en reactor⁷ eficacia, kg polímero/g M en que g M = g Hf + g Zn

Tabla 9. Propiedades físicas de polímeros

Ej. de polímero nº	Densidad g/cm ³	I2	I10	I10/I2	Mp (g/mol)	Mn (g/mol)	Mp/Mn	Calor de fusión (J/g)	Tm (°C)	Tc (°C)	TCRYSTAF (°C)	Tm-TCRYSTAF (°C)	CRYSTAF Área del pico (porcentaje p)
19g	0,8649	0,9	6,4	7,1	135000	64800	2,1	26	120	92	30	90	90
19h	0,8654	1,0	7,0	7,1	131600	66900	2,0	26	118	88	-	-	-

Tabla 9A. Índice de bloques medio para polímeros ilustrativos¹

Ejemplo	Zn/C ₂ ²	BI medio
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. Se describe información adicional relativa al cálculo de los índices de bloques para diversos polímeros en la solicitud de patente de EE.UU. n° de serie 11/376.835, titulado "Interpolímeros de bloques de etileno/α-olefina", presentada el 15 de marzo de 2006, a nombre de Colin Lp. Shan, Lonnie Hazlitt et al. y asignada a la entidad Dow Global Technologies Inc., cuya descripción se incorpora como referencia a la presente memoria descriptiva en su totalidad.

2. Zn/C₂ x 100 = (Flujo de alimentación de Zn x concentración de Zn/1000000)/Mp de Zn)/(Flujo de alimentación de etileno total x (1 - velocidad de conversión de etileno fraccionada)/Mp de etileno) x 1000. Por favor, apréciase que "Zn" en "Zn/C₂ x 1000" se refiere a la cantidad de zinc en dietil-zinc ("DEZ") usado en el procedimiento de polimerización y "C2" se refiere a la cantidad de etileno usado en el procedimiento de polimerización.

ES 2 369 161 T3

Ejemplos comparativos L-P

El ejemplo comparativo L era un f-PVC, es decir, poli(cloruro de vinilo) flexible (obtenido de la entidad *Wofoo Plastics*, Hong Kong, China). El ejemplo comparativo M era un copolímero SBS, VECTOR[®] 7400 (obtenido de la empresa Dexco Polymers, Houston, TX). El ejemplo comparativo N era un TPV parcialmente reticulado, VYRAM[®] TPV 9271-65 (obtenido en la empresa Advanced Elastomer Systems, Akron, Ohio). El ejemplo comparativo O era un copolímero SEBS, KRATON[®] G2705 (obtenido de la empresa Kraton Polymers, Houston, TX). El ejemplo comparativo P era un copolímero SBS, KRATON[®] G3202 (obtenido de la entidad Kraton Polymers, Houston, TX).

Ejemplos 20-26 (comparativos)

El ejemplo 20 era 100 por ciento del ejemplo 19 F. El ejemplo 21 era análogo al ejemplo 20, con la excepción de que un 30 por ciento del ejemplo 19 f se sustituyó con un polietileno de alta densidad (HDP), DMDA-8007 (de la empresa The Dow Chemical Company, Midland, MI). El ejemplo 22 era análogo al ejemplo 20, con la excepción de que un 20 por ciento del ejemplo 19 f se sustituyó con DMDA 8007. El ejemplo 23 era análogo al ejemplo 20, con la excepción de que un 10 por ciento del ejemplo 19 f fue sustituido con DMDA-8007. El ejemplo 24 era análogo al ejemplo 20, con la excepción de que un 30 por ciento del ejemplo 19 f se sustituyó con un propileno homopolímero, H700-12 (de la empresa The Dow Chemical Company, Midland, MI). El ejemplo 25 era análogo al ejemplo 20, con la excepción de que un 20 por ciento del ejemplo 19 f se sustituyó con H700-12. El ejemplo 26 era análogo al ejemplo 20, con la excepción de que un 10 por ciento del ejemplo 19 f se sustituyó con un H700-12.

Ejemplos comparativos Q-X

El ejemplo comparativo Q era análogo al ejemplo 21, con la excepción de que el ejemplo 19 f se sustituyó con un elastómero de poliolefina, ENGAGE[®] ENR 7380 (de la empresa DuPont Dow Elastomers, Wilmington, DE). El ejemplo comparativo R era análogo al ejemplo 24, con la excepción de que el ejemplo 19f se sustituyó con ENGAGE[®] ENR 7380. El ejemplo comparativo S era análogo al ejemplo 20, con la excepción de que el ejemplo 19f se sustituyó con un elastómero de poliolefina, ENGAGE[®] ENR 8407 (de la empresa DuPont Dow Elastomers, Wilmington, DE) y la muestra tiene un grosor de 0,762 mm. El ejemplo comparativo T era análogo al ejemplo 20, con la excepción de que el ejemplo 19f se sustituyó con un elastómero de poliolefina, ENGAGE[®] ENR 8967 (de la empresa DuPont Dow Elastomers, Wilmington, DE). El ejemplo comparativo U era análogo al ejemplo 24, con la excepción de que el ejemplo 19 f se sustituyó con un copolímero de propileno-etileno, VERSIFY[®] DE3300 (de la empresa The Dow Chemical Company, Midland, MI). El ejemplo comparativo V era análogo al ejemplo 24, con la excepción de que el ejemplo 19f se sustituyó con un copolímero de propileno-etileno, VERSIFY[®] DE3400 (de la empresa The Dow Chemical Company, Midland, MI). El ejemplo comparativo W era análogo al ejemplo 22, con la excepción de que el ejemplo 19f se sustituyó con VERSIFY[®] DE3300. El ejemplo comparativo X era análogo al ejemplo 22 con la excepción de que el ejemplo 19f se sustituyó con VERSIFY[®] DE3400.

Ejemplos 27-33 (comparativos)

El ejemplo 27 era una mezcla de 56 por ciento de ejemplo 19f, 16 por ciento de H700-12 y 28 por ciento de RENOIL[®] 625 (un aceite de la entidad Renkert Oil *Elversony*, PA). El ejemplo 28 era análogo al ejemplo 27, con la excepción de que la mezcla era de 333 por ciento de ejemplo 19f, 17 por ciento de H700-12 y 50 por ciento de RENOIL[®] 625.). El ejemplo 29 era análogo al ejemplo 27, con la excepción de que la mezcla era de 56 por ciento de ejemplo 19f, 16 por ciento de DMDA-8007 y 28 por ciento de RENOIL[®] 625. El ejemplo 30 era análogo al ejemplo 27, con la excepción de que la mezcla era de 33 por ciento de ejemplo 19f, 17 por ciento de DMDA-8007 y 50 por ciento de RENOIL[®] 625.). El ejemplo 31 era análogo al ejemplo 27, con la excepción de que la mezcla era de 17 por ciento de ejemplo 19f, 16 por ciento de H700-12 y 16 por ciento de KRATON[®] G2705 y 50 por ciento de RENOIL[®] 625. El ejemplo 32 era análogo al ejemplo 20, con la excepción de que se añadió AMPACET[®] 10090 (un concentrado de erucamida de la empresa Ampacet Corporation, Tarrytown, NY) al agente de deslizamiento/anti-bloqueo. El ejemplo 33 era análogo al ejemplo 32, con la excepción de que se añadió 5 por ciento de AMPACET[®] 10090 al agente de deslizamiento/anti-bloqueo.

Mediciones de las propiedades mecánicas y físicas

Las propiedades termomecánicas (TMA), de dureza, propiedades de deformación permanente por compresión y resistencia al desgarro de ala de gaviota. El punto de ablandamiento Vicat, propiedades de bloqueo, resistencia al raspado por uñas, alargamiento final, módulo de 100 por ciento, módulo de 300 por ciento, resistencia a la tracción final y límite de elasticidad de los ejemplos comparativos L-X y ejemplos 20-33 fueron medios los resultados que se muestran en la tablas 10 y 11 posteriores.

La temperatura de penetración mediante técnicas de análisis térmico-mecánico (TMA) se realizó sobre discos moldeados por compresión de 30 mm de diámetro x 3,3 mm de grosor, formados a 180°C y 180 mPa de presión de moldeo durante 5 minutos y seguidamente inactivados con aire. El instrumento usado fue un Perkin-Elmer TMA 7. En

ES 2 369 161 T3

5 el ensayo de TMA, se aplicó una sonda con una punta de 1,5 mm de radio (P/N N519-0416) a la superficie del disco de muestra con una fuerza de 1 N. La temperatura se elevó a 5°C/minuto desde 25°C. La distancia de penetración de la sonda se midió como una función de la temperatura. El experimento terminó cuando la sonda había penetrado 0,1 mm y 1 mm, respectivamente, en la muestra. Las temperaturas de penetración de 0,1 mm y 1 mm para cada ejemplo se recogen en la Tabla 10 siguiente.

La dureza Shore D de cada muestra se midió según la forma ASTM D 2240, que se incorpora como referencia a la presente memoria descriptiva.

10 Las propiedades de deformación permanente por compresión de cada muestra a 23°C y 70°C se midieron según la norma ASTM de 4703, que se incorpora como referencia a la presente memoria descriptiva.

15 El módulo de flexión de cada muestra se midió según el método descrito en la norma ASTM de 790, que se incorpora como referencia de la presente memoria descriptiva.

La resistencia al desgarramiento de ala de gaviota de cada muestra se midió según el método descrito en la norma ASTM D 1004, que se incorpora como referencia a la presente memoria descriptiva.

20 El punto de ablandamiento Vicat de cada muestra se midió según el método descrito de la norma ASTM D1525, que se incorpora como referencia de la presente memoria descriptiva.

25 El bloqueo de cada muestra se midió apilando seis placas moldeadas por inyección con 10,16 x 10,16 x 0,32 cm cada una, dejando las placas en condiciones de temperatura ambiente (22,8°C) durante 24 horas y desapilando seguidamente las placas. La valoración del bloqueo es entre 1 y 5, siendo 5 excelente (todas las placas fácilmente desapiladas) y siendo 1 inaceptable (cuando las seis placas se habían adherido unas a otras tanto que ninguna de las placas pudo ser separada a mano).

30 La resistencia a la raspadura con uñas de cada muestra se midió marcando manualmente una X en una placa de 10,16 x 10,16 x 0,32 cm de una esquina a otra con un estilete de plástico redondeado. La valoración de la resistencia al desgarramiento con uñas es entre 1 y 5, siendo 5 excelente (no hubo ninguna evidencia de la X visible) y uno es inaceptable (cuando la X es altamente visible y no puede ser borrada).

35 El módulo de 100 por ciento, módulo de 300 por ciento, resistencia a la tracción final, alargamiento final y límite de elasticidad de cada muestra se midieron según la norma ASTM de 412 que se incorpora como referencia a la presente memoria descriptiva.

40 (Tabla pasa a página siguiente)

45

50

55

60

65

ES 2 369 161 T3

TABLA 10

Muestra	TMA 0,1 mm (°C)	TMA 1,0 mm (°C)	Shore D	Ajuste comp. a 70°C	Ajuste Comp. a 23°C	Módulo de flex. (MPa)	Resist. al desg. (kg/cm)	Punto de abland. Vicat (°C)	Bloqueo	Resist. raspadura uñas
Ej. comp. L	49	129	53	67	49	18377	698	69	5	4
Ej. comp. M	25	78	10	91	17	1051	/	58	5	4
Ej. comp. N	60	146	15	51	30	318	26,6	65	4	4
Ej. comp. O	71	137	/	40	21	1917	30,1	/	3	1
Ej. comp. P	63	71	/	106	15	1408	26,6	/	1	1
Ejemplo 20	67	99	17	57	21	2934	36,7	44	1	1
Ejemplo 21	94	111	34	55	43	15217	78,7	66	1	1
Ejemplo 22	98	113	33	56	31	9832	57,6	59	1	1
Ejemplo 23	74	103	25	52	28	4786	45,3	50	1	1
Ejemplo 24	99	111	36	66	37	17007	75,1	67	1	1
Ejemplo 25	84	104	30	61	29	8497	59,1	55	1	1
Ejemplo 26	81	104	24	61	23	/	45,9	47	1	1
Ej. comp. Q	101	119	41	63	10	14725	76,0	59	1	1
Ej. comp. R	101	146	41	97	27	13973	33,2	58	3	3
Ej. comp. S	35	52	16	112	35	1458	33,23	/	1	1
Ej. comp. T	48	95	22	83	37	4464	41,7	/	2	1
Ej. comp. U	116	142	40	/	/	/	/	/	3	4
Ej. comp. V	53	113	33	/	/	14718	/	/	1	3
Ej. comp. W	68	95	33	76	44	7926	58,5	/	2	3
Ej. comp. X	40	64	25	87	40	7848	50,1	/	1	1
Ejemplo 27	76	105	18	48	28	/	45,0	/	2	1
Ejemplo 28	49	95	13	57	27	/	31,6	/	2	2
Ejemplo 29	63	106	18	42	30	/	38,6	47	2	1
Ejemplo 30	54	99	10	/	/	/	/	48	2	2
Ejemplo 31	48	99	12	55	41	/	/	57	3	2
Ejemplo 32	69	99	20	54	21	/	/	44	5	4
Ejemplo 33	74	99	19	52	19	/	/	44	5	5

65

ES 2 369 161 T3

TABLA 11

Muestra	Módulo 100 por ciento (MPa)	Módulo 300 por ciento (MPa)	Resist. tracción final (MPa)	Alargamiento final (porcentaje)	Límite de elasticidad
Ej. comp. L	1333	0	1738	224	418
Ej. comp. M	136	96	378	505	31
Ej. comp. N	231	120	416	459	84
Ej. comp. O	146	81	715	656	56
Ej. comp. P	422	0	388	97	381
Ejemplo 20	229	89	463	1039	111
Ejemplo 21	548	177	985	1077	449
Ejemplo 22	406	136	732	1026	305

Los ejemplos comparativos L, M, N, O y P son resinas de artículos moldeados flexibles comerciales que no están basadas en olefinas. Los ejemplos 20-26 son diversas realizaciones de esta invención (como una resina de base o como una combinación de resina de base con PP y/o HDPE) que demuestran el equilibrio mejorado de módulo bajo y temperatura de servicio superior elevada. Los ejemplos comparativos Q-X son resinas de artículos moldeados flexibles comerciales que están basados en poliolefinas. Los ejemplos 20-26 demuestran el equilibrio mejorado de módulo bajo y temperatura de servicio superior elevada con respecto a los ejemplos comparativos Q-X.

Combinaciones de interpolímeros de SEBS de la invención

Se prepararon combinaciones de copolímeros de bloques de etileno/ α -olefina y copolímeros de bloques estirénicos hidrogenados (OBC/SEBS) usando un reómetro Haake Rheomix. La temperatura del frasco de la muestras se ajustó a 190°C y la velocidad del rotor era de 40 rpm. Después de que se añadieron todos los componentes, la mezcla se continuó durante aproximadamente 5 minutos o hasta que se estableció un par de torsión estable. Las muestras para un ensayo y evaluación adicionales fueron moldeadas por compresión en una prensa automática Garver a 190°C bajo una fuerza de 44,45 kN durante 3 minutos. Los materiales fundidos fueron posteriormente inactivados con la prensa equilibrada a temperatura ambiente, usando un paño de enfriamiento electrónico.

Ejemplos comparativos Y1-Y5

El ejemplo comparativo Y1 era de 100 por ciento de KRATON® G1652, un copolímero de bloques de estireno-etileno/butilenos-estireno disponible en la empresa Shell Chemical Company, Houston, TX. El ejemplo comparativo Y1 igual que el ejemplo comparativo J*. El ejemplo comparativo Y2 era una combinación de 75 por ciento de KRATON® G1652 y 25 por ciento AFFINITY® EG8100. El ejemplo comparativo Y3 era una combinación de 50 por ciento de KRATON® G1652 y 50 por ciento de AFFINITY® EG8100. El ejemplo comparativo Y4 era una combinación de 25 por ciento de KRATON® G1652 y 75 por ciento de AFFINITY® EG8100. El ejemplo comparativo Y5 era 100 por ciento de AFFINITY® EG8100. El ejemplo comparativo Y5 era igual que el ejemplo comparativo H*.

Ejemplos 34-45 (comparativos)

El ejemplo 34 era una combinación de 74 por ciento de KRATON® G1652 y 25 por ciento de ejemplo o polímero 19a. el ejemplo 35 era una combinación de 50 por ciento de KRATON® G1652 y 50 por ciento de ejemplo 19a. El ejemplo 36 era una combinación de 25 por ciento de KRATON® y 75 por ciento de ejemplo 19a. El ejemplo 37 era igual que el ejemplo 19a. El ejemplo 38 era una combinación de 75 por ciento de KRATON® G1652 y 25 por ciento de ejemplo 19b. El ejemplo 39 era una combinación de 50 por ciento de KRATON® G1652 y 50 por ciento de ejemplo 19b. El ejemplo 40 era una combinación de 25 por ciento de KRATON® G1652 y 75 por ciento de ejemplo 19b. El ejemplo 41 era igual que el ejemplo 19b. El ejemplo 42 era una combinación de 75 por ciento de KRATON® G1652 y 25 por ciento de polímero 19i. El polímero 19i era un interpolímero preparado sustancialmente de forma análoga a los ejemplos 1-19 y ejemplos 19a-19h. Un experto en la técnica conoce el modo de manipular las condiciones de procedimiento, como relaciones de agentes de activación, flujo de hidrógeno, concentración de monómeros, etc. Para

ES 2 369 161 T3

preparar un polímero diana usando las condiciones del procedimiento ya detalladas en la presente solicitud. El ejemplo 43 era una combinación de 50 por ciento de KRATON® G1652 y 50 por ciento de polímero 19i. El ejemplo 44 era una combinación de 25 por ciento de KRATON® G1652 y 75 de polímero 19i. El ejemplo 45 era 100 por ciento de polímero 19i.

5

Medición de propiedades mecánicas y físicas

Las propiedades termomecánicas (TMA) recuperación elástica a una deformación de 300 por ciento, alargamiento a la rotura, resistencia a la tracción y resistencia al desgarramiento Elmendorf de los ejemplos comparativos Y1-Y5 y los ejemplos 34-35 se midieron mediante métodos descritos en la presente memoria descriptiva y conocidos por un experto en la técnica y los resultados se muestran en la Tabla 12 siguiente.

15

(Tabla pasa a página siguiente)

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabla 12. Composiciones y propiedades de combinaciones de SEBS de los Ejemplos comparativos 34-45 y Ejemplos comparativos Y1-Y5

Ejemplo comparativo	Contenido de Componente B, porcentaje	Componente B ¹	Temperatura TMA (°C) ²	Recuperación elástica a deformación 300%	Alargamiento a rotura %	Resistencia a la tracción (MPa)	Desgarramiento Elmendorf (g/ml)
Ejemplo comparativo Y1	0	AFFINITY® EG8100 ³	97	92	589,8	21,2	70,2
Ejemplo comparativo Y2	25	AFFINITY® EG8100	86	90	675,8	23,82	81,04
Ejemplo comparativo Y3	50	AFFINITY® E8G100	71	82	664,3	17,08	47,57
Ejemplo comparativo Y4	75	AFFINITY® EG8100	63,3	73	746,5	17,44	43,15
Ejemplo comparativo Y5	100	AFFINITY® EG8100	60,2	61,7	777,4	13,52	55,6
Ejemplo 34	25	10a ⁴	100	92	742,4	28,46	50,71
Ejemplo 35	50	19a	103	89	763,3	18,75	51,02
Ejemplo 36	75	19a	106	83,7	827,9	17,77	56,89
Ejemplo 37	100	10a	107,2	78,3	986,4	13,63	204,3
Ejemplo 38	25	19b ⁵	99,5	92,7	963,6	24,45	41,27
Ejemplo 39	50	19b	101	90	770,8	21,1	36,05
Ejemplo 40	75	19b	104,9	86	813,1	18,18	34,7
Ejemplo 41	100	19b	106	80	931,5	13,93	67,76
Ejemplo 42	25	19i ⁶	100	93,3	672	22,13	47,11
Ejemplo 43	50	19i	102,5	91	704,1	15,62	34,76
Ejemplo 44	75	19i	103,7	88	1059	18,42	20,85
Ejemplo 45	100	19i	108	80,2	1518	13,3	39,5

Notas:

- 1) La temperatura se midió a una penetración de 1 mm con una velocidad de calentamiento de 5°C/minuto bajo una fuerza de 1 N.
- 2) El resto es Componente A que es un KRATON® G1652, un SBS disponible en la empresa Shell Chemical Company.
- 3) AFFINITY® EG8100 es un copolímero de etileno/1-octeno sustancialmente lineal que tiene un I₂ de 1 g/10 min. (ASTM D-1238) y una densidad de 0,870 g/cm³ (ASTM D-792).
- 4) 19a es un copolímero de etileno/octeno de la invención que tiene un I₂ de 1 g/10 min. y una densidad de 0,878 g/cm³.
- 5) 19b es un copolímero de etileno/octeno de la invención que tiene un I₂ de 1 g/10 min. y una densidad de 0,875 g/cm³.
- 6) 19i es un copolímero de etileno/octeno de la invención que tiene un I₂ de 1 g/10 min. y una densidad de 0,876 g/cm³.

ES 2 369 161 T3

Las propiedades de recuperación elástica de las combinaciones de los ejemplos (es decir, ejemplos 34-45) y los ejemplos comparativos Y1-Y5 a diversas cantidades de FEBS (es decir, KRATON® G1652) en la combinación se muestran en la figura 8. Las temperaturas de TMA de las combinaciones de los ejemplos y ejemplos comparativos 1-5 a diversas cantidades de FEBS en la combinación se muestran en la Figura 9. Como se puede observar en la Tabla 12 y en las figuras 8-9, las combinaciones de los ejemplos (es decir, ejemplos 34-45) exhiben propiedades mejoradas de resistencia al calor y recuperación elástica con respecto a los correspondientes ejemplos comparativos Y1-Y5.

Interpolímero de HMS-HDPE/inventivo o combinaciones de interpolímeros de HMS-PP/inventivos

Ejemplos comparativos Z1-Z4

El ejemplo comparativo Z1 era 100 por ciento de polímero 19j. El polímero 19j era un copolímero de etileno/octeno de la invención que tenía un nivel de Zn de 517 ppm, una densidad de 0,877 g/cm³ y un índice de fusión (I₂) de 5. El ejemplo comparativo Z2 era 100 por ciento de polímero 19k. El polímero 19k era un copolímero de etileno/octeno de la invención que tenía un nivel de Zn de 693 ppm, una densidad de 0,877 g/cm³ y un índice de fusión (I₂) de 5. El ejemplo comparativo Z3 era 100 por ciento de polímero 19l. El polímero 19l era un copolímero de etileno/octeno de la invención que tenía una densidad de 0,877 g/cm³ y un índice de fusión (I₂) de 30. El ejemplo comparativo Z4 era 100 por ciento de polímero 19m. El polímero 19m era un copolímero de etileno/octeno de la invención que tenía un nivel de Zn de 255 ppm, una densidad de 0,866 g/cm³ y un índice de fusión (I₂) de 5. Los polímeros 19j, 19k, 19l y 19m se prepararon de forma sustancialmente similar los ejemplos 1-19 y ejemplos 19a-19h. Un experto en la técnica conoce el modo de manipular las condiciones del procedimiento, como las relaciones de agentes de activación, flujo de hidrógeno, concentración de monómeros, etc. para preparar un polímero diana usando las condiciones de procedimientos ya detalladas en la presente solicitud.

Ejemplos 46-57 (comparativos)

El ejemplo 46 era una combinación de 90 por ciento de polímero 19m y 10 por ciento de PROFAX® PF814, un HMS-PP de la empresa Basell Polyolefins, Elkton, MD. El ejemplo 47 era una combinación de 85 por ciento de polímero 19m y 15 por ciento de PROFAX® PF814. El ejemplo 48 era una combinación de 95 por ciento de polímero 19m y 5 por ciento de PROFAX® PF814. El ejemplo 49 era una combinación de 95 por ciento de polímero 19j y 5 por ciento de PROFAX® PF814. El ejemplo 50 era una combinación de 90 por ciento de polímero 19j y 10 por ciento de PROFAX® PF814. El ejemplo 51 era una combinación de 85 por ciento de polímero 19j y 15 por ciento de PROFAX® PF814. El ejemplo 52 era una combinación de 85 por ciento de polímero 19k y 15 por ciento de PROFAX® PF814. El ejemplo 53 era una combinación de 90 por ciento de polímero 19k y 10 por ciento de PROFAX® PF814. El ejemplo 54 era una combinación de 95 por ciento de polímero 19k y 5 por ciento de PROFAX® PF814. El ejemplo 55 era una combinación de 95 por ciento de polímero 19l y 5 por ciento de PROFAX® PF814. El ejemplo 56 era una combinación de 90 por ciento de polímero 19l y 10 por ciento de PROFAX® PF814. El ejemplo 57 era una combinación de 85 por ciento de polímero 19l y 15 por ciento de PROFAX® PF814.

Los ejemplos comparativos Z1-Z4 y los ejemplos 46-57 se combinaron en seco (si eran una combinación) y seguidamente se moldearon por inyección usando una máquina moldeadora por inyección Arburg 370C de 80 toneladas (disponible en la empresa ARBURG GmbH + Co Kg, Lossburg, Alemania) en una placa de ensayo de 10,16 cm por 15,24 cm por 0,32 cm. El molde tenía una superficie lisa pulida y usó deslizador en frío a través de una entrada en abanico. Las condiciones de moldeo se mantuvieron constantes en un tiempo de ciclo total de 23 segundos (para ensayar la capacidad de las resinas para solidificar rápidamente).

Los ejemplos comparativos Z1-Z4 y los ejemplos 46-57 fueron moldeados por inyección como se describió anteriormente en forma de placas o partes que fueron posteriormente sometidas a un ensayo de “partes adheridas en el molde”, un ensayo de “parte inicialmente adheridas juntas”, dureza Shore A, ensayo de “calidad de partes” y ensayo de “adherencia de partes envejecidas”.

El ensayo de partes adheridas en el molde incluyó observar si las partes moldeadas se adherían a las superficies del molde y no serían expulsadas del molde. Una valoración de “sí” es desfavorable y significa que las partes moldeadas se adhieren al molde y es necesaria una extracción manual. Un “no” es favorable y significa que las partes moldeadas no se adherieron al molde y cayeron al sistema transportador sin una extracción manual. En el ensayo de “partes inicialmente adheridas juntas”, dos partes moldeadas de cada muestra inmediatamente después de ser moldeadas por inyección se colocaron en la parte superior una de otra, se aplicó una presión a mano y las partes moldeadas fueron extraídas una de otra. Se midió la cantidad de fuerza requerida para separar las dos partes una de otra. Se proporcionó una valoración para cada par desde 3 (lo mejor sin adherencia, ninguna fuerza requerida para separar, las dos muestras) hasta 1 (peor, adherencia excesiva, se requirió una fuerza a mano sustancial para separar las dos muestras). Las partes moldeadas seguidamente se apartaron y se alisaron durante 24. Después de 24 horas, se midió la dureza Shore A de cada parte moldeada según la norma ASTM D2240, que se incorpora como referencia a la presente memoria descriptiva. Se registró la media de dos lecturas de la dureza Shore A para cada muestra. Adicionalmente, cada parte moldeada fue graduada en cuanto a “calidad de la parte” y “adherencia de la parte envejecida”. La “calidad de la parte” se valoró desde 5 (lo mejor, parte perfecta absoluta sin espacios vacíos, alabeo o contracciones) hasta 1 (peor, espacios vacíos excesivos, partes ladeadas, contracción excesiva). Se ensayó una “adherencia de partes envejecidas” colocando dos

ES 2 369 161 T3

partes moldeadas en la parte superior una de otra, aplicando una presión a mano y sacando las partes fuera una de otra. Se midió la cantidad de fuerza necesaria para retirar las dos partes una de otra. Se proporcionó una valoración de cada parte desde 5 (lo mejor, sin adherencia, ninguna fuerza necesaria para retirar las dos muestras) hasta 1 (peor, adherencia excesiva, se necesitó una fuerza a mano sustancial para separar las dos muestras). Los resultados de los ensayos para los ejemplos comparativos Z1-Z4 y ejemplos 46-57 se muestran en la Tabla 13 siguiente.

TABLA 13

Muestra	Componente de resina pegajosa flexible	Componente de resina modificadora	Partes de astillas en molde	Partes inicialmente pegadas conjuntamente	Dureza Shore A	Calidad de las partes ²	Adherencia de partes envejecidas ³
Ejemplo comparativo Z1	100 por ciento Polímero 19j	NINGUNO	sí	1	74	3	1
Ejemplo comparativo Z2	100 por ciento Polímero 19k	NINGUNO	sí	1	76	3	1
Ejemplo comparativo Z3	100 por ciento Polímero 19l	NINGUNO	sí	1	71	4	1
Ejemplo comparativo Z4	100 por ciento Polímero 19m	NINGUNO	sí	1	63	4	1
Ejemplo 46	100 por ciento Polímero 19m	10 por ciento PROFAX® PF814	no	3	76	5	5
Ejemplo 47	100 por ciento Polímero 19m	15 por ciento PROFAX® PF814	no	3	77	5	5
Ejemplo 48	100 por ciento Polímero 19m	5 por ciento PROFAX® PF814	no	2	66	4	4
Ejemplo 49	100 por ciento Polímero 19j	5 por ciento PROFAX® PF814	no	2	80	5	4
Ejemplo 50	100 por ciento Polímero 19j	10 por ciento PROFAX® PF814	no	3	81	5	5
Ejemplo 51	100 por ciento Polímero 19j	15 por ciento PROFAX® PF814	no	3	86	5	5
Ejemplo 52	100 por ciento Polímero 19k	15 por ciento PROFAX® PF814	no	3	84	5	5
Ejemplo 53	100 por ciento Polímero 19k	10 por ciento PROFAX® PF814	no	3	84	5	5
Ejemplo 54	100 por ciento Polímero 19k	5 por ciento PROFAX® PF814	no	2	80	5	4

ES 2 369 161 T3

Muestra	Componente de resina pegajosa flexible	Componente de resina modificadora	Partes de astillas en molde	Partes inicialmente pegadas conjuntamente	Dureza Shore A	Calidad de las partes ²	Adherencia de partes envejecidas ³
Ejemplo 55	100 por ciento Polímero 19k	5 por ciento PROFAX® PF814	no	2	80	5	4
Ejemplo 56	100 por ciento Polímero 19k	10 por ciento PROFAX® PF814	no	3	83	5	5
Ejemplo 57	100 por ciento Polímero 19k	15 por ciento PROFAX® PF814	no	3	87	5	5

Nota: (1) La escala del ensayo de las "partes inicialmente pegadas conjuntamente" es 3 = el mejor, 1 = el peor; (2) la escala del ensayo de la "calidad de las partes" es 5 = el mejor (sin adherencia), 1 = el peor (adherencia extrema); (3) la escala de la "pegajosidad de partes envejecidas" es 5 = el mejor (contracción mínima, sin burbujas, sin curvaturas, parte lisa), 1 = el peor (contracción excesiva, burbujas, parte curvada).

Los datos en la Tabla 13 indican que la adherencia y la dureza de los interpolímeros de etileno/ α -olefina de la invención (por ejemplo, los polímeros 19j, 19k, 19l y 19m) pueden ser mejoradas combinando cada uno de ellos con un HMS-PP como PROFAX® PF814.

Algunas de las combinaciones de polímeros descritas en la presente memoria descriptiva pueden proporcionar una mejor combinación de moldeabilidad, apariencia atractiva, ausencia de adherencia y propiedades mecánicas de cualquiera de los componentes de las combinaciones de polímeros solas. Por ejemplo, los ejemplos 21-26, que son combinaciones de polímeros 19f y al menos otro polímero, demuestran un mejor equilibrio de módulo de flexión, resistencia al desgarramiento y temperatura de penetración de 0,1 mm mediante TMA que los del polímero 19f solo (es decir el ejemplo ente) o los ejemplos comparativos M-P, que no son combinaciones de polímeros. Análogamente, las combinaciones de polímeros que comprenden polímero 19a, 19b o 19i (es decir, los ejemplos 34-36, 38-40 y 42-44) tienen un mejor equilibrio de temperatura de penetración de 1 mm mediante TMA y recuperación elástica que KRATON® GI652, AFFINITY® EG8100 o los correspondientes polímeros 19a, 19b o 19i solos. Análogamente, las combinaciones de polímeros que comprenden polímeros 19j, 19k, 19l o 19m (es decir, los ejemplos 46-57) tienen un mejor equilibrio de adherencia (es decir, una adherencia inferior) y dureza (es decir, una dureza superior) que los correspondientes polímeros 19j, 19k, 19l o 19m solos.

Ejemplos 58-63

Se llevan a cabo polimerizaciones en solución continua en un reactor bien mezclado controlado por ordenador. Se combinan disolvente de alcanos mixtos purificados ISOPAR® E disponible en la empresa ExxonMobil Chemical Company), etileno, 1-octeno e hidrógeno (cuando se usa) y se alimentan a un reactor de 102 metros cúbicos. Las alimentaciones al reactor se miden mediante controladores del flujo másico. La temperatura de la corriente de alimentación se controla mediante el uso de un intercambiador de calor enfriado con glicol antes de entrar en el reactor. Las soluciones de componentes catalíticos se miden usando bombas y medidores de flujo másico. El reactor se hace funcionar lleno de líquido a aproximadamente 379 MPa de presión. Tras salir del reactor, se inyectan agua y aditivo en la solución de polímero. El agua hidroliza los catalizadores y termina las reacciones de polimerización. La solución posterior al reactor se calienta seguidamente en la preparación para una desvolatilización en dos fases. El disolvente y los monómeros sin reaccionar se retiran durante el procedimiento de desvolatilización. La materia fundida de polímero se hace bombear a una matriz para una operación de cortes de gránulos bajo agua.

Los detalles y los resultados del procedimiento están recogidos en la Tabla 14. Las propiedades de los polímeros seleccionados se proporcionan en la Tabla 15.

Tabla 14. Condiciones de la polimerización para los ejemplos de polímeros 58-63

Ej.	C ₈ H ₁₆ kg/h	Disolv. kg/h	H ₂ sccm ¹	T °C	Cat. Al ₂ conc. ppm	Cat. Al flujo kg/h	Cat. B ₂ ³ conc. ppm	Cat. B ₂ flujo kg/h	DEZ conc. % p	DEZ flujo kg/h	Co- cat. 1 conc. ppm	Co- cat. 1 flujo kg/h	[C ₂ H ₄] molar/ [DEZ] molar x 1000	Veloc. ⁴ de polim. kg/h	Conv. ⁵ % p	Polímero % p	Ef. ⁶
58	37,8	846,5	520	120	600	0,52	100	0,35	12500	0,68	7994	0,37	0,75	82	90,7	16,9	135400
59	37,7	936,8	697	120	495	0,66	100	0,63	15000	0,88	4000	0,89	0,76	93	88,7	17,7	240600
60	50,5	1145,5	2656	120	600	0,80	100	0,52	27000	0,80	7994	0,58	1,36	108	90,7	16,6	200400
61	36,6	1087,2	1327	120	583	0,78	100	1,30	17700	1,13	7475	0,75	1,36	102	92,2	16,8	174900
62	49,9	1139,0	2333	120	600	0,69	100	0,61	30000	0,89	7787	0,58	1,81	107	90,7	16,5	204900
63	39,5	1087,7	3566	120	600	0,81	100	0,74	30000	0,85	7994	0,62	1,54	99	89,0	16,5	176800

¹ patrón cm³/min² [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amino)(2-isopropilfenil)(α -naftalen-2-dil(6-piridin-2-dil)metano)]hafnio-dimetilo³ bi-(1-(2-meteilciclohexil)etil)(2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil)irmino)circonio-dimetilo⁴ velocidad de producción de polímero⁵ porcentaje en peso de conversión de etileno en reactor⁶ eficacia, kg polímero/kg Hf + Zr

Tabla 15. Propiedades físicas de polímeros para ejemplos de polímeros 58-63

Ej. polímero n°	Densidad (g/cm ³)	l ₂	l ₁₀	l ₁₀ /l ₂	Mp (g/mol)	Mn (g/mol)	Mp/Mn	Calor de fusión (J/g)	T _m (°C)	T _c (°C)	T _{CRYSTAF} (°C)	T _{m-CRYSTAF} (°C)	CRYSTAF Área del pico (porcentaje en peso)
58	0,866	0,5	4,2	7,6	144400	63330	2,3	27,89	119,2	93,9	74,9	44,3	5
59	0,877	0,5	3,9	7,2	144500	69400	2,1	48,41	120,3	98,5	75,3	45	9,1
60	0,866	5	36,7	7,3	86950	38700	2,4	24,97	118,7	99,6	30	88,7	100
61	0,887	5,1	34,9	6,8	125900	58430	2,2	28,22	119,3	95,1	51,4	67,9	53,9
62	0,866	14,5	105,1	7,2	67110	30670	2,2	22,59	117,7	97,7	30	87,7	100
63	0,877	14,96	104,6	6,99	62970	25540	2,5	58,58	120,9	102	30	90,9	100

ES 2 369 161 T3

El ejemplo comparativo AA1 es un copolímero de etileno/octeno que tiene una densidad de 0,868 g/cm³ y un índice de fusión de 0,5 g/10 min (190°C/2,16 kg). Está disponible en el comercio bajo la marca registrada ENGAGE® 8150 (The Dow Chemical Company). El ejemplo comparativo AA2 es un copolímero de etileno/octeno que tiene una densidad de 0,864 g/cm³ y un índice de fusión de 13 g/10 min (190°C/2,16 kg). Está disponible en el comercio bajo la marca registrada ENGAGE® 8150 (The Dow Chemical Company).

Las combinaciones de los ejemplos 58-63 y los ejemplos comparativos AA1 y AA2 con aceite se prepararon en un extrusor de dos husillos de 30 mm ZSK. La resina pura fue alimentada usando un dispositivo de alimentación Loss-In-Weight Feeder y el aceite fue alimentado con un motor accionado a través de una bomba hélice. Se usó un granulador bajo agua a escala de laboratorio con una matriz de orificio para granular el compuesto.

La pérdida de aceite por exudación se analizó en placas moldeadas por inyección de 10,16 cm x 10,16 cm x 0,30 cm. Después de moldear, las placas fueron acondicionadas durante 48 horas a la temperatura del ensayo (23°C y -5°C) y fueron verificadas en cuanto a la pérdida de aceite limpiando con un tejido absorbente y volviendo a pesar cada 48 horas hasta que se consiguió un peso constante. La absorción máxima de aceite se definió como el contenido de aceite para el cual no se producía ninguna exudación mínima de aceite.

Las propiedades termomecánicas (TMA), dureza, propiedades de deformación permanente por compresión, resistencia al desgarramiento, resistencia a la tracción, características de flujo, módulo de flexión y DSC se midieron para los ejemplos comparativos AA1 y AA2 y para los ejemplos 58-63 y para las combinaciones de estos polímeros con aceite.

La temperatura de penetración medida mediante la técnica análisis mecánico térmico (TMA) se midió como se indicó anteriormente. El experimento terminó cuando la sonda penetró 0,1 mm y 1 mm, respectivamente, en la muestra.

La dureza Shore A de cada muestra se midió según la norma ASTM D2240, que se incorpora como referencia a la presente memoria descriptiva.

Las propiedades de deformación permanente por compresión de cada muestra a 27°C y 70°C se midieron según la norma ASTM D395, que se incorpora como referencia a la presente memoria descriptiva.

El módulo de flexión de cada muestra se midió según la norma ASTM D790, que se incorpora como referencia a la presente memoria descriptiva.

La resistencia al desgarramiento de cada muestra se midió según la norma ASTM D624, que se incorpora como referencia a la presente memoria descriptiva.

La resistencia a la tracción de cada muestra se midió según la norma ASTM D638, que se incorpora como referencia a la presente memoria descriptiva.

Las características de flujo se midieron a través de la reología de capilaridad a 190°C y 230°C. Las mediciones de DSC se tomaron como se indicó anteriormente.

El aceite usado en las combinaciones fue ParaLux® 6001R (Chevron Corp.), un aceite parafínico de viscosidad media (12,5 cSt de viscosidad a 100°C mediante la norma ASTM D445) (gravedad específica 0,8747 a 15,5°C mediante la norma ASTM D1250). El contenido de aceite se expresa como porcentaje en peso de aceite presente en la combinación rellena de aceite.

La Figura 10 muestra la absorción máxima de aceite para los ejemplos 58-63 y los ejemplos comparativos AA1 y AA2 a temperatura ambiente, 5°C y 10°C. Como se puede observar, los ejemplos 58-63 muestran una retención de aceite mayor o equivalente a cada temperatura en comparación con los ejemplos comparativos AA1 y AA2 de densidades e índice de fusión similares. La Tabla 16 muestra la retención máxima de aceite a temperatura ambiente, 5°C y 10°C para los ejemplos 58-63 y ejemplos comparativos AA1 y AA2. Aunque no se desean vinculaciones de carácter teórico, se cree que los interpolímeros de etileno/ α -olefina muestran una absorción de aceite superior debido a la naturaleza de su estructura de bloques única, en la que los bloques amorfos permiten un mayor hinchamiento e incorporación de aceite.

ES 2 369 161 T3

TABLA 16

Muestra	Aceite max. a TA	Aceite max. a 5°C	Aceite máx. a 10°C
Ej. comp. AA1	40	30	40
Ej. comp. AA2	40	40	50
58	50	40	40
59	40	50	50
60	50	50	50
61	40	40	40
62	50	50	50
63	50	40	40

TABLA 17

Ajuste de la compresión (23°C, 70°C), TMA y Shore A para Ejemplo 58

Contenido de aceite (porcentaje p)	Ajuste compresión (23°C)	Ajuste compresión (70°C)	TMA (1 mm, °C)	Shore A
10	21	62	49	55
20	17	66	46	48
30	17	62	42	39
40	13	62	40	31
50	15	73	35	19

TABLA 18

Ajuste de la compresión (23°C, 70°C), TMA y Shore A para Ejemplo 59

Contenido de aceite (porcentaje p)	Ajuste compresión (23°C)	Ajuste compresión (70°C)	TMA (1 mm, °C)	Shore A
10	17	42	93	70
20	13	42	82	64
30	18	44	65	57
40	13	42	54	47
50	16	37	48	36

ES 2 369 161 T3

TABLA 19

Ajuste de la compresión (23°C, 70°C) y Shore A para Ejemplo 60

Contenido de aceite (porcentaje p)	Ajuste compresión (23°C)	Ajuste compresión (70°C)	Shore A
10	20	77	58
20	19	68	42
30	22	64	33
40	19	66	21
50	23	74	12

TABLA 20

Ajuste de la compresión (23°C, 70°C), TMA y Shore A para Ejemplo 61

Contenido de aceite (porcentaje p)	Ajuste compresión (23°C)	Ajuste compresión (70°C)	TMA (1 mm, °C)	Shore A
10	15	50	108	83
20	12	49	99	76
30	14	48	89	68
40	22	54	75	59
50	21	55	61	46

TABLA 21

Ajuste de la compresión (23°C, 70°C), TMA y Shore A para Ejemplo 62

Contenido de aceite (porcentaje p)	Ajuste compresión (23°C)	Ajuste compresión (70°C)	Shore A
10	23,78	76,1	55
20	25,26	73,75	46
30	20,57	80,54	36
40	27,72	73,74	31
50	35	81,7	15

ES 2 369 161 T3

TABLA 22

Ajuste de la compresión (23°C, 70°C), TMA y Shore A para Ejemplo 61

Contenido de aceite (porcentaje p)	Ajuste compresión (23°C)	Ajuste compresión (70°C)	TMA (1 mm, °C)	Shore A
10	25	110	55	66
20	23	103	51	59
30	22	375	47	52
40	20	413	43	43
50	17	413	39	33

La Figura 11 muestra el valor de Shore A representado gráficamente frente al contenido de aceite (porcentaje en peso) para los Ejemplos 58, 60 y 61, y para el ejemplos comparativo AA1. La Figura 12 muestra la TMA representada gráficamente para el valor de Shore A para los ejemplos 58, 59 y 61 así como el ejemplo comparativo AA1. La Figura 13 muestra la deformación permanente por compresión a 23°C representado gráficamente frente a Shore A para los ejemplo 58 y 61 y para el ejemplo comparativo AA1. La Figura 14 representa la deformación permanente por compresión a 70°C representado gráficamente frente al valor de Shore A para los ejemplos 58 y 62 y el ejemplo comparativo AA1. Aunque no se desean vinculaciones a ninguna teoría particular, se cree que los interpolímeros de etileno/ α -olefina muestran un mantenimiento superior de los valores de deformación permanente por compresión bajos a una incorporación superior de aceite debido a su estructura de bloques únicas.

La Tabla 23 siguiente muestra los datos de la reología de capilaridad (viscosidad frente a velocidad de cizallamiento) a niveles variables de aceite para el ejemplo 58 y para el ejemplo 62 no relleno con aceite. La Figura 15 muestra la viscosidad representada gráficamente frente a la velocidad de cizallamiento para estos datos.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 369 161 T3

TABLA 23
Reología de la capilaridad

Ejemplo	Velocidad de cizallamiento (1/s)	Viscosidad (Pa.s)
58	108,006	2329,39
	218,85	1305,85
	415,718	870,594
	868,255	445,986
	1562,56	266,918
	3224,07	137,885
	6126,93	74,4509
	8156,91	58,6925
	12243	40,4875
	19598	27,0146
	106,243	1264,49
58 + 10% aceite	214,548	751,4
	381,716	507,121
	647,722	345,052
	953,737	266,993
	1446,03	209,458
	2482,52	140,7
	4858,49	82,1994
	7773,67	55,6945
	106,532	940,064
58 + 20% aceite	215,479	552,613
	383,309	374,379
	646,643	254,971
	981,928	192,164
	1457,4	151,259
	2365,09	108,441
	4459,67	66,8205
	9157,98	35,8736
	14424	24,1736
	106,199	684,253

ES 2 369 161 T3

	Ejemplo	Velocidad de cizallamiento (1/s)	Viscosidad (Pa.s)
5	58 + 30% aceite	209,987	415,85
		371,798	285,782
		636,687	193,739
10		1040,63	135,554
		1579,05	101,707
		2388,98	76,6834
15		4166,59	51,5886
		8153,55	29,6579
		12842	20,2091
20			
		106,118	477,618
25	58 + 40% aceite	208,64	292,68
		364,802	204,218
		631,361	138,309
30		1054,74	94,3702
		1685,78	67,0135
		2582,47	48,7107
35		4236,04	34,3091
		7563,5	21,7181
40		11912,7	15,0706
		107,706	232,454
45	58 + 50% aceite	205,25	139,832
		326,368	112,263
		560,382	80,638
50		955,917	55,5765
		1563,64	39,4436
		2420,39	28,7616
55		4033,85	20,2851

60

65

ES 2 369 161 T3

La Tabla 24 muestra la resistencia a la tracción y los datos de alargamiento para el ejemplo 58 y el ejemplo comparativo AA1 a niveles variables de aceite. La Figura 16 muestra la resistencia a la tracción en MPa representada gráficamente frente al alargamiento en tanto por ciento para el ejemplo 58 con 0 por ciento en peso, 20 por ciento en peso y 50 por ciento en peso y para el ejemplo comparativo AA1 con 0 por ciento en peso, 30 por ciento en peso y 40 por ciento en peso.

TABLA 24

Datos de resistencia a la tracción

Ej. Comp. AA1		Ej. Comp. AA1 + 30% aceite		Ej. Comp. AA1 + 40% aceite		Ej. 58		Ej. 58 + 20%		Ej. 58 + 50%	
Tensión (MPa)	Deform. (%)	Tensión (MPa)	Deform. (%)	Tensión (MPa)	Deform. (%)	Tensión (MPa)	Deform. (%)	Tensión (MPa)	Deform. (%)	Tensión (MPa)	Deform. (%)
4,1	1	4,1	5	2,7	7	8,9	1	3,4	2	0	2
11,7	1	7,5	5	7,5	8	16,5	1	24,8	6	4,8	6
20,0	2	11,7	6	11,0	9	73,2	3	30,3	7	6,8	8
31,0	3	28,2	10	15,1	11	67,5	8	35,8	9	8,9	9
42,7	4	70,3	25	48,2	26	75,8	9	41,3	11	29,6	51
55,1	5	102,7	51	72,4	50	82,7	11	80,6	52	73,2	100
67,5	6	130,3	100	97,9	101	114,4	25	93,0	100	43,4	150
81,3	8	151,0	151	113,7	152	1392,2	49	102,7	150	48,2	201
93,7	10	166,8	201	128,9	202	164,0	100	111,6	201	53,0	252
135,1	16	181,3	250	141,3	251	184,0	151	119,9	251	57,9	301
157,8	22	194,4	299	153,0	301	202,7	200	128,9	301	62,7	351
170,3	26	206,1	350	162,7	350	223,3	250	137,2	350	67,5	401
185,4	31	217,8	401	172,3	401	246,1	301	146,8	401	72,3	450
219,2	52	228,9	450	181,3	450	274,4	352	157,2	451	77,2	501
248,2	76	240,6	501	190,2	500	307,5	401	168,9	501	83,4	550
270,9	101	252,3	551	200,6	551	315,7	452	182,0	551	889,6	600
293,0	127	266,1	600	210,9	600			197,1	601	97,1	651
311,6	150	281,3	650	224,0	651			214,4	651	104,1	700
330,2	175	297,8	700	235,7	701			234,4	700	112,3	750
348,1	200	317,8	751	244,7	751			255,7	750	121,3	800
350,2	202	340,6	81	258,5	800			376,4	800	129,6	851
367,4	225	372,3	852	279,9	851			296,4	850	139,2	901
386,1	251	431,6	900	305,4	901			316,4	900	148,2	951
403,3	276	489,5	922	335,7	951			324,7	921	156,5	101
418,5	300			373,6	1000					165,4	1056
430,9	326			374,3	1001						
				348,0	1012						

ES 2 369 161 T3

Las Tablas 25 y 26 siguientes muestran un análisis de DSC para el Ejemplo 58 y el ejemplo comparativo AA1 a niveles variables de aceite. La Tabla 25 muestra que el ejemplo 58 mantiene su entalpía de fusión hasta una incorporación de 50 por ciento de aceite. Sin embargo, la Tabla 26 muestra que el ejemplo comparativo AA1 solo mantiene su entalpía de fusión hasta 30 por ciento en peso de incorporación de aceite.

TABLA 25

Análisis de DSC del Ejemplo 58

Contenido de aceite (Porcentaje p)	Tg (°C)	Tc (°C)	Tm (°C)	Hm (J/g)	Hm, Ej. 58 (J/g)
0	-60	97	121	27	27
10	-63	101	119	23	25
20	-64	98	121	20	25
30	-66	98	119	18	26
40	-67	96	117	17	28
50	-68	95	116	14	27

TABLA 26

Análisis de DSC del Ejemplo comparativo AA1

Contenido de aceite (Porcentaje p)	Tg (°C)	Tc (°C)	Tm (°C)	Hm (J/g)	Hm, Ej. 58 (J/g)
0	-54	42	57	32	32
10	-57	41	58	28	31
20	-59	39	56	23	29
30	-65	37	55	21	30
40	-67	33	52	15	24
50	-	-	-	-	-

Como se demostró anteriormente, las realizaciones de la invención proporcionan diversas combinaciones de polímeros que poseen propiedades físicas y mecánicas únicas que son adecuadas para preparar artículos moldeados para una diversidad de aplicaciones. Las combinaciones tienen un módulo relativamente bajo, mientras mantienen una resistencia al calor relativamente elevada. Este equilibrio de propiedades hace que las combinaciones sean adecuadas para preparar artículos moldeados flexibles. Además de ello, algunas combinaciones exhiben poca o ninguna adherencia en la superficie.

Aunque la invención ha sido descrita con respecto a un número limitado de realizaciones, las características específicas de una realización no deben ser atribuidas a otras realizaciones de la invención. Ninguna realización única es representativa de todos los aspectos de la invención. En algunas realizaciones, las combinaciones o métodos pueden incluir numerosos compuestos o etapas no mencionados en la presente memoria descriptiva. En otras realizaciones, las composiciones o métodos no incluyen, o están sustancialmente exentas de cualesquiera compuestos o etapas no enumerados en la presente memoria descriptiva. Existen variaciones y modificaciones de las realizaciones descritas. Finalmente, cualquier número descrito en la presente memoria descriptiva debe ser entendido que significa un valor aproximado, independientemente de si se usa la palabra “alrededor” o “aproximadamente” en la descripción del número. Las reivindicaciones anejas están destinadas a abarcar todas esas modificaciones y variaciones que caen dentro del alcance de la invención.

ES 2 369 161 T3

REIVINDICACIONES

1. Una combinación de polímeros, que consiste en:

(i) al menos un interpolímero de etileno/ α -olefina, en que el interpolímero de etileno/ α -olefina:

(a) tiene una M_p/M_n de aproximadamente 1,7 a aproximadamente 3,5, al menos un punto de fusión, T_m , en grados Celsius, y una densidad, d en gramos/centímetro cúbico, en que los valores numéricos de T_m y d se corresponden a la relación:

$$T_m \geq -2002,9 + 4538,5(d) - 2422,2(d)^2; \text{ o}$$

(b) tiene una M_p/M_n de aproximadamente 1,7 a aproximadamente 3,5 y se **caracteriza** por un calor de fusión, ΔH en J/g y una cantidad delta ΔT , en grados Celsius, definida como la diferencia de temperaturas entre el pico más alto de DSC y el pico más alto de CRYSTAF, en que los valores numéricos de ΔT y ΔH tienen las siguientes relaciones:

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

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

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

(c) se **caracteriza** por una recuperación elástica, Re , en porcentaje a una deformación de 300 por ciento y 1 ciclo medido con una película moldeada por comprensión del interpolímero del etileno/ α -olefina y tiene una densidad d , en gramos/centímetro cúbico, en que los valores numéricos de Re y d satisfacen la siguiente relación cuando el interpolímero de etileno/ α -olefina está sustancialmente exento de una fase reticulada:

$$Re > 1481 - 1629(d); \text{ o}$$

(d) tiene una fracción molecular que eluye entre 40°C y 130°C cuando es fraccionada usando TREF, **caracterizada** porque la fracción tiene un contenido de comonomeros en moles de al menos 5 por ciento mayor que el de una fracción de interpolímero de etileno al azar comparable que eluye entre las mismas temperaturas, en que dicho interpolímero de etileno al azar comparable tiene el(o los) mismo(s) comonomero(s) y tiene un índice de fusión, densidad y contenido de comonomeros en moles (basado en el polímero completo) dentro de un 10 por ciento del correspondiente al interpolímero de etileno/ α -olefina; o

(e) se **caracteriza** por un módulo de almacenamiento a 25°C , G' (25°C) y un módulo de almacenamiento a 100°C , G' (100°C), en que la relación de G' (25°C) a G' (100°C) es de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 10:1; o

(f) al menos una fracción molecular que eluye entre 40°C y 130°C cuando es fraccionada usando TREF, **caracterizada** porque la fracción tiene un índice de bloques de al menos 0,5 y hasta aproximadamente 1 y una distribución de pesos moleculares, M_p/M_n , mayor que aproximadamente 1,3; o

(g) un índice de bloques medio mayor que cero y hasta aproximadamente 1,0 y una distribución de pesos moleculares M_p/M_n , mayor que aproximadamente 1,3; y

(ii) al menos un aceite.

2. La combinación de polímeros de la reivindicación 1, en la que el interpolímero de etileno/ α -olefina tiene una M_p/M_n de 1,7 a 3,5, al menos un punto de fusión T_m , en grados Celsius y una densidad, d en gramos/cm cúbico, en que los valores numéricos de T_m y d corresponden a la relación:

$$T_m > 858,91 - 1825,3(d) + 1112,8(d)^2.$$

ES 2 369 161 T3

3. La combinación de polímeros de la reivindicación 1 ó 2, en la que el interpolímero de etileno/ α -olefina tiene una M_p/M_n de 1,7 a 3,5 y se **caracteriza** por un calor de fusión, ΔH en J/g y una cantidad delta, ΔT , en grados Celsius, definida como la diferencia de temperaturas entre el pico más alto de DSC y el pico más alto de CRYSTAF, en que los valores numéricos de ΔT y ΔH tienen las siguientes relaciones:

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

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

en que el pico de CRYSTAF se determina usando al menos un 5 por ciento del polímero acumulativo, y si menos de un 5 por ciento del polímero tiene un pico de CRYSTAF identificable, entonces la temperatura de CRYSTAF es de 30°C .

4. La combinación de polímeros de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en la que el interpolímero de etileno/ α -olefina se **caracteriza** por una recuperación elástica, Re , en un porcentaje a 300 por ciento de deformación 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, en que los valores numéricos Re y d satisfacen la siguiente relación cuando el interpolímero de etileno/ α -olefina está sustancialmente exento de una fase reticulada:

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

5. La combinación de polímeros de la reivindicación 4, en la que los valores numéricos de Re y d satisfacen la siguiente relación:

$$Re > 1491 - 1629(d),$$

preferentemente la siguiente relación:

$$Re > 1501 - 1629(d),$$

más preferentemente la siguiente relación:

$$Re > 1511 - 1629(d).$$

6. La combinación de polímeros de cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en la que el interpolímero de etileno/ α -olefina tiene un contenido de comonomero de la fracción de TREF que eluye entre 40 y 130°C mayor o igual a la cantidad $(-0,2013) T + 21,07$, en que T es valor numérico de la fracción de TREF medida en grados centígrados.

7. La combinación de polímeros de cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en la que el interpolímero de etileno/ α -olefina se **caracteriza** por un módulo de almacenamiento a 25°C , G' (25°C) y un módulo de almacenamiento a 100°C , G' (100°C) en que la relación de G' (25°C) a G' (100°C) es de 1:1 a 10:1.

8. La combinación de polímeros de cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en la que la α -olefina en el interpolímero de etileno/ α -olefina es estireno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 4-metil-1-penteno, norborneno, 1-deceno, 1,5-hexadieno o una combinación de los mismos.

9. La combinación de polímeros de cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en la que el interpolímero de etileno/ α -olefina está presente en el intervalo de 50 por ciento a 95 por ciento en peso de la composición total.

10. La combinación de polímeros de cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en la que el aceite es un aceite aromático, aceite nafténico, aceite parafínico o una combinación de los mismos.

11. La combinación de polímeros de cualquiera de las reivindicaciones 1-12, en que la combinación comprende aceite en una cantidad hasta aproximadamente 50 por ciento por ciento en peso, inclusive preferentemente en una cantidad en el intervalo de 5 por ciento en peso a 50 por ciento en peso, más preferentemente en una cantidad en el intervalo de 10 por ciento a 40 por ciento, tal como en una cantidad en el intervalo de 20 por ciento en peso a 30 por ciento en peso, o en una cantidad en el intervalo de 10 por ciento en peso a 20 por ciento en peso.

ES 2 369 161 T3

12. La combinación de polímeros de cualquiera de la reivindicaciones 1-11, que comprende adicionalmente al menos un aditivo, siendo preferentemente el aditivo un agente de deslizamiento, agente antibloqueante, plastificante, antioxidante, estabilizador UV, colorante o pigmento, material de carga, lubricante, agente antiempañamiento, adyuvante de flujo, agente acoplante, agente reticulante, agente nucleante, tensioactivo, disolvente, material ignífugo, agente antiestático o una combinación de los mismos.

13. La combinación de polímeros de cualquiera de la reivindicaciones 1-12, en la que el interpolímero de etileno/ α -olefina tiene al menos una fracción molecular que eluye entre 40°C y 130°C cuando es fraccionado usando TREF, **caracterizada** porque la fracción tiene un índice de bloques de al menos 0,5 y hasta aproximadamente 1 y una distribución de pesos moleculares, M_p/M_n , mayor que aproximadamente 1,3.

14. La combinación de polímeros de cualquiera de la reivindicaciones 1-13, en la que el interpolímero de etileno/ α -olefina tiene un índice de bloques medio mayor que cero y hasta aproximadamente 1,0 y una distribución de pesos moleculares, M_p/M_n , mayor que aproximadamente 1,3.

15. Un artículo moldeado flexible, que comprende la combinación de polímeros de cualquiera de las reivindicaciones 1-14, siendo seleccionado preferentemente el artículo moldeado flexible entre el grupo que consiste en juguetes, fijaciones, mangos de tacto suave, tiras de frotación de parachoques, suelos, alfombrillas para coches, ruedas, correas, mobiliario y pedales, etiquetas, sellos, juntas como juntas estáticas y dinámicas, puertas de automóviles, placas de paragolpes, componentes de rejillas, paneles oscilantes, manguitos, forros, suministros de oficina, sellos, envolturas, diafragmas, tubos, tapaderas, tapones, pistones de inyección, sistemas de suministro, aperos de cocina, zapatos, bolsas de zapatos, suelas de zapatos y sus combinaciones.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

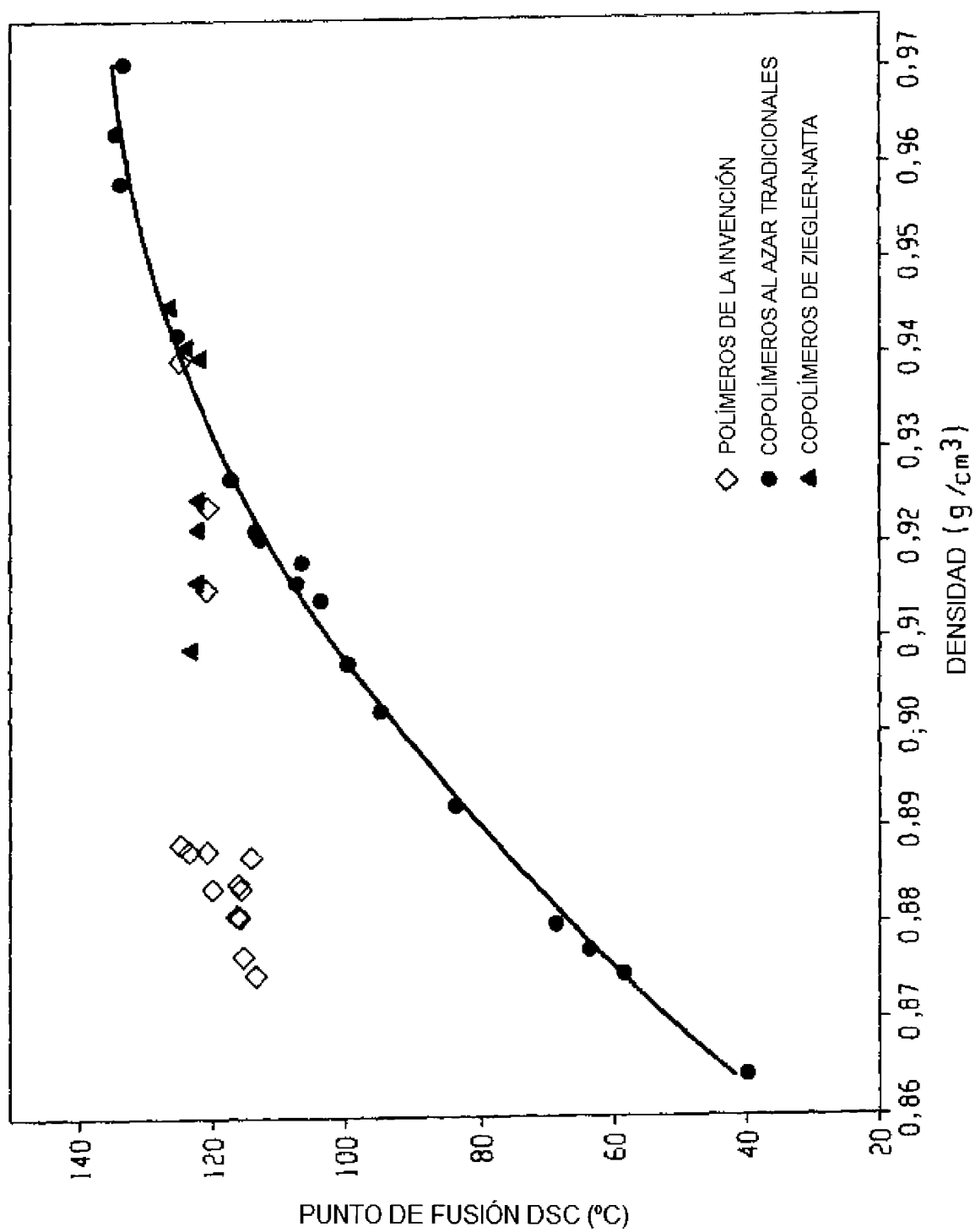


Fig. 1

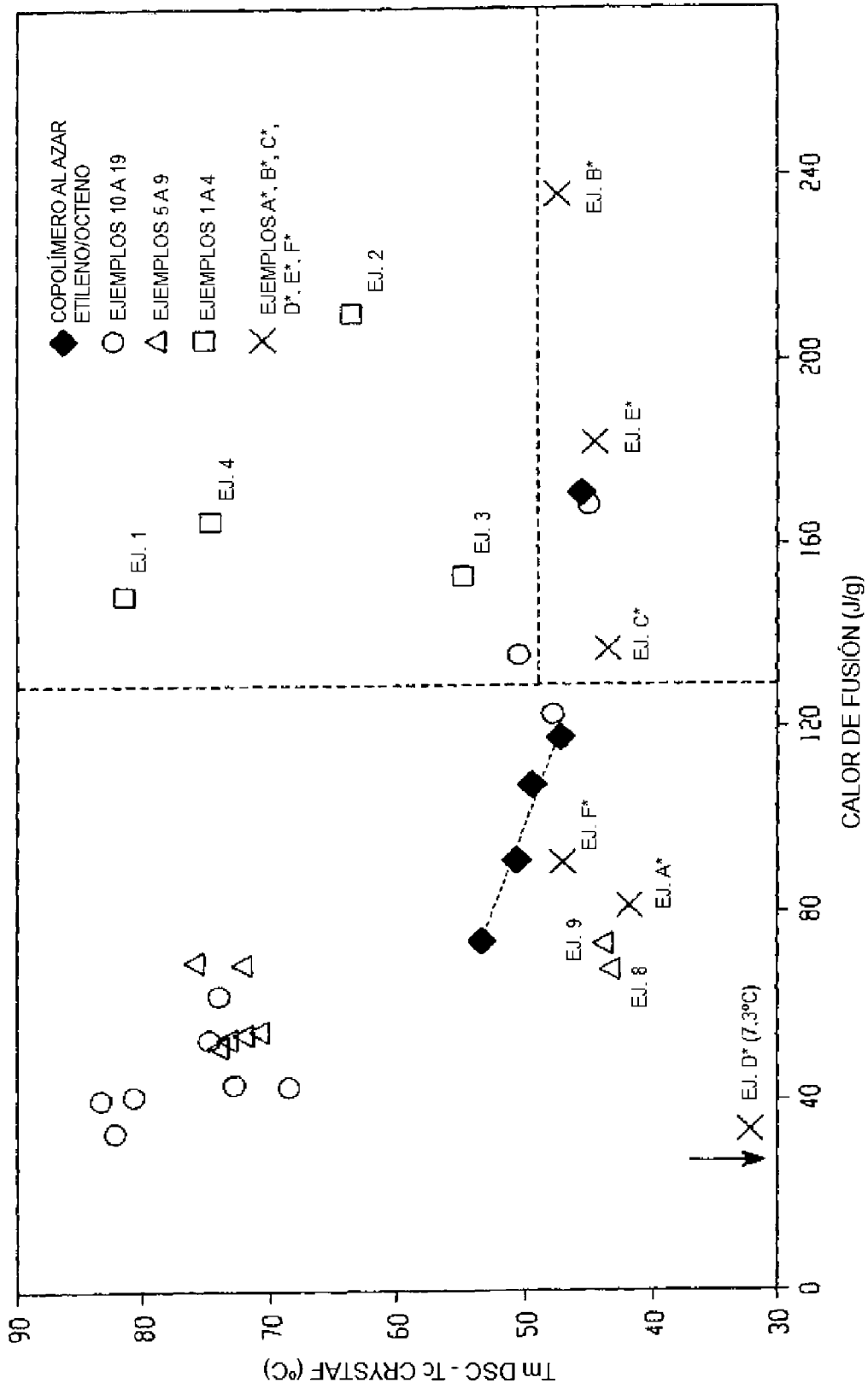


Fig. 2

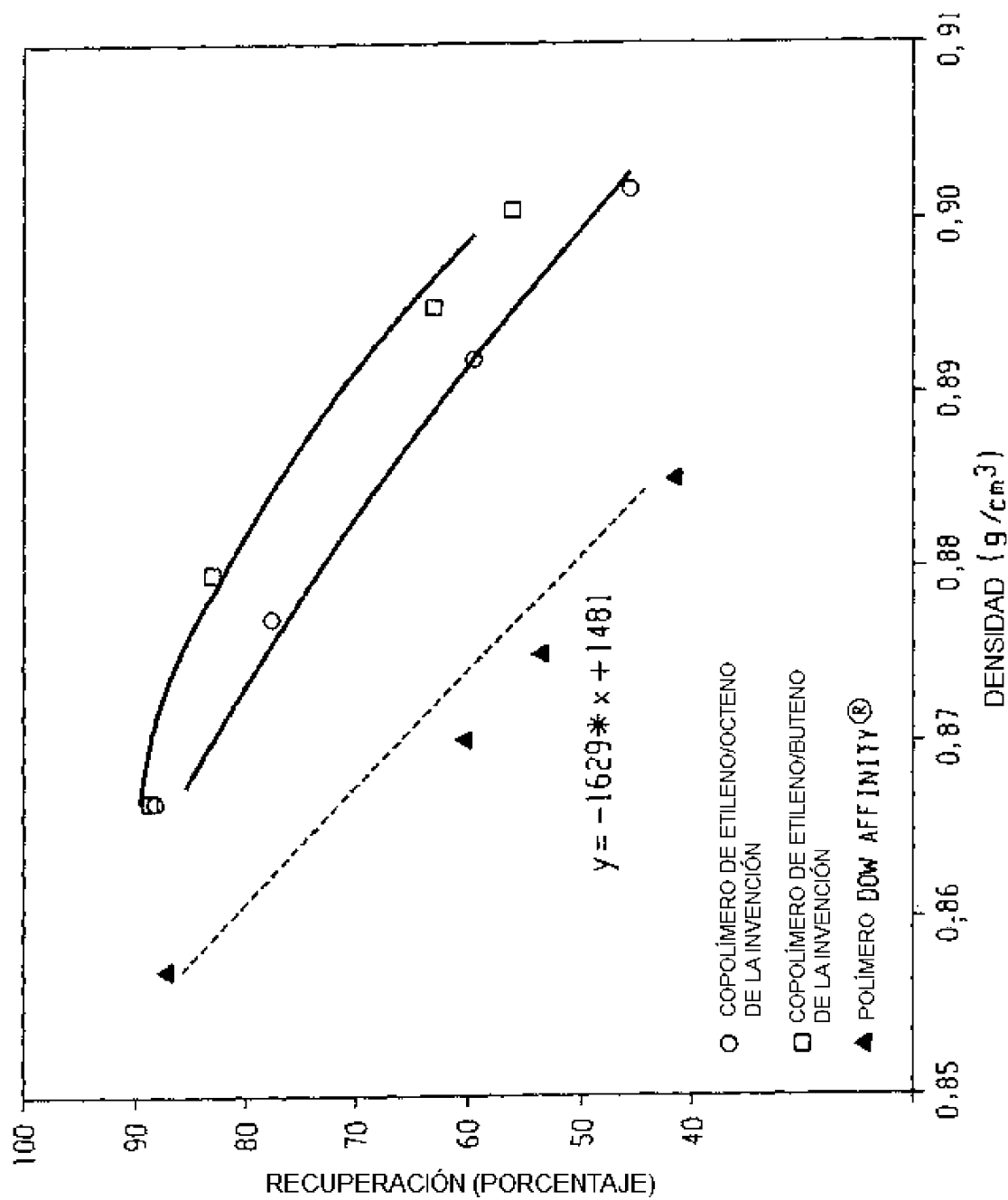


Fig. 3

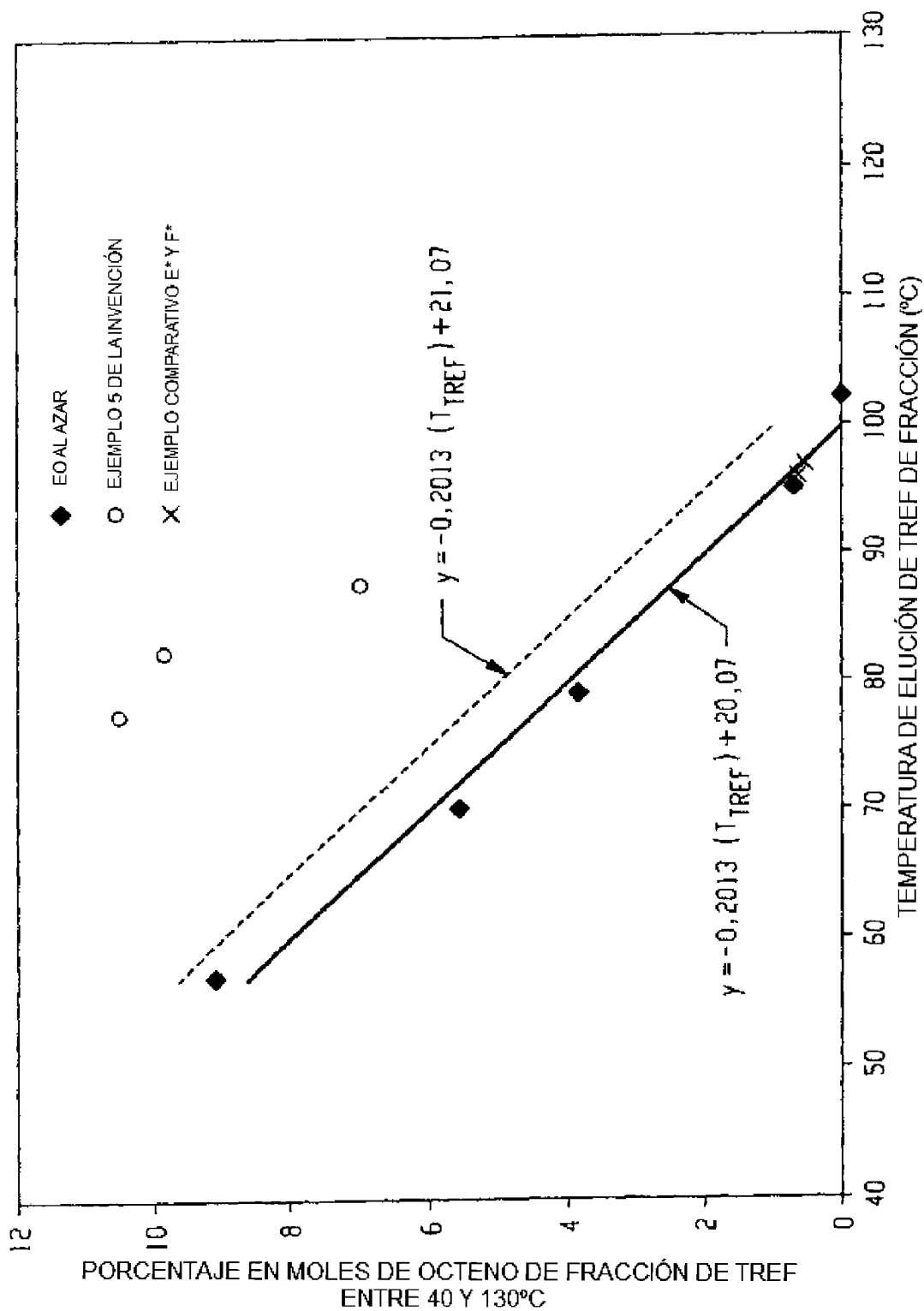


Fig. 4

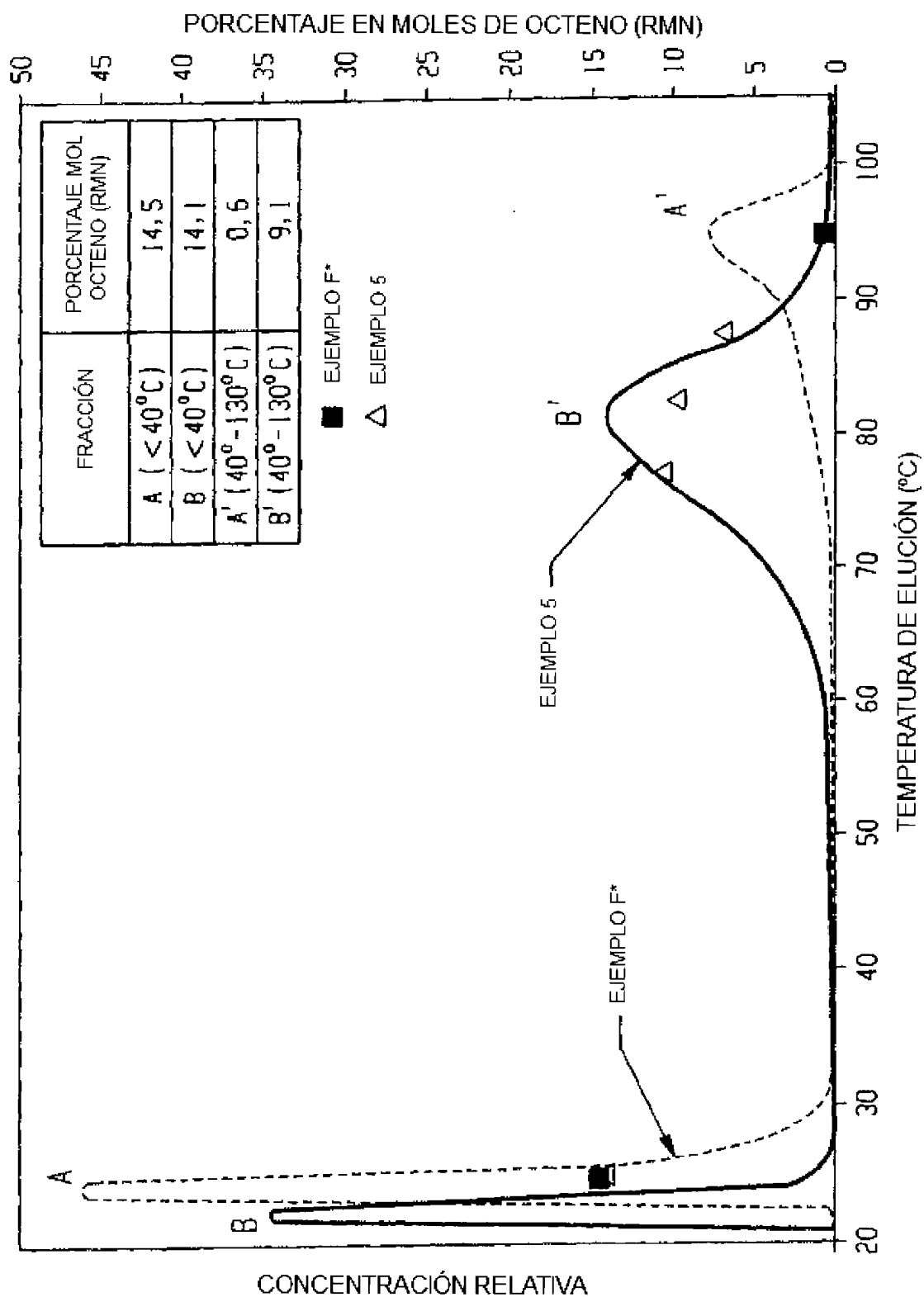


Fig. 5

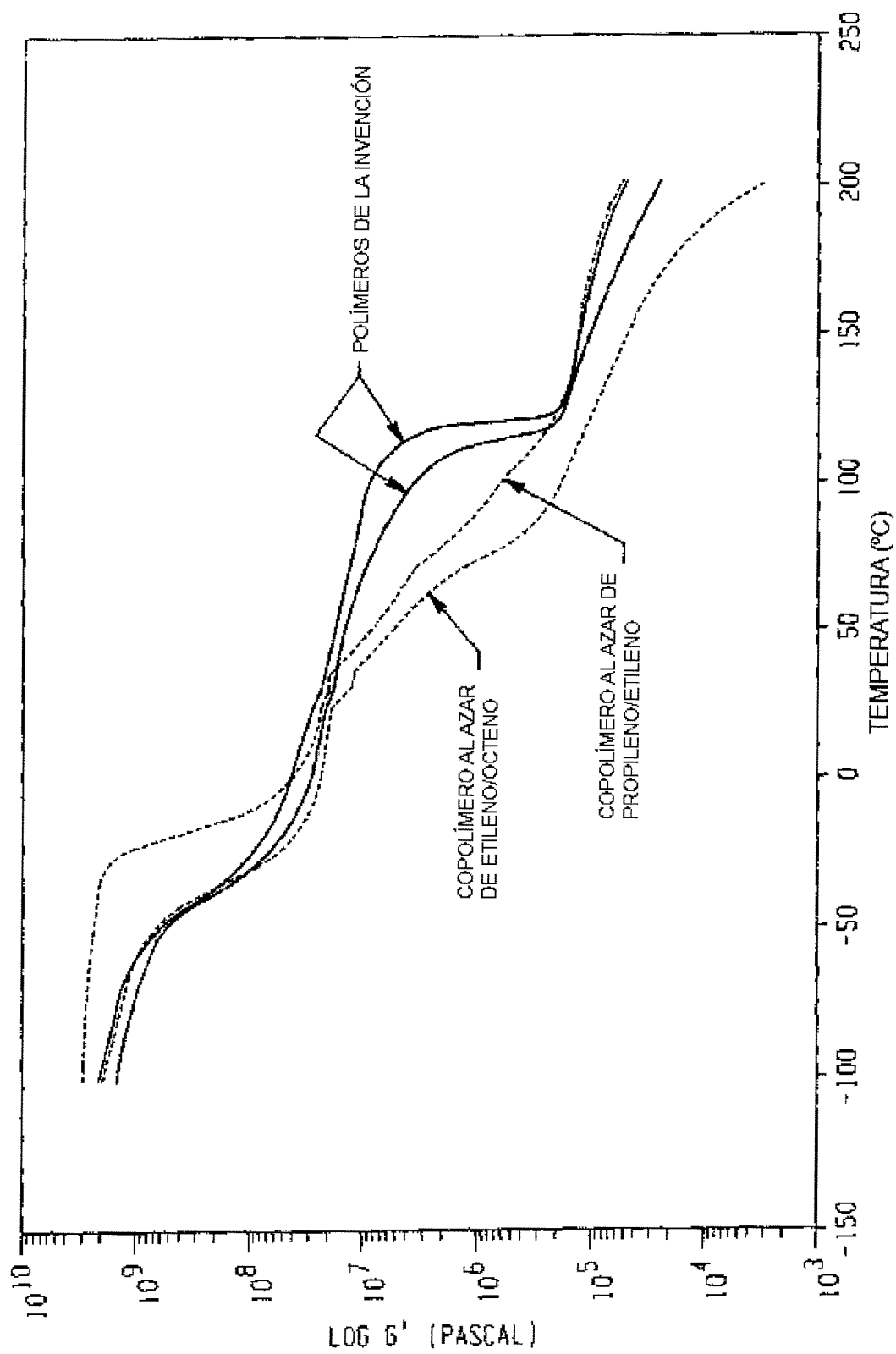


Fig. 6

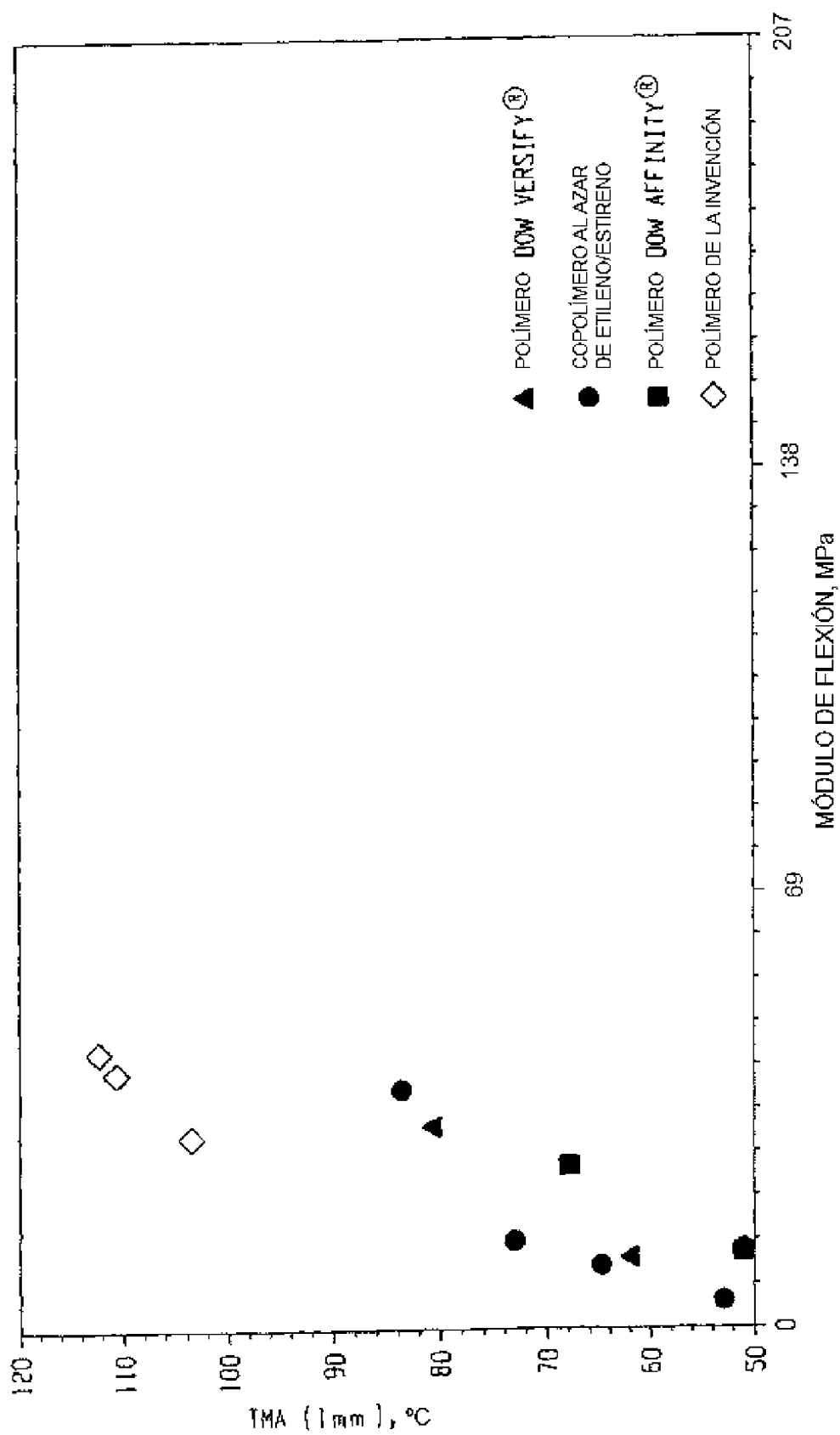


Fig. 7

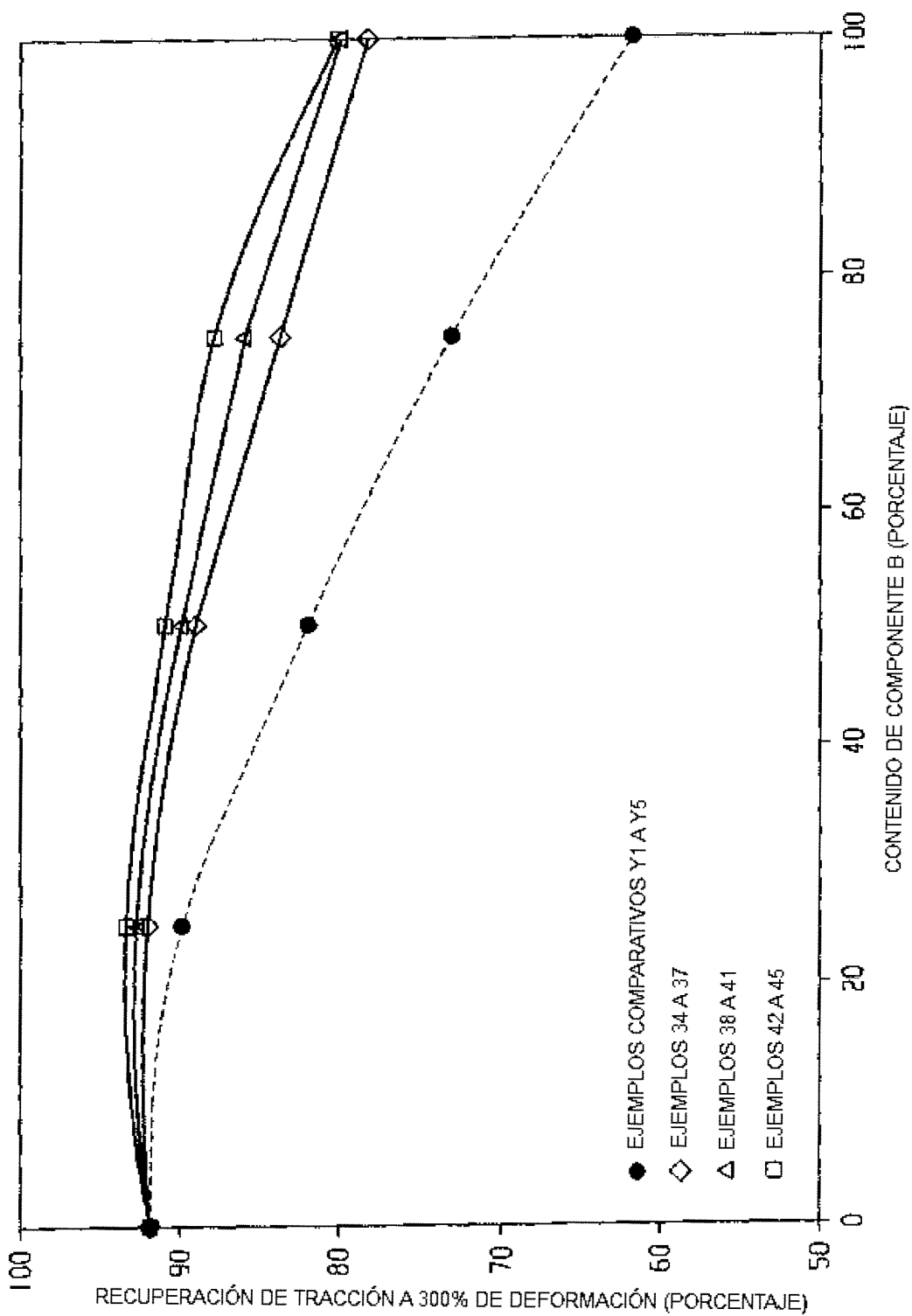


Fig. 8

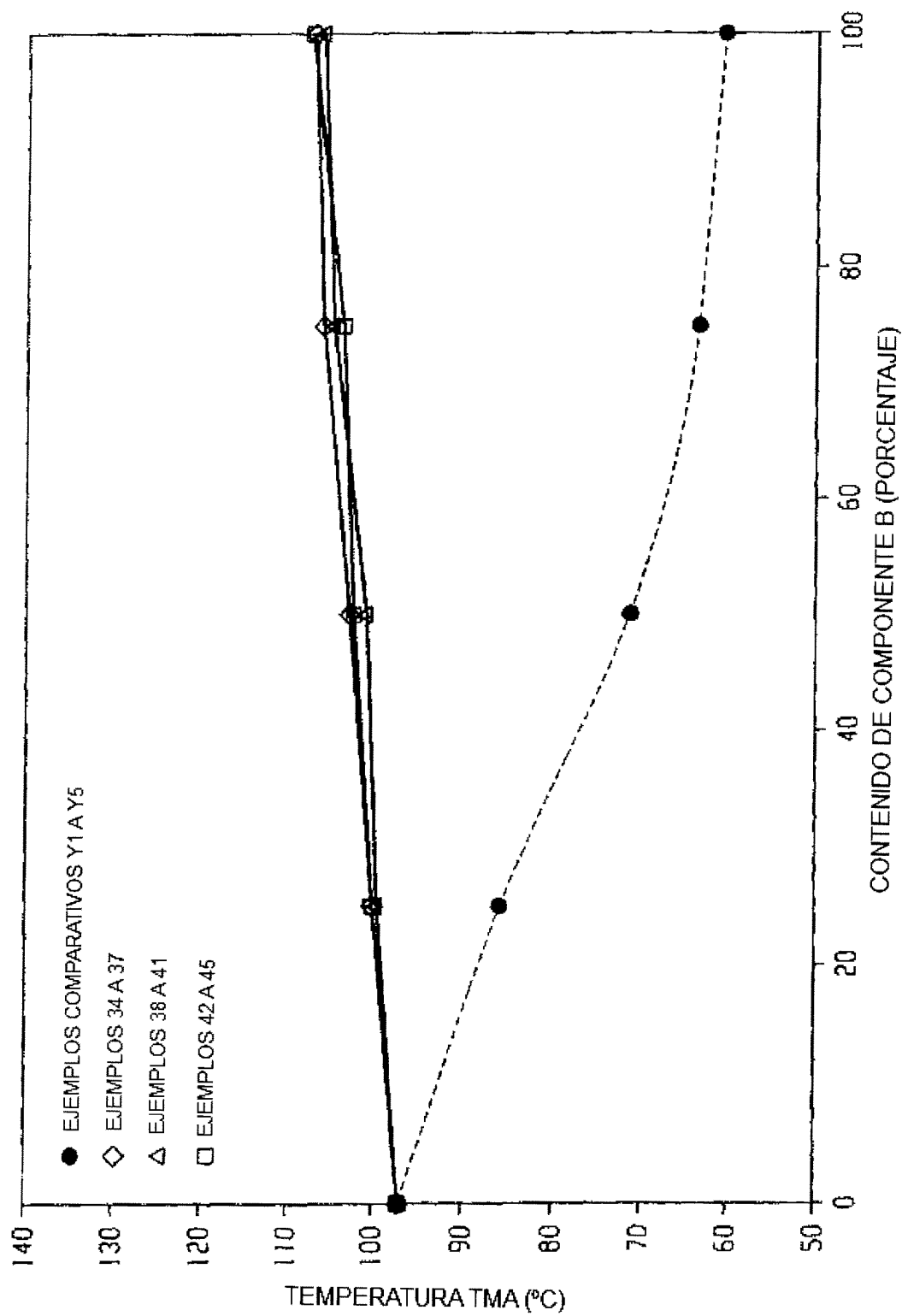


Fig. 9

Fig. 10

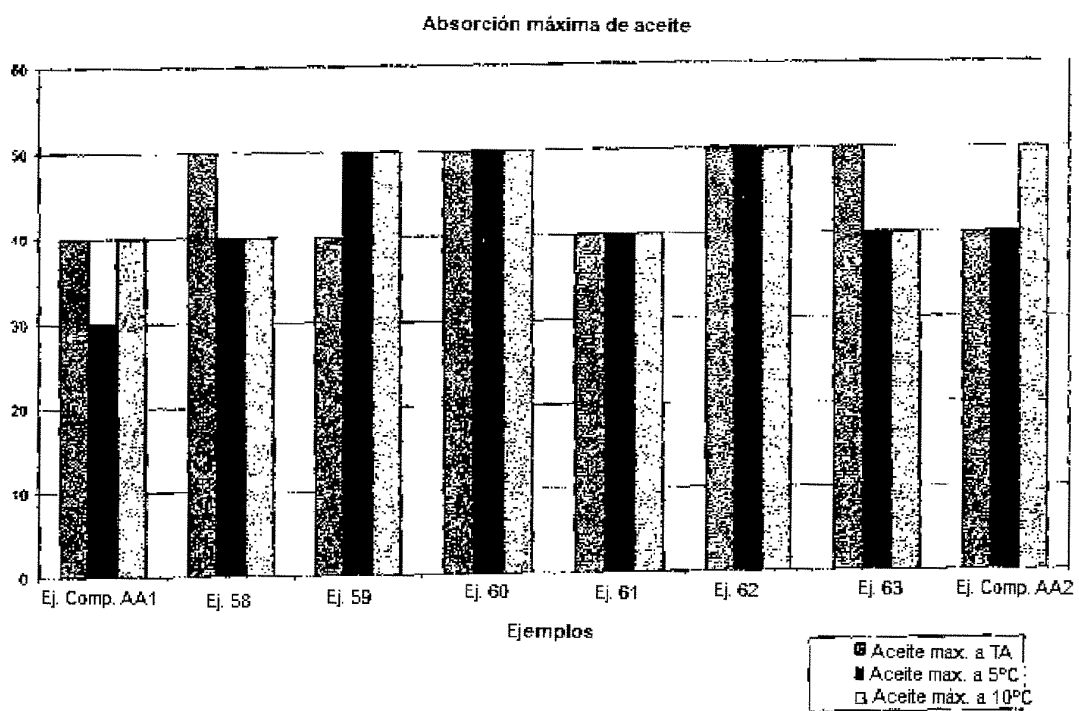


Fig. 11

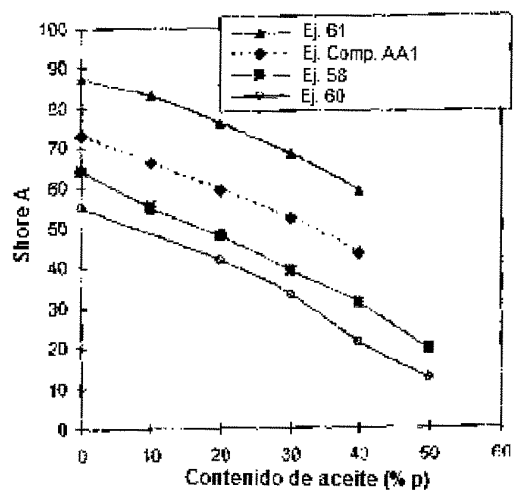


Fig. 12

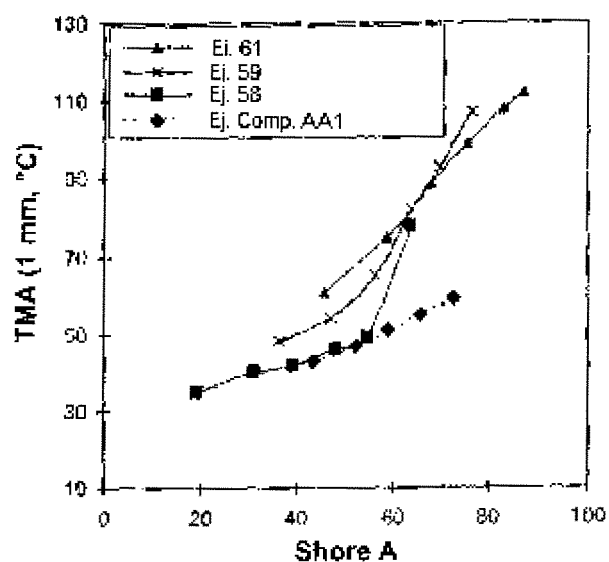


Fig. 13

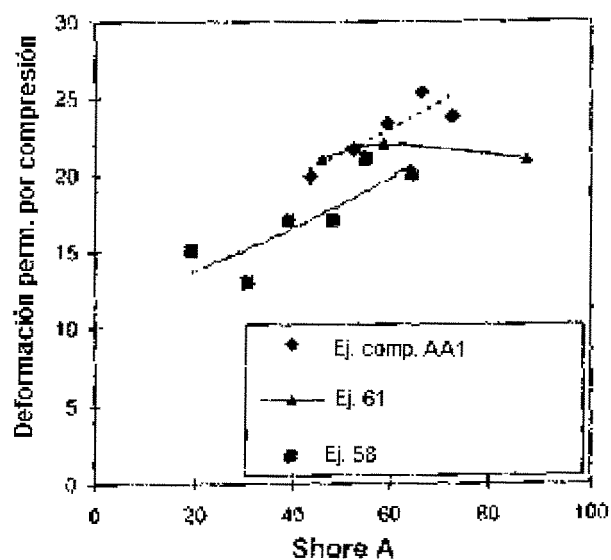


Fig. 14

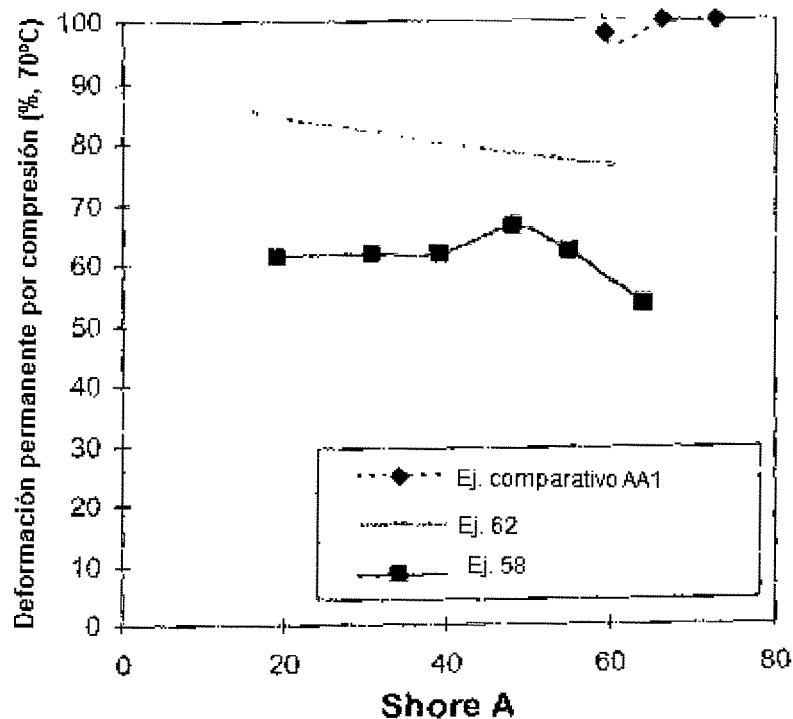


Fig. 15

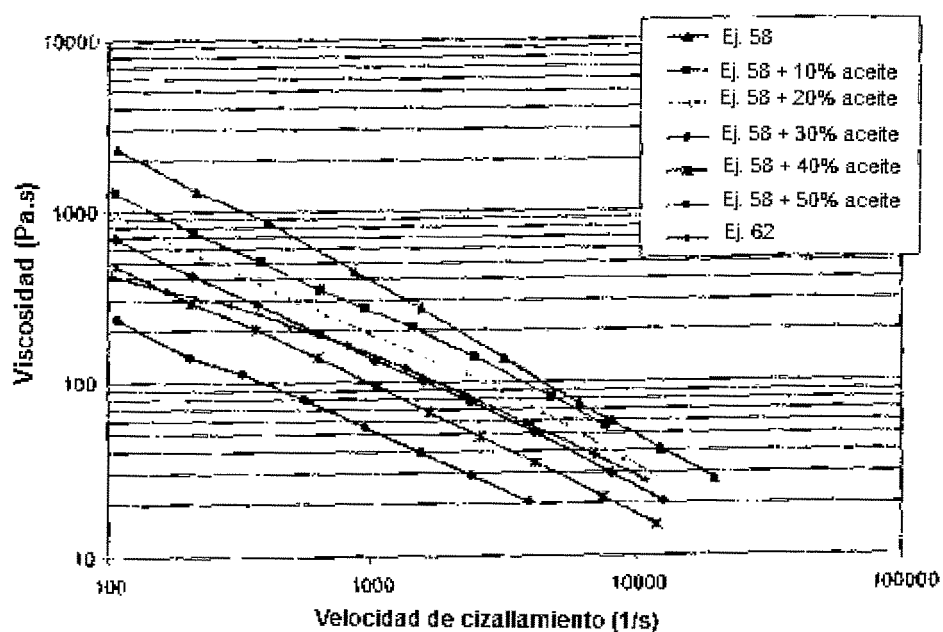


Fig. 16

