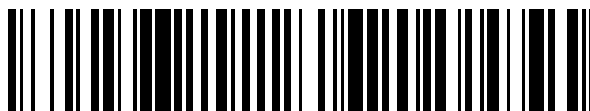


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 401 742**

51 Int. Cl.:

C08F 10/00 (2006.01)

B32B 27/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.06.2008 E 08770863 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.01.2013 EP 2158231**

54 Título: **Interpolímeros apropiados para películas multicapa**

30 Prioridad:

13.06.2007 US 762643

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

24.04.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PATEL, RAJEN, M.;
FUCHS, DAVID, W.;
JAIN, PRADEEP;
KARANDE, SEEMA;
DEMIRORS, MEHMET;
SPENCER, MARK, GRANT.;
WALTON, KIM, L.;
TAHA, ANGELA, N.;
HUSTAD, PHILLIP, P.;
KUHLMAN, ROGER, L. y
CASTELLUCCIO, ANTHONY, J.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 401 742 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

Interpolímeros apropiados para películas multicapa

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a películas multicapa que comprenden composiciones de interpolímero de etileno/ α -olefina que tienen una distribución de peso molecular controlada.

Antecedentes de la invención

10 Es deseable producir composiciones de interpolímero de etileno/ α -olefina de distribución de peso molecular controlada de una manera rentable. En particular son deseables para algunas aplicaciones, por ejemplo, conducciones para gas natural, alcantarillados, minería, etc. composiciones de interpolímero de etileno/ α -olefina que tienen una distribución de peso molecular multimodal (dos o más modos en los que en el caso de dos se puede denominar indistintamente bimodal o multimodal). Además, algunas aplicaciones pueden requerir composiciones en las que una porción de bajo peso molecular de la composición de interpolímero de etileno/ α -olefina tiene una más alta densidad que una porción de alto peso molecular de la composición de interpolímero de etileno/ α -olefina. Desgraciadamente, hasta la fecha los procedimientos disponibles no controlan efectiva y eficientemente la distribución o no dan como resultado composiciones con las deseadas combinaciones de densidad y peso molecular. Por lo tanto, se necesitan procedimientos que puedan controlar la distribución de peso molecular o den como resultado composiciones con las deseadas combinaciones de densidad y peso molecular. También se necesitan interpolímeros que tengan propiedades mejoradas, por ejemplo, sellado térmico y entalpía residual, así como capas de película mejoradas y películas que tienen tales propiedades.

Sumario de la invención

20 Se han descubierto nuevos procedimientos que dan como resultado un control efectivo de la distribución de peso molecular. Ventajosamente, los procedimientos de la invención se pueden diseñar para dar como resultado composiciones en las que una porción de bajo peso molecular de la composición de interpolímero de etileno/ α -olefina tiene una densidad mayor que una porción de alto peso molecular de la composición interpolímero de etileno/ α -olefina. Además, la composición de interpolímero de etileno/ α -olefina se puede producir en un solo reactor de polimerización y/o usando un solo catalizador. Nuevas composiciones a menudo pueden ser el resultado de los anteriormente mencionados procedimientos. Las nuevas composiciones comprenden una composición de interpolímero de etileno/ α -olefina con una distribución de peso molecular multimodal y una o más moléculas que tienen un peso molecular en gramos igual a alrededor ((el peso molecular de un ligando de arilo o hidrocarbilo de un precatalizador) + 28 + 14 * X), en la que X representa un número entero de cero a 10, preferentemente de cero a ocho.

El documento WO-2007/067965, citable bajo el Art. 54(3)EPC, describe procedimientos particulares para controlar una distribución de peso molecular en composiciones de etileno/ α -olefina

El documento WO-2007/037944 se refiere a polímeros basados en propileno.

35 En el documento WO-2006/102512, copolímeros de bloques de etileno/ α -olefina para películas sopladas con alta adhesividad en caliente. Se sabe que tales copolímeros de bloques están caracterizados por un agudo pico de fusión y no tienen una "cola" en la DSC. Además, los polímeros descritos en este documento son esencialmente monomodales.

40 El documento WO-2005/090427 contiene varios ejemplos que también aparecen en el documento descrito en el párrafo previo y por consiguiente también tales polímeros.

El documento WO-00/78859 se refiere a polímeros para películas con propiedades de alta adhesividad. Las composiciones poliméricas comprenden una combinación de un polímero basado en propileno y un polímero de etileno.

Las películas multicapa que comprenden:

- 45 (A) una capa base que comprende un primer polímero;
- (B) una capa adhesiva que comprende un segundo polímero; y
- (C) una capa sellante que comprende una composición de interpolímero de etileno/ α -olefina,

50 en las que la capa adhesiva está entre la capa base y la capa sellante y en la que el interpolímero de etileno/ α -olefina de la capa sellante tiene (a) una curva de DSC caracterizada porque un área bajo la curva de DSC desde la temperatura del pico de fusión hasta el fin de la fusión es por lo menos de 17% a 35% del área total bajo la curva de fusión de DSC desde -20°C hasta el fin de la fusión; (b) un valor B de más de 0,98; y (c) una distribución de peso molecular bimodal. Preferentemente tales capas de película comprenden uno o más nuevos interpolímeros de

etileno/ α -olefina que tienen una curva de DSC caracterizada por un área bajo la curva desde la temperatura del pico de fusión hasta el fin de la fusión de por lo menos 18%. Se pueden usar interpolímeros de etileno/ α -olefina que comprenden las siguientes características: una densidad en g/cm^3 , d , y un porcentaje en peso de α -olefina, %Wt, en las que los valores numéricos de d y %Wt corresponden a la relación : $d \leq -0,0018 \%Wt + 0,9297$ y/o la relación : $d \leq 0,0019 \%Wt + 0,933$.

Breve descripción de los dibujos

Las Figuras 1-14 son una serie de láminas que explican el comportamiento multi-sitio en copolimerizaciones.

Las Figuras 15-19 son curvas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) para polímeros preparados de los Ejemplos de referencia 4, 6, 12, 14 y 15, respectivamente.

10 La Figura 20 representa distribuciones de peso molecular de copolímeros de etileno-octeno.

La Figura 21 representa el efecto de la fracción molar de octeno sobre la fracción de polímero de alto peso molecular.

La Figura 22, 23, 24 y 25 muestra las curvas de DSC y la temperatura del pico de fusión obtenidas usando un DSC modelo Q1000 de TA Instruments para interpolímeros de los Ejemplos 16, 17, 20 y 21 respectivamente.

15 La Figura 26 muestra la curva de DSC y la temperatura del pico de fusión obtenida usando un DSC modelo Q1000 de TA Instruments para polímero del polímero comparativo A.

La figura 27 muestra una curva de DSC y la temperatura del pico de fusión obtenida usando un DSC modelo 2920 de TA Instruments para polímero del polímero comparativo A.

20 La Figura 28 muestra la curva de DSC obtenida usando un DSC modelo Q1000 de TA Instruments para el interpolímero del Ejemplo 22.

La Figura 29 es una gráfica que muestra la densidad de un interpolímero de etileno/ α -etileno como función del porcentaje en peso de 1-octeno para polímeros de la invención preparados usando dietilcinc (DEZ) y polímeros de la invención preparados sin usar DEZ.

25 La Figura 30 es un gráfico que muestra la fuerza (N) media de adhesión en caliente, es decir, resistencia media de adhesión en caliente, de las películas multicapa de la invención de BB y CC vs. películas multicapa comparativas de DD y EE.

La Figura 31 es un gráfico que muestra la fuerza (N) media de adhesión en caliente, es decir, resistencia media de adhesión en caliente, de las películas multicapa de la invención de MM y NN vs. películas multicapa comparativas de OO y PP.

30 La Figura 32 es un gráfico que muestra una comparación de la carga máxima media y la energía total media para una película orientada que comprende el interpolímero del Ejemplo 22 y una película orientada que comprende el polímero comparativo G.

Descripción detallada de la invención

Definiciones generales

35 Siempre y cuando se empleen aquí, los siguientes términos tendrán el significado dado para los propósitos de esta invención:

“Polímero” se refiere a un compuesto polimérico preparado polimerizando monómeros, del mismo o de un tipo diferente. El término genérico “polímero” abarca los términos “homopolímero”, “copolímero”, “terpolímero” así como “interpolímero”.

40 “Interpolímero” se refiere a un polímero preparado por la polimerización de por lo menos dos tipos diferentes de monómeros. El término genérico “interpolímero” incluye el término “copolímero” (que se emplea usualmente para denominar un polímero preparado de dos tipos diferentes de monómeros) así como el término “terpolímero” (que se emplea usualmente para denominar un polímero preparado de tres tipos diferentes de monómeros). También incluye polímeros preparados polimerizando cuatro o más tipos de monómeros.

45 “Copolímero multibloque” o “interpolímero multibloque” se refiere a un polímero que comprende dos o más regiones o segmentos (denominados “bloques”) químicamente diferentes preferentemente unidos de una manera lineal, es decir, un polímero que comprende unidades químicamente diferenciadas que están unidas extremo con extremo con respecto a una funcionalidad etilénica polimerizada, en lugar de un modo ramificado o injertado. En una realización preferida, los bloques difieren en la cantidad o tipo de comonómero incorporado en él, la densidad, la cantidad de cristalinidad, el tamaño de cristal atribuible a un polímero de tal composición, el tipo o grado de tacticidad (isotáctico

- o sindiotáctico), regio-regularidad o regio-irregularidad, la cantidad de ramificaciones, incluyendo ramificaciones de cadena larga o hiperramificación, la homogeneidad, o cualquier otra propiedad física o química. Los copolímeros multibloque están caracterizados por distribuciones singulares de índice de polidispersidad (PDI o M_w/M_n), distribución de longitud de bloque, y/o distribución de número de bloques debido al singular procedimiento de preparar los copolímeros. Más específicamente, cuando se producen en un procedimiento continuo, los polímeros multibloque a menudo poseen un PDI de 1,7 a 2,9, de 1,8 a 2,5, de 1,8 a 2,2, o de 1,8 a 2,1.
- 5 La “densidad” se mide según la ASTM D792.
- El “índice de fusión (I_2)” se determina según la ASTM D1238 usando un peso de 2,16 kg a 190°C para polímeros que comprenden etileno como principal componente en el polímero.
- 10 El “Índice de fluidez (MFR)” se determina según la ASTM D1238 usando un peso de 2,16 kg a 230°C para polímeros que comprenden propileno como principal componente en el polímero.
- La “distribución de peso molecular” o MWD se mide por GPC convencional por el procedimiento descrito por T. Williams and I. M. Ward, Journal of Polymer Science, Polymer Letters Edition (1968), 6(9), 621-624, en la que el coeficiente B es 1 y el coeficiente A es 0,4316.
- 15 La “película multicapa” se refiere a una película que tiene por lo menos dos capas.
- La “capa adhesiva” se refiere a una capa intermedia de una película multicapa en la que la capa intermedia puede promover la adhesión entre dos capas adyacentes a la capa intermedia.
- La “capa sellante” se refiere a una capa de una película multicapa en la que la capa comprende un material capaz de sellar. Típicamente, tal sellado puede ocurrir por la exposición a, por ejemplo, calor. En algunas realizaciones, la capa sellante es una capa externa de la película multicapa.
- 20 La “capa base” se refiere a un sustrato de una película multicapa en la que el sustrato forma la base de la película.
- Una capa o película multicapa que está “sustancialmente libre” de un aditivo o un compuesto se denomina a una capa o película multicapa que contiene menos de 20% en peso, menos de 10% en peso, menos de 5% en peso, menos de 4% en peso, menos de 3% en peso, menos de 2% en peso, menos de 1% en peso, menos de 0,5% en peso, menos de 0,1% en peso, o menos de 0,01% en peso del aditivo o compuesto, basado en el peso total de la capa o película multicapa.
- 25 En la siguiente descripción, todos los números descritos aquí son valores aproximados, sin tener en cuenta si se usa la palabra “alrededor” o “aproximado” al referirnos a ellos. Pueden variar en 1 por ciento, 2 por ciento, 5 por ciento, o a veces de 10 a 20 por ciento. Siempre que se describe un intervalo numérico con un límite inferior R^L , y un límite superior R^U , se describe específicamente cualquier número dentro del intervalo. En particular, se describen específicamente los siguientes números dentro del intervalo: $R = R^L + k * (R^U - R^L)$, en la que k es una variable que varía de 1 por ciento a 100 por ciento con un incremento 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, se describe también específicamente cualquier intervalo numérico definido por dos números R como se define anteriormente.
- 30
- 35

Controlando el peso molecular y la densidad

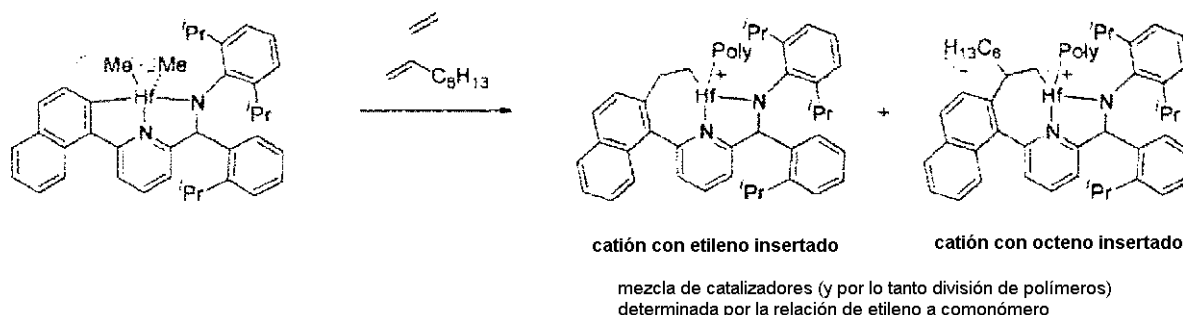
- Se ha descubierto que se puede controlar la distribución de peso molecular de un polímero resultante. Por ejemplo, usando las condiciones de reacción apropiadas (por ejemplo, un medio de reacción homogéneo bien mezclado, una concentración en estado estacionario de dos o más monómeros tales como etileno y una α -olefina como octeno, y un apropiado precatalizador o catalizador) se puede controlar el “desdoblamiento” bimodal de peso molecular del polímero por las fracciones molares (f) de los dos o más monómeros, n, de tal modo que la fracción molar de monómero m se define como:
- 40

$$f_m = \frac{[\text{Monómero}_m]}{\sum_{i=1}^n [\text{Monómero}_i]}$$

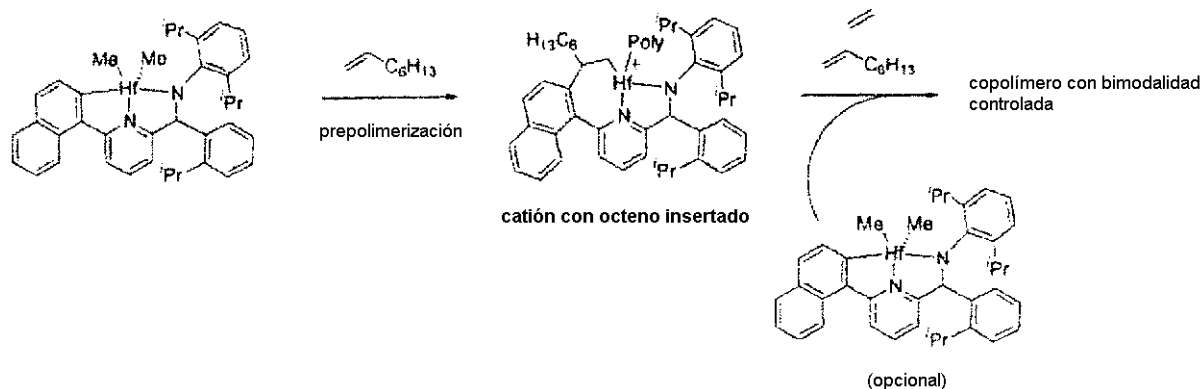
- 45 Es decir, el desdoblamiento de peso molecular se puede controlar de modo que es básicamente una función de las concentraciones relativas de monómero en la disolución. Estas mismas concentraciones relativas de monómero también, dependiendo de las condiciones de reacción, pueden determinar la composición global (es decir, densidad) del polímero total.
- 50 Un aspecto de controlar la pureza del monómero útil aquí es utilizar una corriente secundaria de monómero en contacto con un catalizador seleccionado en un reactor de flujo de tapón. Si el monómero es impuro, se observará una exoterma menor de la esperada en el reactor de flujo de tapón. De esta manera, se monitoriza y ajusta la pureza del monómero si es necesario.

No desando estar vinculados a ninguna teoría los solicitantes han descubierto que la razón de que se pueda hacer que ocurra la relación de concentración de monómero:desdoblamiento de peso molecular es que se puede preparar una especie de catalizador diferente de cada monómero reactante. Esto quiere decir que se forma un polímero de más bajo peso molecular por una forma "con etileno insertado" del catalizador, mientras que una forma "con α -olefina insertada" del catalizador da un polímero de más alto peso molecular. Ventajosamente, esto da como resultado un desdoblamiento de peso molecular que se controla controlando las cantidades relativas de las distintas especies catalizadoras que se forman.

Como ejemplo se cree que se puede hacer que el catalizador de Hafnio a continuación forme un catión con etileno insertado y un catión con octeno insertado en presencia de etileno y octeno y las apropiadas condiciones de reacción que incluyen, por ejemplo, un medio de reacción homogéneo y bien mezclado.



Por lo tanto, la presente invención le permite a uno controlar el desdoblamiento de peso molecular de numerosos modos. Un método de la presente invención implica cambiar la estructura del ligando de un catalizador dado para afectar al desdoblamiento resultante para un dado copolímero de densidad general. De este modo, uno puede seleccionar apropiado(s) precatizador(es) para la polimerización para controlar la concentración de un catión con etileno insertado y/o un catión con octeno insertado y controlar por ello el desdoblamiento de peso molecular resultante. Alternativamente, la presente invención le permite a uno controlar el desdoblamiento del polímero de un precursor de catalizador dado. Por ejemplo, uno de tales métodos sería hacer una pre-reacción o pre-polimerización de algún tipo, por ejemplo, poner en contacto un precatizador con un solo monómero para generar las concentraciones de especies catalizadoras deseadas, a continuación alimentar parte o todo este producto de pre-reacción al reactor. Esto se podría hacer opcionalmente con la adición de precatizador puro, proporcionando un alto grado de control sobre la bimodalidad del polímero resultante.



En otra alternativa más de la presente invención, el desdoblamiento del polímero se puede modificar cambiando variables del procedimiento. Por ejemplo, se puede controlar la cantidad de catalizador insertado controlando los gradientes de composición – especialmente en casos en los que ocurre la inserción en las primeras etapas de la activación del catalizador. En un reactor de bucle en disolución, por ejemplo, se puede conseguir un gradiente de composición de monómero modificando la velocidad a la que circula el afluente del reactor a través del reactor. Esto puede dar como resultado diferencias en la fracción molar de comonómero en diferentes sitios dentro del reactor. El reactor se puede configurar para sacar partido de esto por la colocación estratégica de los puntos de inserción del catalizador y monómero y/o la elección del momento de contacto de dicho catalizador y monómero.

En otra alternativa más, uno o más compuestos se pueden sintetizar directamente de modo que la relación deseada de catión insertado con etileno: catión insertado con α -olefina se puede controlar directamente.

Procedimiento general de usar un pre-catalizador para controlar el peso molecular

Como se afirmó anteriormente, los solicitantes han descubierto varios modos para controlar la distribución de peso molecular en la producción de una composición de interpolímero de etileno/ α -olefina. Un procedimiento comprende:

- 5 (a) seleccionar por lo menos un pre-catalizador apropiado que comprende por lo menos un enlace metal-arilo o metal-hidrocarbilo, en el que cada molécula de pre-catalizador es esencialmente la misma que cualquier otra molécula de pre-catalizador;
- (b) poner en contacto etileno, por lo menos una α -olefina, y dicho pre-catalizador apropiado;
- (c) seleccionar relaciones de concentración de etileno: α -olefina suficientes para activar el pre-catalizador, y
- 10 (d) formar una composición de interpolímero de etileno/ α -olefina en condiciones de polimerización en reacción continua; y, opcionalmente,
- (e) seleccionar un desdoblamiento de peso molecular del interpolímero según se determina por las fracciones (f) molares de los dos o más monómeros, n, de modo que la fracción molar de monómero m se define como:

$$f_m = \frac{[\text{Monómero}_m]}{\sum_{i=1}^n [\text{Monómero}_i]}$$

- 15 para producir una composición de interpolímero de etileno/ α -olefina con una distribución de peso molecular bimodal o multimodal controlada.

Otro procedimiento comprende:

- (a) seleccionar por lo menos un pre-catalizador apropiado que comprende por lo menos un enlace metal-arilo o metal-hidrocarbilo, en el que cada molécula de pre-catalizador es esencialmente la misma que cualquier otra molécula de pre-catalizador;
- 20 (b) poner en contacto por lo menos un compuesto orgánico, y dicho pre-catalizador apropiado;
- (c) seleccionar por lo menos una concentración de compuesto orgánico suficiente para activar el pre-catalizador, y
- (d) formar una composición de interpolímero de etileno/ α -olefina en condiciones de polimerización en reacción continua; y, opcionalmente,
- 25 (e) seleccionar un desdoblamiento de peso molecular del interpolímero según se determina por la concentración de uno o más compuestos orgánicos para producir una composición de interpolímero de etileno/ α -olefina con una distribución de peso molecular bimodal o multimodal controlada.

Contacto de un pre-catalizador apropiado con (1) etileno y una α -olefina o (2) compuesto orgánico

- 30 Los pre-catalizadores apropiados se pueden seleccionar de cualquiera de aquellos que comprende por lo menos un enlace metal-arilo o metal-hidrocarbilo. El arilo puede ser cualquier molécula o ligando que tiene la estructura de anillo característica de, por ejemplo, fenilo, naftalenilo, fenantrenilo, antraceno, etc. El hidrocarbilo puede ser cualquier molécula o ligando que comprende hidrógeno y carbono tal como bencilo. Adicionalmente, un heteroátomo tal como nitrógeno, oxígeno, etc. puede sustituir a uno o más de los átomos de carbono del arilo o hidrocarbilo tal que el arilo incluye heteroarilo y el hidrocarbilo incluye heterohidrocarbilo. Similarmente, uno o más hidrógenos del arilo o hidrocarbilo se pueden reemplazar con cualquier sustituyente que no interfiera sustancialmente con la deseada actividad del pre-catalizador. Tales sustituyentes incluyen, pero no están limitados a, alquilo sustituido o sin sustituir, halo, nitro, amino, alcoxi, arilo, alifático, cicloalifático, hidroxilo, y similares. Preferentemente cada molécula de pre-catalizador es esencialmente la misma que cualquier otra molécula de pre-catalizador. Con esto se quiere decir que las estructuras químicas de las moléculas son sustancialmente las mismas. También son preferibles aquellas estructuras en las que la tensión del anillo es capaz de ser aliviada del ligando metal-hidrocarbilo cuando se
- 35 ponen en contacto con etileno o una α -olefina.
- 40

Los pre-catalizadores particularmente apropiados se seleccionan del grupo que consiste en compuestos de heteroarilo sustituido con hidrocarbilamina que corresponden a la fórmula:



en la que:

R¹¹ se selecciona de alquilo, cicloalquilo, heteroalquilo, cicloheteroalquilo, arilo, y sus derivados inertemente sustituidos que contienen de 1 a 30 átomos sin contar hidrógeno o uno de sus derivados divalentes;

5 T¹ es un grupo puente divalente de 1 a 41 átomos distintos de hidrógeno, preferentemente de 1 a 20 átomos distintos de hidrógeno, y lo más preferentemente un grupo silano o metileno sustituido con mono- o di-hidrocarbilo de C₁₋₂₀; y

R¹² es un grupo heteroarilo de C₅₋₂₀ que contiene una funcionalidad ácido de Lewis, especialmente un grupo piridin-2-ilo o piridin-2-ilo sustituido o uno de sus derivados divalentes;

M¹ comprende hafnio u otro metal de Grupo 4;

10 X¹ es un grupo ligando aniónico, neutro o dianiónico;

X' es un número de 0 a 5 que indica el número de tales grupos X¹; y

enlaces, enlaces opcionales e interacciones de donación de electrones están representadas por líneas, líneas discontinuas y flechas respectivamente, o una de sus mezclas, en contacto con un co-catalizador apropiado.

15 El pre-catalizador y catalizadores opcionales si se desea se ponen en contacto con (1) etileno y una α-olefina o (2) un compuesto orgánico tal como, por ejemplo, acetona o una mezcla de cetonas o (3) sus mezclas, de una manera y en cantidades suficientes para activar el pre-catalizador. Un experto en la técnica reconocerá que un cocatalizador tal como los descritos a continuación puede ser útil en esta etapa o una etapa posterior. Las condiciones variarán generalmente dependiendo del polímero deseado y del equipo empleado. Sin embargo, un experto en la técnica puede determinar fácilmente las condiciones apropiadas usando la presente memoria descriptiva, conocimientos anteriores, la técnica anterior, y la experimentación de rutina. Se da una guía en, por ejemplo, las patentes de EE.UU. Nos 6.960.635; 6.946.535; 6.943.215; 6.927.256; 6.919.407; y 6.906.160. Una ventaja de los presentes procedimientos es que se puede emplear un solo catalizador en un solo reactor.

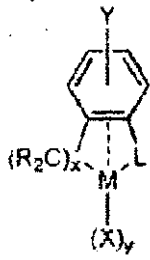
25 Las concentraciones de etileno, α-olefina, y/o compuesto orgánico se seleccionan típicamente para que sean suficientes para activar el pre-catalizador, y formar la deseada composición de interpolímero de etileno/α-olefina que tiene la deseada distribución de peso molecular. Estas condiciones de activación varían dependiendo de los reactantes y equipo empleados y pueden ser las mismas pero son preferentemente diferentes de las condiciones de reacción de polimerización continua usada para formar el interpolímero. Más específicamente, la relación de monómeros inicial usada durante la activación puede ser la misma pero es preferentemente diferente de la relación de monómeros usada durante la polimerización del interpolímero. Aunque estas relaciones a menudo varían según las condiciones de reacción y el producto deseado, el desdoblamiento de peso molecular del interpolímero se puede controlar usualmente seleccionando las fracciones molares (f) de los dos o más monómeros, n, tal que la fracción molar de monómero m se define como:

$$f_m = \frac{[\text{Monómero}_m]}{\sum_{i=1}^n [\text{Monómero}_i]}$$

35 Ventajosamente, el polímero resultante a menudo tiene una porción de bajo peso molecular que tiene una densidad más alta que la porción alto peso molecular. Aunque se pueden emplear condiciones de reacción de polimerización continua o discontinua, es preferible emplear condiciones de reacción de polimerización continua durante la formación del interpolímero. Sin embargo, las condiciones de reacción de polimerización continua se pueden emplear aún si el pre-catalizador se activa separadamente de la polimerización principal.

Procedimientos generales de usar un catalizador sintetizado para controlar la distribución de peso molecular

40 Otro procedimiento para controlar el peso molecular comprende poner en contacto etileno, una α-olefina, y un catalizador apropiado en condiciones de reacción suficientes para formar una composición de interpolímero de etileno/α-olefina, y un catalizador apropiado en condiciones de reacción suficientes para formar una composición de interpolímero de etileno/α-olefina en la que el catalizador comprende una cantidad catalítica de una molécula que tiene la estructura:



en la que:

M = metal del grupo 2-8, preferentemente del grupo 4 como resto neutro o cargado;

Y = cualquier sustituyente que incluye anillos condensados;

5 L = cualquier grupo ligante, especialmente un piridilo o piridilamida;

X = alquilo, arilo, alquilo sustituido, H o hidruro, haluro, u otro resto aniónico;

y = un número entero de 0 hasta completar la valencia de M;

R = alquilo, arilo, haloalquilo, haloarilo, hidrógeno, etc.;

x = 1-6, especialmente 2;

10 Línea discontinua = enlace opcional, especialmente un enlace débil; y

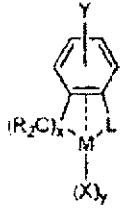
X y $(CR_2)_x$ pueden estar unido o ser parte de un anillo.

15 El uso de varias formas de la anteriormente mencionada estructura catalizadora permite a un experto en la técnica controlar directamente las concentraciones de una forma "insertada con etileno" del catalizador y una forma "insertada con α -olefina" del catalizador. Controlando directamente estas concentraciones se puede controlar el desdoblamiento de peso molecular del interpolímero. Esto permite a un experto en la técnica emplear un intervalo mucho más amplio de condiciones de reacción controlando aún la distribución de peso molecular. Por ejemplo, entonces es posible controlar la distribución de peso molecular en un amplio intervalo de concentraciones de monómero.

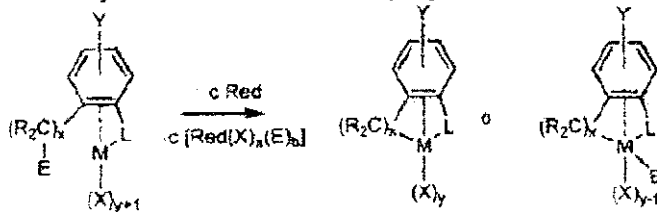
El catalizador anterior se puede sintetizar por cualquier método conveniente.

20

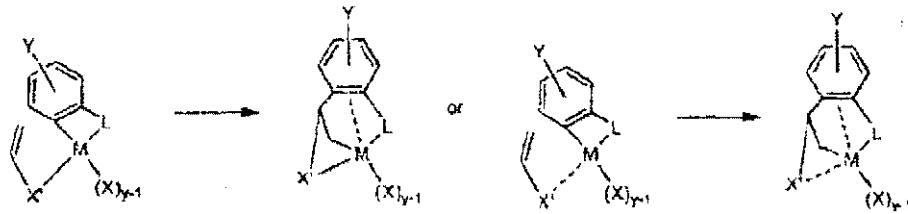
Estructuras de catalizador



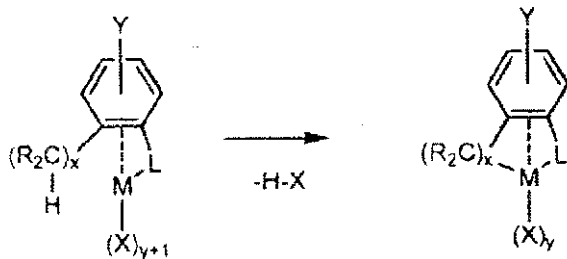
Los posibles métodos de síntesis incluyen copulación tal como



Inserción tal como



o por ciclometalación tal como



en las que:

- 5 M = metal del grupo 2-8, preferentemente del grupo 4 como resto neutro o cargado;
- Y = cualquier sustituyente que incluye anillos condensados;
- L = cualquier grupo ligante, especialmente un piridilo o piridilamida;
- X = alquilo, arilo, alquilo sustituido, H o hidruro, haluro, u otro resto aniónico;
- y = un número hasta completar la valencia de M;
- 10 R = alquilo, arilo, haloalquilo, haloarilo, hidrógeno, etc.;
- x = 1-6, especialmente 2;
- Línea discontinua = enlace opcional, especialmente un enlace débil;
- X y (CR₂)_x pueden estar unido o ser parte de un anillo.
- E = cualquier resto aniónico, (incluyendo alquilo o arilo) o H de una unidad C-H.

Red = agente de reducción.

a+b = un número hasta completar la valencia de Red cuando se oxida

c = número de equivalentes de Red requeridos para unir $(CR_2)_x$ a M.

5 Como un experto en la técnica puede apreciar puede ser deseable también en algunas situaciones usar un método de síntesis in situ tal que el catalizador se forma durante la reacción de polimerización.

Cocatalizadores

10 Como un experto en la técnica apreciará puede ser útil combinar el pre-catalizador o catalizador sintetizado con un cocatalizador apropiado, preferentemente un cocatalizador que forma cationes, un ácido de Lewis fuerte, o una de sus combinaciones. En una realización preferida, el agente de transporte, si se emplea, se emplea tanto con propósito de transporte de cadenas como componente catalizador de la composición de catalizador.

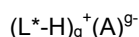
15 Los complejos metálicos deseablemente se vuelven catalíticamente activos por combinación con un catalizador que forma cationes, tal como los previamente conocidos en la técnica para uso con complejos de polimerización de olefinas de metal del Grupo 4. Los cocatalizadores que forman catión apropiados para uso aquí incluyen ácidos de Lewis neutros, tales como compuestos del grupo 13 substituidos con hidrocarbilo de C_{1-30} , especialmente compuestos de tri(hidrocarbilo)aluminio o tri(hidrocarbilo)boro y sus derivados halogenados (incluyendo los perhalogenados), que tienen de 1 a 10 carbonos en cada grupo hidrocarbilo o hidrocarbilo halogenado, más especialmente compuestos de tri(alquil)boro perfluorado, y lo más especialmente tris(pentafluoro-fenil)borano; compuestos que forman iones no coordinados, compatibles, no poliméricos (incluyendo el uso de tales compuestos en condiciones oxidantes), especialmente el uso de sales de amonio, fosfonio, oxonio, carbonio, sililio o sulfonio de aniones no coordinados compatibles, o sales de ferroceno, plomo, o plata de aniones no coordinantes compatibles; y combinaciones de los cocatalizadores que forman catión precedentes y técnicas. Los cocatalizadores de activación y las técnicas de activación precedentes se han enseñado previamente con respecto a diferentes complejos metálicos para polimerizaciones de olefina en las siguientes referencias: Publicación de patente EP No. 277.003; patentes de EE.UU. Nos. 5.153.157, 5.064.802, 5.321.106, 5.721.185, 5.350.723, 5.425.872, 5.625.087, 5.883.204, 5.919.983 y 5.783.512; y publicaciones de patente internacional Nos. WO 99/15534 y WO 99/42467.

25 Las combinaciones de ácidos de Lewis neutros, especialmente las combinaciones de un compuesto de tri(alquil)aluminio que tiene de 1 a 4 carbonos en cada grupo alquilo y un compuesto de tri(hidrocarbilo)boro halogenado que tiene de 1 a 20 carbonos en cada grupo hidrocarbilo, especialmente tris(pentafluorofenil)borano, combinaciones adicionales de tales mezclas de ácidos de Lewis neutros con alumoxano polimérico o oligomérico, y combinaciones de un ácido de Lewis neutro individual, especialmente tris(pentafluorofenil)borano con un alumoxano polimérico u oligomérico se pueden usar como cocatalizadores de activación. Las relaciones molares preferidas de complejo metálico:tris(pentafluorofenil)borano:alumoxano son de 1:1:1 a 1:5:20, más preferentemente de 1:1:1,5 a 1:5:10.

35 Los compuestos que forman ion apropiados útiles como cocatalizadores en una realización de la presente invención comprenden un catión que es un ácido de Bronsted capaz de donar un protón, y un anión no coordinante compatible A⁻. Tal como se usa aquí, el término "no coordinante" quiere decir un anión o sustancia que no se coordina al complejo precursor que contiene metal del Grupo 4 y el derivado catalítico derivado de él, o que se coordina solo débilmente con tales complejos permaneciendo por ello suficientemente lábil para ser desplazado por una base de Lewis neutra. Un anión no coordinante se refiere específicamente a un anión que cuando funciona como anión de equilibrio de carga en un complejo metálico catiónico no transfiere un substituyente aniónico o uno de sus fragmentos a dicho catión formando por ello complejos neutros. Los "aniones compatibles" son aniones que no se degradan hasta la neutralidad cuando se descompone el complejo inicialmente formado y no interfieren con la polimerización subsecuente deseada u otros usos del complejo.

40 Los aniones preferidos son aquellos que contienen un solo complejo de coordinación que comprende un metal o núcleo metaloide que lleva carga, anión que es capaz de equilibrar la carga de la especie catalizadora activa (el metal catiónico) que se puede formar cuando se combinan los dos componentes. Además, dicho anión debe ser suficientemente lábil para ser desplazado por compuestos olefínicos, diolefínicos y acetilénicamente insaturados u otras bases de Lewis neutras tales como éteres o nitrilos. Los metales apropiados incluyen, pero no están limitados a, aluminio, oro y platino. Los metaloides apropiados incluyen, pero no están limitados a, boro, fósforo y silicio. Los compuestos que contienen aniones que comprenden complejos de coordinación que contienen un solo átomo de metal o metaloide son, por supuesto, bien conocidos y muchos, particularmente tales compuestos que contienen un solo átomo de boro en la porción aniónica, están comercialmente disponibles.

45 Preferentemente tales cocatalizadores se pueden representar por la siguiente fórmula general:



50 en la que:

L* es una base de Lewis neutra;

(L*-H)⁺ es un ácido de Bronsted conjugado de L*;

A^{g-} es un anión compatible no coordinante que tiene una carga de g-, y

g es un número entero de 1 a 3.

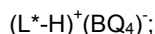
5 Más preferentemente A^{g-} corresponde a la fórmula: [M¹Q₄]⁻;

en la que:

M¹ es boro o aluminio en el estado de oxidación formal +3; y

10 Q independientemente cada caso se selecciona de hidruro, dialquilamido, haluro, hidrocarbilo, hidrocarbiloóxido, hidrocarbilo halosustituido, hidrocarbilo halosustituido, y radicales de sililhidrocarbilo halosustituido (que incluyen radicales hidrocarbilo perhalogenado, hidrocarbilo perhalogenado y sililhidrocarbilo perhalogenado, teniendo dicho Q hasta 20 carbonos con la condición de que en no más de un caso es Q haluro. Los ejemplos de grupos Q hidrocarbilo se describen en el documento US-A-5.296.433.

15 En una realización más preferida, d es uno, es decir, el contraión tiene una sola carga negativa y es A⁻. Los cocatalizadores de activación que comprenden boro que son particularmente útiles en la preparación de catalizadores de esta invención se pueden representar por la siguiente fórmula general:



en la que:

L* es como se define previamente;

B es boro en un estado de oxidación formal 3; y

20 Q es un grupo hidrocarbilo, hidrocarbiloóxido, hidrocarbilo fluorado, hidroxicarbilo fluorado, o sililhidrocarbilo fluorado de hasta 20 átomos no de hidrógeno, con la condición de que en no más de una ocasión es Q hidrocarbilo.

Las sales de bases de Lewis preferidas son sales de amonio, más preferentemente sales de trialquilamonio que contienen uno o más grupos alquilo de C₁₂₋₄₀. Los más preferentemente Q es en cada caso un grupo arilo fluorado, especialmente, un grupo pentafluorofenilo.

25 Los ejemplos ilustrativos, pero no limitantes, de compuestos de boro que se pueden usar como cocatalizadores activantes en la preparación de los catalizadores mejorados de esta invención son sales de amonio trisustituido tales como:

tetraquis(pentafluorofenil)borato de trimetilamonio,

tetraquis(pentafluorofenil)borato de trietilamonio,

30 tetraquis(pentafluorofenil)borato de tripropilamonio,

tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio,

tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(sec-butil)amonio,

tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio,

n-butiltris(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio,

35 benciltris(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio,

tetraquis(4-(t-butildimetilsilil)-2,3,5,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio,

tetraquis(4-(t-triisopropilsilil)-2,3,5,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio,

pentafluorofenoxitris(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio,

tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dietilanilinio,

40 tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetil-2,4,6-trimetilaluminio,

tetraquis(pentafluorofenil)borato de dimetiloctadecilamonio,

tetraquis(pentafluorofenil)borato de metildiodecilaamónio,
sales de dialquilamónio tales como:

tetraquis(pentafluorofenil)borato de di-(i-propil)amónio,
tetraquis(pentafluorofenil)borato de metilododecilaamónio,

- 5 tetraquis(pentafluorofenil)borato de metilododecilaamónio, y
tetraquis(pentafluorofenil)borato de dodecilaamónio;

sales de fosfonio trisustituido tales como:

tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilfosfonio,
tetraquis(pentafluorofenil)borato de metildiodecilafosfonio, y

- 10 tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(2,6-dimetilfenil)fosfonio;
sales de oxonio disustituido tales como:

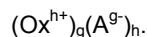
tetraquis(pentafluorofenil)borato de difeniloxonio,
tetraquis(pentafluorofenil)borato de di(o-tolil)oxonio, y
tetraquis(pentafluorofenil)borato de di(octadecil)oxonio;

- 15 sales de sulfonio disustituido tales como:

tetraquis(pentafluorofenil)borato de di(o-tolil)sulfonio, y
tetraquis(pentafluorofenil)borato de metilododecila sulfonio.

Los cationes (L^{*}-H)⁺ preferidos son cationes de metildiodecilaamónio, cationes de dimetilododecilaamónio, y cationes de amónio derivados de mezclas de trialkilaminas que contienen uno o 2 grupos alquilo de C₁₄₋₁₈.

- 20 Otro cocatalizador activante apropiado que forma iones comprende una sal de un agente oxidante catiónico y un anión compatible no coordinante representado por la fórmula:



en la que:

Ox^{h+} es un agente oxidante catiónico que tiene una carga de h+;

- 25 h es un número entero de 1 a 3; y

A^{g-} y g son como se define previamente.

Los ejemplos de agentes oxidantes catiónicos incluyen: ferroceno, ferroceno sustituido con hidrocarbilo, Ag⁺ o Pb²⁺. Las realizaciones preferidas de A^{g-} son aquellos aniones previamente definidos con respecto a los cocatalizadores activantes que contienen ácido de Bronsted, especialmente tetraquis(pentafluorofenil)borato.

- 30 Otro cocatalizador activante apropiado que forma iones comprende un compuesto que es una sal de un ion carbenio y un anión compatible no coordinante representado por la fórmula:

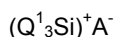


en la que:

[C]⁺ es un ion carbenio de C₁₋₂₀; y

- 35 A⁻ es un anión compatible no coordinante que tiene una carga de -1. Un ion carbenio preferido es el catión tritilo, que es trifenilmetilio.

Un cocatalizador activante apropiado adicional que forma iones comprende un compuesto que es una sal de un ion sililio y un anión compatible no coordinante representado por la fórmula:



- 40 en la que:

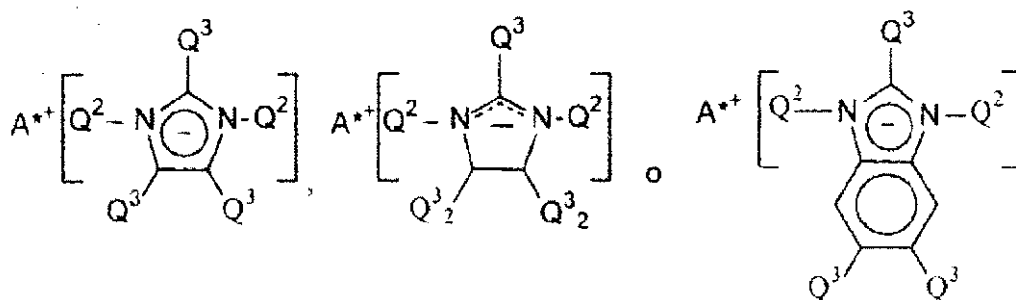
Q^1 es hidrocarbilo de C_{1-10} , y A^- es como se define previamente.

Los cocatalizadores activantes de sal de sililio preferidos son tetraquispentafluorofenilborato de trimetilsililio, tetraquispentafluorofenilborato de trietilsililio y sus aductos sustituidos con éter. Las sales de sililio se han descrito previa y genéricamente en J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1993, 383-384, así como en Lambert, J. B., et al., Organometallics, 1994, 13, 2430-2443. El uso de las anteriores sales de sililio como cocatalizadores activantes para catalizadores de polimerización por adición se describe en el documento US-A-5.625.087.

Ciertos complejos de alcoholes, mercaptanos, silanoles y oximas con tris(pentafluorofenil)borano son también activadores de catalizador efectivos y se pueden usar según la presente invención. Tales cocatalizadores se describen en el documento US-A-5.296.433.

Los cocatalizadores activantes apropiados para uso aquí incluyen también alumoxanos poliméricos u oligoméricos, especialmente metilalumoxano (MAO), metilalumoxano modificado con triisobutilaluminio (MMAO), o isobutilalumoxano; alumoxanos modificados con ácido de Lewis, especialmente alumoxanos modificados con tri(hidrocarbilo)aluminio perhalogenado o tri(hidrocarbilo)boro perhalogenado, que tienen de 1 a 10 carbonos en cada grupo hidrocarbilo o hidrocarbilo halogenado, y lo más especialmente alumoxanos modificados con tris(pentafluorofenil)borano. Tales cocatalizadores se describen previamente en las patentes de EE.UU. 6.214.760, 6.160.146, 6.140.521, y 6.696.379.

Una clase de cocatalizadores que comprenden aniones no coordinantes genéricamente denominados aniones expandidos, adicionalmente descritos en la patente de EE.UU. 6.395.671, se pueden emplear apropiadamente para activar los complejos metálicos de la presente invención para la polimerización de olefinas. Generalmente, estos cocatalizadores (ilustrados por los que tienen aniones de imidazolida, imidazolida sustituida, imidazolinida, imidazolinida sustituida, bencimidazolida, o bencimidazolida sustituida) se pueden representar como sigue:



en las que:

A^{*+} es un catión, especialmente un catión que contiene protón, y preferentemente es un catión hidrocarbilamonio que contiene uno dos grupos alcoxi de C_{10-40} , especialmente un catión metildi(alquil de C_{14-20})amonio,

Q^3 independientemente cada caso es hidrógeno o un grupo halo, hidrocarbilo, halocarbilo, halohidrocarbilo, sililhidrocarbilo, o sililio (incluyendo mono- di- y tri(hidrocarbilo)sililio) de hasta 30 átomos sin contar el hidrógeno, preferentemente un alquilo de C_{1-20} , y

Q^2 es tris(pentafluorofenil)borano o tris(pentafluorofenil)aluminio.

Los ejemplos de estos activadores de catalizador incluyen sales de trihidrocarbilamonio, especialmente, sales de metildi(alquil de C_{14-20})amonio de:

bis(tris(pentafluorofenil)borano)imidazolida,

bis(tris(pentafluorofenil)borano)-2-undecilimidazolida,

bis(tris(pentafluorofenil)borano)-2-heptadecilimidazolida,

bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-bis(undecil)imidazolida,

bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-bis(heptadecil)imidazolida,

bis(tris(pentafluorofenil)borano)imidazolinida,

bis(tris(pentafluorofenil)borano)-2-undecilimidazolinida,

bis(tris(pentafluorofenil)borano)-2-heptadecilimidazolinida,

- bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-bis(undecil)imidazolinida,
 bis(tris(pentafluorofenil)borano)4,5-bis(heptadecil)imidazolinida,
 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-5,6-dimetilbenzimidazolidina,
 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-5,6-bis(undecil)bencimidazolidina,
 5 bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)imidazolidina,
 bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-2-undecilimidazolidina,
 bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-2-heptadecilimidazolidina,
 bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-4,5-bis(undecil)imidazolidina,
 bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-4,5-bis(heptadecil)imidazolidina,
 10 bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)imidazolinida,
 bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-2-undecilimidazolinida,
 bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-2-heptadecilimidazolinida,
 bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-4,5-bis(undecil)imidazolinida,
 bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-4,5-bis(heptadecil)imidazolinida,
 15 bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-5,6-dimetilbenzimidazolidina, y
 bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-5,6-bis(undecil)bencimidazolidina.

Otros activadores incluyen aquellos descritos en la publicación PCT WO 98/07515 tales como tris(2,2',2''-nonafluorobifenil)fluoroaluminato. Se contemplan también por la invención combinaciones de activadores, por ejemplo, alumoxanos y activadores ionizantes en combinaciones, véase por ejemplo, documento EP-A-0 573120, publicaciones PCT WO 94/07928 y WO 95/14044 y patentes de EE.UU. 5.153.157 y 5.453.410. El documento WO 98/09996 describe compuestos de catalizador activante con percloratos, peryodatos y yodatos, incluyendo sus hidratos. El documento WO 99/18135 describe el uso de activadores de organoboroaluminio. El documento WO 03/10171 describe activadores de catalizador que son aductos de ácidos de Bronsted con ácidos de Lewis. Otros activadores o métodos para activar un compuesto catalizador se describen en, por ejemplo, las patentes de EE.UU. 5.849.852, 5.859.653, 5.869.723, el documento EP-A-615981, y la publicación PCT WO 98/32775. Todos los activadores de catalizador precedentes así como cualquier otro activador conocido para catalizadores de complejos de metal de transición se pueden emplear solos o en combinación según la presente invención, sin embargo, para los mejores resultados se evitan los cocatalizadores que contienen alumoxano.

La relación molar de catalizador/cocatalizador empleada preferentemente varía de 1:10.000 a 100:1, más preferentemente de 1:5.000 a 10:1, lo más preferentemente de 1:1.000 a 1:1. El alumoxano, cuando se usa por sí mismo como cocatalizador activante, se emplea en gran cantidad, generalmente por lo menos 100 veces la cantidad de complejo metálico en base molar. El tris(pentafluorofenil)borano, cuando se usa como cocatalizador activante se emplea en una relación molar al complejo metálico de 0,5:1 a 10:1, más preferentemente de 1:1 a 6:1, lo más preferentemente de 1:1 a 5:1. Los restantes cocatalizadores activantes se emplean generalmente en cantidad aproximadamente equimolar con el complejo metálico.

Componente(s) de interpolímero multibloque de etileno/ α -olefina

Los procedimientos generales descritos anteriormente se pueden usar también para producir un interpolímero multibloque de etileno/ α -olefina tal como los descritos en, por ejemplo, la solicitud de EE.UU. en tramitación junto con la presente No. 117376.835 presentada el 15 de marzo de 2006 y el documento WO-2005/090427 que a su vez reivindica prioridad a la solicitud provisional de los EE.UU. No. 60/553.906, presentada el 17 de marzo de 2004. Si se desea tal polímero multibloque entonces los procedimientos descritos anteriormente incluirán también generalmente un catalizador tal como uno que comprende cinc que es diferente de cualquier precatalizador que se pueda emplear. Además, se puede emplear un agente de transporte tal como dietilcinc u otros descritos en el documento WO 2005/090427. Tales procedimientos pueden dar como resultado un polímero en el que el polímero tiene una o más de las siguientes características:

(1) un índice de bloques medio mayor de cero y hasta 1,0 y una distribución de peso molecular, M_w/M_n , mayor de 1,3; o

(2) por lo menos una fracción molecular que se eluye entre 40°C y 130°C cuando se fracciona usando TREF, caracterizada porque la fracción tiene un índice de bloques de por lo menos 0,5 y hasta 1; o

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

$$T_m > -2002,9 + 4538,5(d) - 2422,2(d)^2, \text{ preferentemente } T_m \geq 858,91 - 1825,3(d) + 1112,8(d)^2; \text{ o}$$

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

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

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

10 en la que el pico de CRYSTAF se determina usando por lo 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 CRYSTAF es 30°C ; o

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

$$15 \quad Re > 1481 - 1629(d); \text{ o}$$

(6) una fracción molecular que se eluye entre 40°C y 130°C cuando se fracciona usando TREF, caracterizada porque la fracción tiene un contenido molar de comonomero de por lo menos 5 por ciento más alto que la de una fracción de interpolímero de etileno al azar comparable que se eluye entre las mismas temperaturas, en la que dicho interpolímero de etileno al azar comparable tiene los mismos comonomeros y tiene un índice de fusión, densidad, y contenido molar de comonomero (basado en el polímero total) dentro del 10 por ciento del interpolímero de etileno/ α -olefina; o

20 (7) un módulo de almacenamiento a 25°C , $G'(25^\circ\text{C})$, y un módulo de almacenamiento a 100°C , $G'(100^\circ\text{C})$, en el que la relación de $G'(25^\circ\text{C})$ a $G'(100^\circ\text{C})$ está en el intervalo de 1:1 a 9:1.

25 (8) el interpolímero de etileno/ α -olefina tiene una curva de fusión de DSC caracterizada por un área bajo la curva de fusión de DSC desde la temperatura del pico de fusión hasta el fin de la fusión que es por lo menos 17%, por lo menos 18%, por lo menos 19%, por lo menos 21%, por lo menos 23%, por lo menos 25%, por lo menos 27%, por lo menos 29%, por lo menos 31%, por lo menos 33%, a como mucho 25, preferentemente 35% del área total bajo la curva de fusión de DSC desde -20°C hasta el fin de la fusión, y

30 (9) tiene un valor B mayor de 0,98, preferentemente mayor de 0,99, más preferentemente mayor de 1,0 o lo más preferentemente mayor de 1,02.

35 Se ha encontrado que cuando se emplea un agente de transporte de cocatalizador, por ejemplo, dietilcinc, se preparan a menudo interpolímeros que tienen mejorada entalpía residual y adhesividad en caliente. Además, se ha observado también que los interpolímeros se pueden fabricar para que tengan poca o ninguna ramificación de cadena larga. Cuando no se emplea un agente de transporte, se pueden observar propiedades mejoradas, por ejemplo, resistencia al impacto con dardo, rasgado, perforación.

Los interpolímeros usados en la presente invención preferentemente tienen una densidad en el intervalo de $0,875 \text{ g/cm}^3$ a $0,915 \text{ g/cm}^3$, preferentemente de $0,895 \text{ g/cm}^3$ a $0,910 \text{ g/cm}^3$; una distribución de peso molecular en el intervalo de 2,0 a 3,8, de 2,2 a 3,5, de 2,2 a 3,3, o de 2,2 a 3,8. Los interpolímeros tienen una I_{10}/I_2 en el intervalo de 5,5 a 6,5, preferentemente de 5,6 a 6,3; y preferentemente un índice de fusión I_2 en el intervalo de 0,2 a 20.

40 Los valores B de los interpolímeros de la presente invención son mayores de 0,98, preferentemente mayores de 0,99, mayores de 1,0 o mayores de 1,02. El "valor B" y términos similares quieren decir que las unidades de interpolímero de etileno/ α -olefina están distribuidas por la cadena polimérica de una manera no al azar. Los valores B varían de 0 a 2. Cuanto mayor el valor B, más alternante es la distribución del comonomero en el copolímero. Cuando más bajo el valor de B, más agrupada o con bloques es la distribución de comonomero en el copolímero.

45 Hay varios modos de calcular el valor B; el método descrito a continuación utiliza el método de Koenig, J.L., en el que un valor B de 1 designa una distribución de unidades de comonomero perfectamente al azar. El valor B tal como se describe por Koenig se calcula como sigue. B se define para un interpolímero de etileno/ α -olefina como un índice de la distribución de composición de unidades constituyentes derivadas de cada monómero en la cadena de interpolímero, y se puede calcular de la siguiente fórmula:

$$50 \quad B = \frac{0}{2P_0.P}$$

en la que P_ϵ y P_o son respectivamente una fracción molar del componente de etileno y una fracción molar del componente de α -olefina (por ejemplo, octeno) contenidos en el interpolímero de etileno/ α -olefina tal como interpolímero de etileno/octeno, y $P_{\epsilon o}$ es una fracción molar de la cadena de etileno/ α -olefina tal como la cadena de etileno/octeno en todas las cadenas de la pareja.

5 En algunas realizaciones, los valores de P_o , P_ϵ y $P_{\epsilon o}$ para un interpolímero de etileno/ α -olefina tal como interpolímero de etileno/octeno se pueden obtener de la siguiente manera. En un tubo de muestra que tiene un diámetro de 10 mm, alrededor de 200 mg del interpolímero de etileno/ α -olefina se disuelven homogéneamente en 1 ml de hexaclorobutadieno para dar una muestra, y se mide un espectro de ^{13}C RMN de la muestra según las referencias de la bibliografía, tales como G.J. Ray (Macromolecules, 10, 773, 1977) y J.C. Randall (Macromolecules, 15, 353, 1982; J. Polymer Science, Polymer Physics Ed., 11, 275, 1973), y K. Kimura (Polymer, 25, 441, 1984). Los valores B se discuten también en la publicación WO 2006/069205 A1. El valor B es 2 cuando el interpolímero de etileno/ α -olefina tal como interpolímero de etileno/octeno es un interpolímero perfectamente alternante, mientras que el valor B es 0 cuando el interpolímero es un interpolímero perfectamente de bloques.

15 Los interpolímeros de etileno/ α -olefina de la presente invención, por ejemplo, de etileno/octeno, se pueden preparar ventajosamente usando menos α -olefina, por ejemplo, octeno, que los polímeros anteriores aunque los interpolímeros de la presente invención tienen aproximadamente la misma o mayor densidad. Esto se muestra en, por ejemplo, la Figura 29 que muestra que los interpolímeros de etileno/ α -olefina de la presente invención a menudo comprenden una o más de las siguientes características: una densidad en g/cm^3 , d , y un porcentaje en peso de α -olefina, $\text{Wt}\%$, en la que los valores numéricos de d y $\text{Wt}\%$ corresponden a la relación: $d \leq -0,0018 \text{ Wt}\% + 0,9297$ y/o $d \leq -0,0019 \text{ Wt}\% + 0,933$. Esta es una relación sorprendente e inesperada porque típicamente la densidad disminuirá más al disminuir las cantidades de α -olefina. Se ha descubierto que el uso de agente de transporte puede afectar a las relaciones anteriormente mencionadas.

20 Por ejemplo, los interpolímeros preparados con un agente de transporte tal como dietilcinc a menudo exhiben la relación $d \leq -0,0018 \text{ Wt}\% + 0,9297$ mientras que los interpolímeros preparados sin un agente de transporte tal como dietilcinc a menudo exhiben la relación $d \leq -0,0019 \text{ Wt}\% + 0,933$. La Figura 29 es un gráfico que muestra la densidad de un interpolímero de etileno/ α -olefina como función del porcentaje en peso de 1-octeno para polímeros de la invención preparados usando dietilcinc (DEZ) y polímeros de la invención preparados sin usar DEZ.

Aplicaciones y usos finales

30 La presente invención se refiere también a artículos que comprenden por lo menos las películas multicapa de la presente invención. Tal película multicapa se puede preparar por procedimientos de moldeo, soplado, calandrado, o revestimiento por extrusión.

35 Debido a las sorprendentes e inesperadas propiedades de adhesión en caliente, así como a las propiedades de perforación e impacto por dardo los polímeros y composiciones de la presente invención son particularmente apropiados para aplicaciones alimentarias tales como aplicaciones de forma, relleno y sellado. Se pueden preparar a menudo capas de película de la presente invención en las que la adhesión en caliente media (ASTM F 1921, Método B, tiempo de reposo de 500 ms, presión de sellado de $27,5 \text{ N/cm}^2$) es por lo menos de 10 N en un intervalo de temperatura de por lo menos 20°C , preferentemente 25°C , más preferentemente 28°C . Las películas sellables térmicamente preparadas con la composición de la presente invención se pueden emplear en estructuras de película monocapa o multicapa o en forma de estratificados. Independientemente de cómo se utilice la película, se puede preparar por varios procedimientos que son bien conocidos por los expertos en la técnica.

40 Se pueden preparar estructuras de película por técnicas de fabricación convencionales, por ejemplo, extrusión de una sola burbuja, procedimientos de orientación biaxial (tales como marcos de estiramiento (tenter frames) o procedimientos de doble burbuja), moldeo simple/extrusión de láminas, coextrusión, estratificación, etc. Se describen procedimientos de extrusión de burbuja simples convencionales (también conocidos como procedimientos de película soplada en caliente), por ejemplo, en The Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, Third Edition, John Wiley & Sons, New York, 1981, Vol. 16, pp. 416-417 y Vol. 18, pp. 191-192. Los procedimientos de fabricación de película de orientación biaxial tales como se describen en el procedimiento de "doble burbuja" de la patente de EE.UU. No. 3.456.044, y los procedimientos descritos en la patente de EE.UU. No. 4.352.849, patentes de EE.UU. Nos. 4.820.557 y 4.837.084, patente de EE.UU. No. 4.865.902, patente de EE.UU. No. 4.927.708, patente de EE.UU. No. 4.952.451 y patentes de EE.UU. Nos. 4.963.419 y 5.059.481 se pueden usar también para fabricar nuevas estructuras de película de esta invención. Las estructuras de película biaxialmente orientada se pueden fabricar también por una técnica de marco de estiramiento, tal como la usada para polipropileno orientado.

45 Otras técnicas de fabricación de película multicapa para aplicaciones de envasado de alimentos se describen en Packaging Foods With Plastics by Wilmer A. Jenkins and James P. Harrington (1991), pp. 19-27, y en "Coextrusion Basics" by Thomas I. Buttler, Film Extrusion Manual: Process, Materials, Properties, pp. 31-80 (publicado por TAPPI Press (1992)).

55 En ciertas realizaciones de esta invención, por lo menos una capa exterior o interior sellable térmicamente (es decir, capa exterior o de sellado) de una estructura de película comprende los polímeros de la presente invención. Esta

capa sellable térmicamente se puede coextruir con otra(s) capa(s) o la capa sellable térmicamente se puede estratificar sobre otra(s) capa(s) o sustrato en una operación secundaria, tal como se describe en *Packaging Foods With Plastics*, *ibid*, o la descrita en "Coextrusion For Barrier Packaging" por W.J. Schrenk and C.R. Finch, *Society of Plastics Engineers RETEC Proceedings June 15-17 (1981)*, pp. 211-229. Los sustratos preferibles incluyen papeles, láminas, polipropilenos orientados, poliamidas, poliésteres, polietilenos, poli(tereftalato de etileno), y sustratos metalizados.

Si se desea una película multicapa, tal se puede obtener de una película monocapa que se ha producido previamente vía película tubular (es decir, técnicas de película soplada) o boquilla plana (es decir, película moldeada) como se describe por K.R. Osborn and W.A. Jenkins en "Plastics Films, Technology and Packaging Applications" (Technomic Publishing Co., Inc. (1992)), en la que la película sellante debe pasar por una etapa de post-extrusión adicional de estratificación adhesiva o por extrusión a otras capas de material de envasado. Si la película sellante es una coextrusión de dos o más capas (también descritas por Osborn y Jenkins), la película se puede aún estratificar con capas adicionales de materiales de envasado, dependiendo de los otros requerimientos físicos de la película de envasado final. "Laminations vs. Coextrusions" by D. Dumbleton (*Converting Magazine*, September 1992), también describe la estratificación versus la coextrusión. Las películas monocapa y coextruidas también pueden ser sometidas a otras técnicas de post-extrusión, tales como procedimientos de orientación biaxial e irradiación. Con respecto a la irradiación, esta técnica también puede preceder a la extrusión irradiando los pelets de los que se va a fabricar la película previamente a alimentar los pelets al extrusor, que incrementa la tensión en masa fundida de la película de polímero extruido y mejora la procesabilidad.

El revestimiento por extrusión es otra técnica más para producir materiales de envasado. Similar a la película moldeada, el revestimiento por extrusión es una técnica de boquilla plana. Una película térmicamente sellable que comprende las composiciones de la presente invención se puede revestir por extrusión sobre un sustrato en la forma de una monocapa o un extrudado coextruido según, por ejemplo, los procedimientos descritos en la patente de EE.UU. No. 4.339.507. Utilizando extrusores múltiples o haciendo pasar los distintos sustratos a través de un sistema de revestimiento por extrusión varias veces puede dar como resultado múltiples capas poliméricas que proporciona cada una algún tipo de atributo de rendimiento bien sea de barrera, dureza, o adhesión en caliente mejorada o sellabilidad térmica. Algunas aplicaciones de uso final típicas para sistemas de multisustrato/multicapa son para envases de queso. Otras aplicaciones de uso final incluyen, pero no están limitadas a, alimentos para mascotas húmedos, aperitivos, patatas fritas, alimentos congelados, carnes, perritos calientes, y numerosas otras aplicaciones.

En aquellas realizaciones en las que la película comprende uno o más de los polímeros de la presente invención, se pueden incluir otras capas de la estructura multicapa para proporcionar varios atributos de rendimiento. Estas capas se pueden construir de varios materiales, incluyendo mezclas de polímeros de etileno homogéneos lineales o sustancialmente lineales, y algunas capas se pueden construir de los mismos materiales, por ejemplo, algunas películas pueden tener la estructura A/B/C/B/A en la que cada letra diferente representa una composición diferente. Los ejemplos no limitantes representativos de materiales en otras capas son: poli(tereftalato de etileno) (PET), copolímeros de etileno/acetato de vinilo (EVA), copolímeros de etileno/ácido acrílico (BAA), copolímeros de etileno/ácido metacrílico (EMAA), LLDPE, HDPE, LDPE, polímeros de etileno modificados por injerto (por ejemplo, polietileno injertado con anhídrido), polímeros de estireno-butadieno (tales como resinas K, disponibles de Phillips Petroleum), etc. Generalmente las estructuras de película multicapa comprenden de 2 a 7 capas.

El grosor de las estructuras multicapa es típicamente de alrededor de 0,0254 mm (1 mil) a alrededor de 0,10 mm (4 mils) (grosor total). La capa de película sellable térmicamente varía de grosor dependiendo de si es producida vía coextrusión o estratificación de una película monocapa o coextruida con otros materiales de envasado. En una coextrusión, la capa de película térmicamente sellable es típicamente de 0,002 a 0,076 mm (0,1 a 3 mils), preferentemente de 0,010 a 0,0508 mm (0,4 a 2 mils). En una estructura estratificada, la capa de película térmicamente sellable monocapa o coextruida es típicamente de 0,012 a 0,0508 mm (0,5 a 2 mils), preferentemente de 0,0254 a 0,0508 mm (1 a 2 mils). Para una película monocapa, el grosor está típicamente entre 0,010 mm (0,4 mils) y 0,10 mm (4 mils), preferentemente entre 0,0203 y 0,635 mm (0,8 y 2,5 mils).

Con las películas térmicamente sellables de la invención se pueden formar estructuras de envase tales como estructuras de conformado-relleno-sellado o estructuras de bolsa en caja. Por ejemplo, una de tales operaciones de conformado-relleno-sellado se describe en *Packaging Foods With Plastics*, *ibid*, pp. 78-83. Se pueden formar también envases de material en rollo de envase multicapa por envasado de conformado-relleno-sellado vertical u horizontal y envasado de termoconformado-relleno-sellado, como se describe en "Packaging Machinery Operations: No. 8, Form-Fill-Sealing, A Self-Instructional Course" by C.G. Davis, *Packaging Machinery Manufacturers Institute* (April 1982); *The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology* by M. Bakker (Editor), John Wiley & Sons (1986), pp. 334, 364-369; y *Packaging: An Introduction* by S. Sacharow and A.L. Brody, *Harcourt Brace Javanovich Publications*, Inc. (1987), pp. 322-326. Un dispositivo particularmente útil para operaciones de conformado-relleno-sellado es la Haysen Ultima Super CMB Vertical Form-Fill-Seal Machine. Otros fabricantes de equipo de termoconformado y evacuación de bolsas incluyen Cryovac and Koch. Un procedimiento para fabricar una bolsa con una máquina de conformado-relleno-sellado vertical se describe generalmente en las patentes de EE.UU. Nos. 4.503.102 y 4.521.437. Las estructuras de película que contienen una o más capas que comprenden una película térmicamente sellable de la presente invención son apropiadas para el envasado de agua potable, vino, queso, patatas,

condimentos, y similares productos alimenticios en tales estructuras de conformado-relleno-sellado.

Las películas de la invención se pueden reticular antes o después de la orientación, por cualquier medio conocido en la técnica, que incluye, pero no está limitado a, irradiación con haz de electrones, irradiación beta, irradiación gamma, irradiación de corona, silanos, peróxidos, compuestos de alilo y radiación UV con o sin catalizador de reticulación. Las patentes de EE.UU. Nos. 6.803.014 y 6.667.351 describen métodos de irradiación con haz de electrones que se pueden usar en realizaciones de la invención.

La irradiación se puede efectuar por el uso de electrones ionizantes de alta energía, rayos ultravioleta, rayos X, rayos gamma, partículas beta y similares y sus combinaciones.

Preferentemente se emplean electrones en dosis de hasta 70 megarads. La fuente de irradiación puede ser un generador de haces de electrones que funciona en un intervalo de 150 kilovoltios a 6 megavoltios con una potencia de salida capaz de suministrar la dosis deseada. El voltaje se puede ajustar a niveles apropiados que pueden ser, por ejemplo, 100.000, 300.000, 1.000.000 o 2.000.000 o 3.000.000 o 6.000.000 o mayores o menores. Se conocen en la técnica muchos otros aparatos para irradiar materiales poliméricos. La irradiación se lleva a cabo usualmente con una dosis entre 3 megarads y 35 megarads, preferentemente entre 8 y 20 megarad. Adicionalmente, la irradiación se puede llevar a cabo convenientemente a temperatura ambiente, aunque se pueden emplear también mayores o menores temperaturas, por ejemplo, de 0°C a 60°C. Preferentemente, la irradiación se lleva a cabo después del conformado o fabricación del artículo, tal como una película. Además, en una realización preferida, el interpolímero de etileno al que se ha incorporado un aditivo pro-radiación se irradia con radiación de haz de electrones a de 8 a 20 megarads.

La reticulación se puede promover con un catalizador de reticulación, y se puede usar cualquier catalizador que proporcione esta función. Los catalizadores apropiados generalmente incluyen bases orgánicas, ácidos carboxílicos, y compuestos organometálicos que incluyen titanatos orgánicos y complejos o carboxilatos de plomo, cobalto, hierro, níquel, cinc y estaño. Dilaurato de dibutilestaño, maleato de dioctilestaño, diacetato de dibutilestaño, dioctoato de dibutilestaño, acetato estannoso, octoato estannoso, nafenato de plomo, caprilato de cinc, nafenato de cobalto; y similares. Los carboxilatos de estaño, especialmente dilaurato de dibutilestaño y maleato de dioctilestaño son particularmente efectivos. El catalizador (o mezcla de catalizadores) está presente en una cantidad catalítica, típicamente entre 0,015 y 0,035 phr (partes por 100 partes).

Los aditivos pro-radiación representativos incluyen, pero no están limitados a, azocompuestos, peróxidos orgánicos y compuestos de vinilo o alilo polifuncional tales como, por ejemplo, cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, tetrametilacrilato de pentaeritritol, glutaraldehído, dimetacrilato de etilenglicol, maleato de dialilo, maleato de dipropargilo, monoalilcianurato de dipropargilo, peróxido de dicumilo, peróxido de di-terc-butilo, perbenzoato de t-butilo, peróxido de benzoilo, hidropéroxido de cumeno, peroxoato de t-butilo, peróxido de metiletilcetona, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano, peróxido de laurilo, peracetato de terc-butilo, nitrito de azobisisobutilo y sus combinaciones. Los aditivos pro-radiación preferidos para uso en algunas realizaciones de la invención son compuestos que tienen restos polifuncionales (es decir, por lo menos dos) tales como C=C, C=N o C=O.

Por lo menos un aditivo pro-radiación se puede introducir en el interpolímero de etileno por cualquier método conocido en la técnica. Sin embargo, preferentemente el(los) aditivo(s) pro-radiactivo(s) se introduce(n) vía un concentrado de mezcla maestra que comprende la misma o diferente resina base que el interpolímero de etileno. Preferentemente, la concentración de aditivo pro-radiación para la mezcla maestra es relativamente alta, por ejemplo, alrededor de 25 por ciento (basado en el peso total del concentrado).

El por lo menos un aditivo pro-radiación se introduce en el polímero de etileno en cualquier cantidad efectiva. Preferentemente, la cantidad de introducción del por lo menos un aditivo pro-radiación 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 con haz de electrones, la reticulación se puede efectuar también por irradiación UV. La patente de EE.UU. No. 6.709.742 describe un método de reticulación por irradiación UV que se puede usar en realizaciones de la invención. El método comprende mezclar un fotoiniciador, con o sin un fotoreticulador, con un polímero antes, durante o después de que se forme una fibra y a continuación exponer la fibra con el fotoiniciador a radiación UV suficiente 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 fotorreacción primaria de los monoacetales es la escisión homolítica del α -enlace para dar radicales acilo y dialcoxialquilo. Este tipo de α -escisión es conocida como reacción de Norrish de tipo I que se describe más completamente en W. Horspool y D. Armesto, Organic Photochemistry: A Comprehensive Treatment, Ellis Horwood Limited, Chichester, England, 1992; J. Kopecky, Organic Photochemistry: A Visual Approach, VCH Publishers, Inc., New York, NY 1992; N.J. Turro, et al., Acc. Chem. Res., 1972, 5, 92; y 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 se describe en la patente de EE.UU. No. 4.190.602 y Ger. Offen. 2.337.813. El compuesto preferido de esta clase es 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona, C₆H₅-CO-C(OCH₃)₂-C₆H₅, que está comercialmente disponible de Ciba-Geigy como Irgacure 651. Los ejemplos de otras cetonas aromáticas útiles como fotoiniciadores son Irgacure 184, 369, 819, 907 y 2.959, todos disponibles de Ciba-

Geigy.

5 En una realización de la invención, el fotoiniciador se usa en combinación con un fotoreticulador. Se puede usar cualquier fotoreticulador que por la generación de radicales libres una dos o más cadenas principales de polímero de olefina por la formación de enlaces covalentes con las cadenas principales. Preferentemente estos fotoreticuladores son polifuncionales, es decir, comprenden dos o más sitios que con la activación formarán un enlace covalente con un sitio en la cadena principal del copolímero. Los fotoreticuladores representativos incluyen compuestos de vinilo o alilo polifuncional tales como, por ejemplo, cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, tetrametilacrilato de pentaeritritol, dimetacrilato de etilenglicol, maleato de dialilo, maleato de dipropargilo, monoalquilcianurato de dipropargilo y similares. Los fotoreticuladores preferidos para uso en algunas realizaciones de la invención son compuestos que tienen restos polifuncionales (es decir, por lo menos dos). Los reticuladores particularmente preferidos son cianurato de trialilo (TAC) e isocianurato de trialilo (TAIC).

10 Ciertos compuestos actúan como tanto fotoiniciador como fotoreticulador. Estos compuestos se caracterizan por la capacidad para generar dos o más especies reactivas (por ejemplo, radicales libres, carbenos, nitrenos, etc.) por exposición a luz UV y subsecuentemente para unirse covalentemente con dos cadenas poliméricas. Cualquier compuesto que pueda realizar estas dos funciones se puede usar en algunas realizaciones de la invención, y los compuestos representativos incluyen las sulfonilazidas descritas en las patentes de EE.UU. no. 6.211.302 y 6.284.842.

15 En otra realización de esta invención, el copolímero se somete a reticulación secundaria, es decir, reticulación distinta y además de la fotoreticulación. En esta realización, el fotoiniciador se usa en combinación con un no fotoreticulador, por ejemplo, silano, o el copolímero se somete a un procedimiento de reticulación secundaria, por ejemplo, exposición a radiación con haz de electrones. Los ejemplos representativos de reticuladores de silano se describen en la patente de EE.UU. No. 5.824.718, y se describe la reticulación por exposición a radiación de haz de electrones en las patentes de EE.UU. Nos. 5.525.257 y 5.324.576. El uso de un fotoreticulador en esta realización es opcional.

20 Se puede introducir por lo menos un fotoaditivo, es decir, fotoiniciador y fotoreticulador opcional en el copolímero por cualquier método conocido en la técnica. Sin embargo, preferentemente el(los) fotoaditivo(s) se introduce(n) vía una concentrada de mezcla maestra que comprende la misma o diferente resina base como copolímero. Preferentemente, la concentración de fotoaditivo para la mezcla maestra es relativamente alta, por ejemplo, alrededor de 25 por ciento en peso (basado en el peso total del concentrado).

25 El por lo menos un fotoaditivo se introduce en el copolímero en cualquier cantidad efectiva. Preferentemente, la cantidad de introducción del por lo menos un fotoaditivo es de 0,001 a 5, más preferentemente de 0,005 a 2,5 y lo más preferentemente de 0,015 a 1% en peso (basado en el peso total del copolímero).

30 El(Los) fotoiniciador(es) y fotoreticulador(es) opcional(es) se pueden añadir durante diferentes etapas del procedimiento de fabricación de la película. Si los fotoaditivos pueden soportar la temperatura de extrusión, una resina polimérica de olefina se puede mezclar con aditivos antes de ser alimentada al extrusor, por ejemplo, vía una adición de mezcla maestra. Alternativamente, se pueden introducir aditivos dentro del extrusor justo antes de la boquilla de rendija, pero en este caso la mezcla eficiente de componentes antes de la extrusión es importante. En otro enfoque, las películas de polímero de olefina se pueden orientar sin fotoaditivos, y se puede aplicar un fotoiniciador y/o fotoreticulador a la película extruida vía un rodillo de contacto, pulverización, inmersión en una disolución con aditivos, o usando otros métodos industriales para post-tratamiento. La película resultante con fotoaditivo(s) se cura a continuación vía radiación electromagnética en un procedimiento continuo o discontinuo. Los fotoaditivos se pueden mezclar con un polímero de olefina usando equipo de mezcla convencional, incluyendo extrusores de uno y dos tornillos.

35 La potencia de la radiación electromagnética y el tiempo de irradiación se escogen para permitir una reticulación eficiente sin degradación del polímero y/o defectos dimensionales. El procedimiento preferido se describe en el documento EP 0 490 854 B1. Fotoaditivo(s) con suficiente estabilidad térmica se premezcla(n) con una resina de polímero de olefina, se extruyen en una película, y se irradian en un procedimiento continuo usando una fuente de energía o varias unidades unidas en serie. Hay varias ventajas de usar un procedimiento continuo comparado con un procedimiento discontinuo para curar una película.

40 La irradiación se puede efectuar por el uso de radiación UV. Preferentemente, se usa radiación UV hasta la intensidad de 100 J/cm^2 . La fuente de irradiación puede ser cualquier generador de luz UV que funciona en un intervalo de 50 vatios a 25.000 vatios con una potencia de salida capaz de suministrar la dosis deseada. El vataje se puede ajustar a los niveles apropiados que pueden ser, por ejemplo, 1.000 vatios o 4.800 vatios o 6.000 vatios o mayores o menores. Muchos otros aparatos para irradiar con UV materiales poliméricos son conocidos en la técnica.

45 La irradiación usualmente se lleva a cabo con dosis entre 3 J/cm^2 y 500 J/cm^2 , preferentemente entre 5 J/cm^2 y 100 J/cm^2 . Adicionalmente, la irradiación se puede llevar a cabo convenientemente a temperatura ambiente, aunque se pueden emplear también mayores o menores temperaturas, por ejemplo, de 0°C a 60°C . El procedimiento de fotoreticulación es más rápido a mayores temperaturas. Preferentemente, la irradiación se lleva a cabo después de dar forma o fabricar el artículo. En realizaciones preferidas, el copolímero al que se ha incorporado un fotoaditivo se

irradia con radiación UV a de 10 J/cm² a 50 J/cm².

5 Los polímeros descritos aquí son también útiles para operaciones de revestimiento de cable y alambre, así como en extrusión de láminas para operaciones de formación a vacío, y formación de artículos moldeados, que incluye el uso de moldeo por inyección, procedimientos de moldeo por soplado, o procedimientos de rotomoldeo. Con las composiciones que comprenden los polímeros de olefina se pueden formar también artículos fabricados tales como aquellos previamente mencionados usando técnicas de procesamiento de poliolefinas convencionales que son bien conocidas por los expertos en la técnica del procesamiento de poliolefinas. Se pueden formar también dispersiones tanto acuosas como no acuosas usando los polímeros o formulaciones que comprenden los mismos. Se pueden formar también espumas aireadas que comprenden los polímeros inventados, como se describe en el documento 10 WO2005/021622. Los polímeros se pueden reticular también por cualquier medio conocido, tal como el uso de peróxido, haz de electrones, silano, azida, u otra técnica de reticulación. Los polímeros se pueden también modificar químicamente, tal como por injerto (por ejemplo, por uso de anhídrido maleico (MAH), silanos, u otro agente de injerto), halogenación, aminación, sulfonación, u otra modificación química.

15 Los usos finales apropiados para los productos precedentes incluyen películas y fibras elásticas; artículos de tacto suave, tales como mangos de cepillos de dientes y asas de electrodomésticos; composiciones antibloqueo; forros de tapones, juntas y perfiles; adhesivos (incluyendo adhesivos de masa fundida caliente y adhesivos sensibles a la presión); calzado (incluyendo suelas de zapato y forro de zapatos); partes del interior de automóviles y perfiles; artículos de espuma (tanto de celda abierta como cerrada); modificadores del impacto para otros polímeros termoplásticos; tejidos revestidos; tuberías; conducciones; burletes; forros de gorras; suelos; y modificadores del índice de viscosidad, también conocidos como modificadores del punto de vertido, para lubricantes. 20

Ejemplos

Como se afirma anteriormente, el peso molecular bimodal “desdoblado” del polímero se puede seleccionar controlando las fracciones molares (f) de los dos o más monómeros, n, tal que la fracción molar de los monómeros m se define como:

$$25 \quad f_m = \frac{[\text{Monómero}_m]}{\sum_{i=1}^n [\text{Monómero}_i]}$$

Esto se puede cuantificar para un copolímero de etileno-octeno como se representa en las Figuras 20 y 21. A baja f₂, predomina la fracción de bajo peso molecular, pero a mayor f₂, es más prevalente la especie de mayor peso molecular.

Consideraciones experimentales generales

30 A menos que se especifique lo contrario, todos los reactivos se manejan en condiciones anaeróbicas usando procedimientos estándar para el manejo de materiales extremadamente sensibles al agua y aire. Se usan los disolventes sin purificación adicional. Todos los demás productos químicos son materiales comerciales y se usan tal como se reciben.

Procedimiento de polimerización de reactor general

35 Un autoclave AE de 3,78 litros (un galón) se purga a alta temperatura con N₂. Se añadió ISOPAR® E, y el reactor se calentó a 120°C. Se añadieron por lotes 1-octeno e hidrógeno al reactor y no están regulados durante el experimento. El reactor se presuriza a continuación con etileno 3.100,5 kPa (450 psi). Disoluciones del pre-catalizador, cocatalizador (1,2 equivalentes de pre-catalizador), y eliminador (5 equivalentes de pre-catalizador) se mezclan y a continuación se añaden al reactor usando una corriente de ISOPAR® E a alta presión. El rendimiento de polímero se mantiene bajo para minimizar el desvío de la composición de monómero durante el experimento. 40 Después del tiempo de reacción prescrito, se vacían los contenidos del reactor en un ebullición de resina y se mezclan con una mezcla (1 g) de estabilizador de MIRGANOX® 1010/IRGAFOS® 168. El polímero se recupera evaporando la mayor parte del disolvente a temperatura ambiente y secando a continuación adicionalmente en un horno a vacío durante la noche a 90°C. Después del experimento, el reactor se lava en caliente con ISOPAR® E 45 para evitar la contaminación de polímero de experimento a experimento.

Tabla 1. Copolimerización de etileno/octeno en reactor discontinuo con pre-catalizador

Ejemplo de referencia	Pre-catalizador* (mol)	Alimentación de ISOPAR® E (g)	Alimentación de etileno (g)	Alimentación de octeno (g)	f ₂	Rendimiento (g)
1	2,0	1.591	153	11	0,02	44
2	2,0	1.550	151	56	0,10	41
3	2,0	1.506	153	100	0,16	46
4	2,5	1.402	167	203	0,31	26
5	2,5	1.201	168	400	0,47	36
6	2,5	1.009	170	605	0,57	44
7	3,0	812	169	801	0,64	66
8	3,0	611	165	1.003	0,69	60
9	3,0	401	166	1.202	0,73	64
10	3,0	204	166	1.402	0,75	52
11	3,5	10	168	1.603	0,78	84

5 *Condiciones de polimerización: 1,2 equiv. de co-catalizador, T=120°C, 3,17 MPa (460 psig) de presión del reactor, 40 mmol de hidrógeno, t= 10 min.

*pre-catalizador=dimetil-[N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(2-isopropilfenil)(α-naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]hafnio (como se describe en la solicitud de EE.UU. No. 20040220050) y un co-catalizador de sales de metildi(alquil de C₁₄₋₁₈)amonio de tetraquis(pentafluorofenil)borato (como se describe en la patente de EE.UU. No. 5.919.983).

Ejemplo de referencia	M _w (kg/mol)	M _n (kg/mol)	M _w /M _n
1	671	174	3,86
2	588	164	3,59
3	517	139	3,71
4	851	116	7,35
5	972	137	7,10
6	906	164	5,51
7	1.015	169	6,02
8	1.108	232	4,78
9	1.135	202	5,62
10	1.148	239	4,81
11	1.013	177	5,74

10

Ejemplos de referencia 12-15. Polimerización en disolución continua. Catalizador A1

Las polimerizaciones en disolución continua se llevan a cabo en un reactor de autoclave controlado por ordenador equipado con un agitador interno. Se suministra disolvente de alcanos mixtos purificados (ISOPAR® E disponible de Exxon Mobil, Inc.), etileno, 1-octeno e hidrógeno (cuando se usa) a un reactor equipado con una camisa para control

de temperatura y un termopar interno. La alimentación del disolvente al reactor se mide por medio de un controlador de flujo másico. Una bomba de diafragma de velocidad variable controla el caudal de disolvente y su presión al reactor. En la descarga de la bomba, se toma una corriente secundaria para proporcionar flujos de barrido para las conducciones de inyección del catalizador y cocatalizador 1 y el agitador del reactor. Estos flujos se miden por medio de medidores de flujo másico de Micro-Motion y se controlan por medio de válvulas de control o por el ajuste manual de válvulas de aguja. 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 cuando sea necesario. La temperatura de la disolución de monómero/disolvente se controla con el uso de un intercambiador de calor antes de entrar en el reactor. Esta corriente entra por el fondo del reactor. Las disoluciones del componente catalizador se dosifican usando bombas y medidores de flujo másico y se combinan con el disolvente de barrido de catalizador y se introducen en el fondo del reactor. El reactor se hace funcionar lleno de líquido a 3,45 MPa (500 psig) con agitación vigorosa. Se retira producto por las conducciones de salida en la parte superior del reactor. Todas las conducciones de salida del reactor tienen tuberías de vapor y están aisladas. Se detiene la polimerización por la adición de una pequeña cantidad de agua en la conducción de salida junto con cualquier estabilizante u otros aditivos y haciendo pasar la mezcla a través de un mezclador estático. La corriente de producto se calienta a continuación haciéndola pasar a través de un intercambiador de calor antes de la desvolatilización. El producto polimérico se recupera por extrusión usando un extrusor desvolatilizante y peletizador enfriado por agua. Los detalles y resultados del procedimiento están contenidos en la Tabla 2. Las propiedades del polímero seleccionado se proporcionan en la Tabla 3.

Tabla 2

Ej de Ref.	C ₂ H ₄ Kg/h	C ₈ H ₁₆ Kg/h	Disolvente Kg/h	H ₂ sccm ¹	T °C	Pre-cat. Al ² ppm	Flujo de Pre-cat. kg/h	Concent. de co-cat. Ppm	Flujo de co-cat. Kg/h	Concent. de MMAO ppm	Flujo de MMAO kg/h	Prod. ³ de polim. Kg/h	f ₂	% de conv. ⁴	% de sólidos	Efi. ⁵
12	53,6	31,4	354	4.470	120	600	0,49	5.000	0,49	600	0,45	82,5	0,63	89,6	19,3	281
13	38,6	32,4	288	2.303	"	"	0,38	"	0,38	"	0,40	66,7	0,68	89,1	20,6	303
14	62,1	18,8	425	4.768	"	"	0,63	"	0,62	"	0,65	79,0	0,51	90,1	16,9	202
15	65,5	13,4	345	3.951	130	"	0,86	"	0,85	"	0,44	73,4	0,34	92,2	19,0	145

¹ cm³/min en condiciones estándar.

² Dimetil-[N-(2.6-di(1-metietil)fenil)amido)(2-isopropilfenil)(α-naftalen-2-dil)(6-piridin-2-dil)metano]hafnio

³ Tasa de producción de polímero

⁴ Porcentaje de producción de etileno en el reactor

⁵ Eficiencia, kg de polímero/g de M, en la que M= g de Hf.

ES 2 401 742 T3

Tabla 3

Ej. de Ref.	Densidad (g/cm ³)	I_2	I_{10}/I_2	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	M_w/M_n
12	0,8650	1,06	8,36	130	26,6	4,90
13	0,8560	0,92	8,00	142	49,6	2,87
14	0,8800	0,76	7,26	127	30,3	4,18
15	0,9030	0,97	7,00	107	24,3	4,40

Los copolímeros de etileno-octeno en las Figuras 20-21 se pueden preparar de una manera similar.

Ejemplos 16-22. Polímeros comparativos A-F

- 5 El polímero comparativo era el polímero AFFINITY® PL 1880G obtenido de The Dow Chemical Company, Midland, MI. El polímero comparativo B era el polímero ATTANE™ 4203 obtenido de The Dow Chemical Company. El polímero comparativo C era EXACT™ 3132, que es un plastómero de hexeno basado en etileno obtenido de Exxon Mobil Chemical, Houston, TX. El polímero comparativo D era polímero de etileno-octeno convencionalmente
- 10 preparado. El polímero comparativo E era ATTANE™ 4201G de Dow obtenido de The Dow Chemical Company. El polímero comparativo F era EXCEED™ 1012 obtenido de Exxon Mobil Chemical. El polímero comparativo G era un copolímero de etileno y octeno de Ziegler-Natta que tiene un índice de fusión de 0,5 y una densidad de 0,903 g/cm³ que tiene la designación XUS 61520.15L obtenido de The Dow Chemical Company.

- 15 Los ejemplos 16-22 se prepararon de manera similar al procedimiento descrito en los ejemplos de referencia 12-15 excepto que se emplearon los parámetros de procedimiento de la Tabla 4 a continuación. Las propiedades de los polímeros resultantes de los Ejemplos 16-22 se muestran en las Tablas 5 y 6 a continuación.

Tabla 4

Ej de Ref.	C ₂ H ₄ Kg/h	C ₈ H ₁₆ Kg/h	Disolv. Kg/h	H ₂ sccm ¹	T °C	Pre-cat. A1 ² ppm	Flujo de pre-cat. A1 kg/h	Conc. de co-cat. ppm	Flujo de co-cat. Kg/h	Conc. de MMAO ppm	Flujo de MMAO kg/h	Relación dietilinc/etileno (1/1000)	Conc. de dietilinc en el polim. (ppm)	Prod. ³ de polim. Kg/h	% de conv. ⁴	% de sólidos	Efi. del cat. (MIM# poly HD)
16	182	72,1	1.056	16.911	120,1	500	1,59	6.449	0,99	275	1,31	0,000	0	202	89,86	16,29	0,115
17	182	67,0	1.056	7.369	120,1	500	1,60	6.449	1,08	275	1,32	0,142	125	199	89,90	16,07	0,113
18	206	99,2	1.194	29.974	120,0	600	1,11	6.449	0,80	299	1,01	0,000	0	201	79,64	14,38	0,138
19	206	99,2	1.194	16.323	120,1	500	1,58	6.449	1,07	299	1,20	0,127	125	200	79,74	14,29	0,115
20	195	47,5	1.126	14.939	125,1	594	1,25	6.449	0,93	299	1,13	0,000	0	202	89,98	15,29	0,123
21	195	43,5	1.126	5.510	125,1	559	1,24	6.963	0,80	386	0,85	0,134	125	199	89,96	15,11	0,130
22	172	26,8	1.208	6.974	130,1	456	1,33	5.752	0,85	541	1,02	0,000	0	187	90,27	13,82	0,139

¹ cm³/min en condiciones estándar

² Dimetil-[N-(2,6-di(1-metietil)fenil)amido](2-isopropilfenil)(α-naftalen-2-dil)(6-piridin-2-dil)metano]hafnio.

³ Tasa de producción de polímero

⁴ Porcentaje de producción de etileno en el reactor

Tabla 5

Ej.	Densidad (g/cm ³)	I_2	I_{10}/I_2	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	M_w/M_n	Valor B	% en peso de octeno usando el método de la matriz
16	0,9022	0,94	6,35	106.400	28.670	3,71	1,03	16,54
17	0,9020	0,95	5,66	106.100	43.920	2,42	1,03	15,57
18	0,9029	0,93	5,86	108.300	31.580	3,43		
19	0,9023	0,97	5,63	105.000	45.900	2,29		
20	0,9125	0,93	6,16	107.700	30.120	3,58	1,02	10,73
21	0,9117	0,93	5,59	105.200	43.560	2,42	1,02	9,76
22	0,9059	0,44	6,53	125.500	37.300	3,36	1,024	13,95

5 Las curvas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) de los Ejemplos 16-21 y los Ejemplos Comparativos A-F se midieron según el procedimiento a continuación. Se usó un DSC modelo Q1000 de TA Instruments equipado con un accesorio de enfriamiento RCS y un cargador de muestras automático. Se usó un flujo de gas de purga de nitrógeno de 50 ml/minuto. La muestra se prensó y fundió en una prensa a alrededor de 175°C y a continuación se enfrió con aire a temperatura ambiente (25°C) para formar una película delgada. Se cortó un disco de 4-8 mg y 6 mm de diámetro de la película delgada, se pesó con precisión, se colocó en un disco de aluminio ligero (ca 50 mg), y a continuación se cerró presionando. Se investigó el comportamiento térmico de la muestra con el siguiente perfil de temperatura. La muestra se calentó rápidamente a 180°C y se mantuvo isoterma durante 3 minutos para retirar cualquier historia térmica previa. La muestra se enfrió a continuación a -40°C a una velocidad de enfriamiento de 10°C/min y se mantuvo a -40°C durante 3 minutos. La muestra se calentó a continuación a 190°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Se midió el área bajo la curva de fusión desde -20°C hasta el final de la fusión. Las curvas de DSC de los Ejemplos 16, 17, 20 y 21 se muestran en las Figuras 22, 23, 24 y 25, respectivamente. La curva de DSC del Ejemplo 22 se muestra en la Figura 28. Se escoge la temperatura del pico de fusión como la temperatura en el máximo de flujo térmico con respecto a una línea base lineal. Por ejemplo, la temperatura del pico de fusión para el Ejemplo 17 mostrada en la Figura 23 es 99,28°C, no 122,07°C. Las temperaturas del pico de fusión se dan en la Tabla 6 a continuación. El área bajo la curva de DSC de la temperatura del pico de fusión hasta el final de la fusión se da como área residual de pico de fusión. Similarmente, la entalpía correspondiente al área residual del pico de fusión es la entalpía residual en el pico de fusión. También se da el área residual del pico de fusión como porcentaje de la entalpía total o calor de fusión. Los resultados de DSC se listan en la Tabla 6 a continuación.

Tabla 6

Muestras		Pico de fusión (°C)	Entalpía residual en el pico de fusión (J/g)	Entalpía total (J/g)	Área residual de pico de fusión (%)
Ejemplo 16		90,64	37,66	106	33,53
Ejemplo 17		99,28	19,48	102,8	18,95
Ejemplo 18		93,01	35,72	107	33,38
Ejemplo 19		99,85	19,26	105	18,34
Ejemplo 20		108,45	22,46	127,9	17,56
Ejemplo 21		108,43	22,92	127,3	18,00
Ejemplo 22		91,73	19,79	88,35	22,40
Polímero comparativo A	1 ^{er} experimento	100,17	14,60	106,7	13,68
	2 ^o experimento	100,02	14,53	104,9	
Polímero comparativo B		123,01	5,95	113,3	5,25
Polímero comparativo C		95,42	16,60	103,8	15,99

Muestras	Pico de fusión (°C)	Entalpía residual en el pico de fusión (J/g)	Entalpía total (J/g)	Área residual de pico de fusión (%)
Polímero comparativo D	109,77	14,43	130,6	11,05
Polímero comparativo E	121,87	5,816	125,6	4,63
Polímero comparativo F	114,84	12,77	128,5	9,94
Polímero comparativo G	122,04	5,69	112,4	5,06

5 Se tomaron dos curvas de DSC para el polímero comparativo A usando diferentes instrumentos de DSC. Las Figuras 26 y 27 muestran curvas de DSC para el polímero comparativo A obtenidas usando un DSC modelo Q1000 de TA Instruments y un DSC modelo 2920 de TA Instruments, respectivamente. Las curvas de DSC de los Ejemplos 16 y 17 son bimodales y más anchas que las del polímero comparativo A.

Ramificación de cadena larga (LCB)

10 Los resultados de LCB mostrados en la Tabla 7 se pueden obtener usando las técnicas descritas en, por ejemplo, Randall (Rev. Macromol. Chem. Phys., C29 (2&3), p. 285-297 o las técnicas descritas por A. Willem deGroot and P. Steve Chum Oct. 4, 1994 conference of the Federation of Analytical Chemistry and Spectroscopy Society (FACSS) en St. Louis, Mo., U.S.A.

Tabla 7

Ejemplo	LCB en 1000 átomos de carbono
16	<0,01
17	<0,01
18	<0,01
19	<0,01
20	<0,01
21	<0,01
22	<0,01

Película multicapa

15 Los interpolímeros de la invención descritos aquí se pueden usar en cualquier película multicapa conocida por un profesional experto. La película multicapa comprende una capa base, una capa sellante, y una capa adhesiva entre la capa base y la capa sellante.

20 En algunas realizaciones, la capa base es una capa resistente al calor que tiene un punto de fusión mayor que el de la capa sellante. La capa resistente al calor puede comprender un solo polímero o una mezcla de dos o más polímeros. Algunos ejemplos no limitantes de polímeros apropiados para la capa resistente al calor incluyen polietileno, polipropileno, polibutadieno, poliestireno, poliésteres, policarbonatos, poliamidas y sus combinaciones. Se puede usar también cualquier otro polímero que tenga un punto de fusión mayor que el de la capa sellante descrito aquí. En una realización adicional, la capa base comprende una poliamida.

25 En ciertas realizaciones, la capa base es una capa no resistente al calor que tiene un punto de fusión más bajo que el de la capa sellante. La capa no resistente al calor puede comprender un solo polímero o una mezcla de dos o más polímeros. Algunos ejemplos no limitantes de polímeros apropiados para la capa no resistente al calor incluyen polietileno de baja densidad, polipropileno, poli(3-hidroxibutirato) (PHB), polidimetilsiloxano y sus combinaciones. Se puede usar también cualquier otro polímero que tenga un punto de fusión más bajo que el de la capa sellante descrito aquí. En realizaciones adicionales, la capa base tiene aproximadamente el mismo punto de fusión que la capa sellante y comprende cualquiera de los polímeros mencionados anteriormente o una de sus combinaciones.

30 En algunas realizaciones, el grosor de la capa base puede ser de 1% a 90%, de 3% a 80%, de 5% a 70%, de 10% a 60%, de 15% a 50%, o de 20% a 40% del grosor total de la película multicapa. En otras realizaciones, el grosor de la

capa base es de 10% a 40%, de 15% a 35%, de 20% a 30%, o de 22,5% a 27,5% del grosor total de la película multicapa. En realizaciones adicionales, el grosor total de la capa base es alrededor de 25% del grosor total de la película multicapa.

5 La capa sellante puede comprender por lo menos un interpolímero de etileno/ α -olefina descrito aquí. En algunas realizaciones, la capa sellante puede comprender adicionalmente uno o más polímeros que comprenden unidades que se repiten derivados de etileno, por ejemplo, polietileno de baja densidad, otros copolímeros de etileno/ α -olefina, copolímeros de etileno/acetato de vinilo, copolímeros de etileno/acrilato de alquilo, copolímeros de etileno/ácido acrílico, así como las sales metálicas de etileno/ácido acrílico, denominados comúnmente ionómeros.

10 En algunas realizaciones, el grosor de la capa sellante es de 1% a 90%, de 3% a 80%, de 5% a 70%, de 10% a 60%, de 15% a 50%, o de 20% a 40% del grosor total de la película multicapa. En otras realizaciones, el grosor de la capa sellante es de 10% a 40%, de 15% a 35%, de 20% a 30%, o de 22,5% a 27,5% del grosor total de la película multicapa. En realizaciones adicionales, el grosor total de la capa sellante es alrededor de 25% del grosor total de la película multicapa.

15 La capa adhesiva puede ser cualquier capa que puede promover la adhesión entre sus dos capas adyacentes. En algunas realizaciones, la capa adhesiva está entre o adyacente a la capa base y la capa sellante. Algunos ejemplos no limitantes de polímeros apropiados para la capa adhesiva incluyen copolímeros de etileno/acetato de vinilo, copolímeros de etileno/acrilato de metilo, polietileno de muy baja densidad (VLDPE), polietileno de ultra baja densidad (ULDPE), resinas TAFMER™, así como copolímeros de etileno/ α -olefina catalizados con metaloceno de más bajas densidades. Generalmente, algunas resinas apropiadas para uso en la capa sellante pueden servir como resinas de la capa adhesiva. En algunas realizaciones, el grosor de la capa sellante es de 1% a 99%, de 10% a 90%, de 20% a 80%, de 30% a 70%, o de 40% a 60% del grosor total de la película multicapa. En otras realizaciones, el grosor de la capa sellante es de 45% a 55% del grosor total de la película multicapa. En realizaciones adicionales, el grosor total de la capa sellante es alrededor de 50% del grosor total de la película multicapa.

25 En algunas realizaciones, la película multicapa comprende por lo menos dos capas. Por ejemplo, la película multicapa puede comprender 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15 o más capas de película.

Opcionalmente, cada capa de la película multicapa, tal como la capa base, capa adhesiva y capa sellante, puede comprender independientemente o estar sustancialmente libre de por lo menos un aditivo. Algunos ejemplos no limitantes de aditivos apropiados incluyen plastificantes, aceites, ceras, antioxidantes, estabilizantes UV, colorantes o pigmentos, cargas, ayudas de flujo, agentes de copulación, agentes de reticulación, tensioactivos, disolventes, agentes de deslizamiento, agentes antibloqueo, lubricantes, agentes antiniebla, agentes nucleantes, retardantes de la llama, agentes antiestáticos y sus combinaciones. La cantidad total de los aditivos puede variar de mayor de 0 a 80%, de 0,001% a 70%, de 0,01% a 60%, de 0,1% a 50%, de 1% a 40%, o de 10% a 50% del peso total de la película multicapa. Algunos aditivos de polímero se han descrito en Zweifel Hans et al., "Plastics Additives Handbook" Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5th edition (2001). En algunas realizaciones, las películas multicapa descritas aquí no comprenden un aditivo tal como los descritos aquí.

En algunas realizaciones, una o más capas de la película multicapa opcionalmente comprende un agente de deslizamiento. El deslizamiento es el deslizamiento de las superficies de la película entre ellas y sobre otros sustratos. El rendimiento de deslizamiento de películas se puede medir por la ASTM D 1894, Static and Kinetic Coefficients of Friction of Plastic Film and Sheeting. En general, el agente de deslizamiento puede dar propiedades de deslizamiento modificando las propiedades de la superficie de películas; y reduciendo la fricción entre capas de las películas y entre las películas y otras superficies con las que se ponen en contacto.

45 Cualquier agente de deslizamiento conocido por una persona de experiencia media en la técnica se puede añadir a por lo menos una capa exterior de la película multicapa descrita aquí. Los ejemplos no limitantes de los agentes de deslizamiento incluyen amidas primarias que tienen de 12 a 40 átomos de carbono (por ejemplo, erucamida, oleamida, estearamida y behenamida); amidas secundarias que tienen de 18 a 90 átomos de carbono (por ejemplo, estearilerucamida, behenilerucamida, metilerucamida y etilerucamida); biamidas secundarias que tienen de 18 a 80 átomos de carbono (por ejemplo, etilen-bis-estearamida y etilen-bis-oleamida); y sus combinaciones.

Opcionalmente, una o más capas de la película multicapa descrita aquí pueden comprender un agente antibloqueo. En algunas realizaciones, la película multicapa descrita aquí no comprende un agente antibloqueo. El agente antibloqueo se puede usar para prevenir la adhesión indeseable entre capas que se tocan de la película multicapa, particularmente bajo presión moderada y calor durante el almacenamiento, fabricación o uso. Cualquier agente antibloqueo conocido por una persona de experiencia media en la técnica se puede añadir a la película multicapa descrita aquí. Los ejemplos no limitantes de agentes antibloqueo incluyen minerales (por ejemplo, arcillas, tiza, y carbonato de calcio), gel de sílice sintético (por ejemplo, SYLOBLOC® de Grace Davison, Columbia, MD), sílice natural (por ejemplo, SUPER FLOSS® de Celite Corporation, Santa Barbara, CA), talco (por ejemplo, OPTIBLOC® de Luzenac, Centennial, CO), zeolitas (por ejemplo, SIPERNAT® de Degussa, Parsippany, NJ), aluminosilicatos (por ejemplo, SILTON® de Mizusawa Industrial Chemicals, Tokyo, Japan), caliza (por ejemplo, CARBOREX® de Omya,

Atlanta, GA), partículas poliméricas esféricas (por ejemplo, EPOSTAR®, partículas de poli(metacrilato de metilo) de Nippon Shokubai, Tokyo, Japan) y TOSPEARL®, partículas de silicona de GE Silicones, Wilton, CT), ceras, amidas (por ejemplo, erucamida, oleamida, estearamida, behenamida, etilen-bis-estearamida, etilen-bis-oleamida, estearilerucamida y otros agentes de deslizamiento), tamices moleculares, y sus combinaciones. Las partículas minerales pueden rebajar el bloqueo creando una separación física entre partículas, mientras que los agentes antibloqueo orgánicos pueden migrar a la superficie para limitar la adhesión superficial. Cuando se usa, la cantidad de agente antibloqueo en la película multicapa puede ser mayor de 0 a 3% en peso, de 0,0001 a 2% en peso, de 0,001 a 1% en peso o de 0,001 a 0,5% en peso del peso total de la película multicapa. Algunos agentes antibloqueo se han descrito en Zweifel Hans et al., "Plastics Additives Handbook", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5th edition, Capítulo 7, páginas 585-600 (2001).

Opcionalmente, una o más capas de la película multicapa descrita aquí pueden comprender un plastificante. En general, un plastificante es un producto químico que puede incrementar la flexibilidad y rebajar la temperatura de transición vítrea de polímeros. Se puede añadir cualquier plastificante conocido por una persona de experiencia media en la técnica a la película multicapa descrita aquí. Los ejemplos no limitantes de plastificantes incluyen aceites minerales, abietatos, adipatos, alquilsulfonatos, azelatos, benzoatos, parafinas cloradas, citratos, epóxidos, éteres de glicol y sus ésteres, glutaratos, aceites hidrocarbonados, isobutiratos, oleatos, derivados de pentaeritritol, fosfatos, ftalatos, ésteres, polibutenos, ricinoleatos, sebacatos, sulfonamidas, tri- y piromelitados, derivados de bifenilo, estearatos, diésteres de difurano, plastificantes que contienen flúor, ésteres de ácido hidroxibenzoico, aductos de isocianato, compuestos aromáticos multianillo, derivados de productos naturales, nitrilos, plastificantes basados en siloxano, productos basados en alquitrán, tioéters y sus combinaciones. Cuando se usa, la cantidad de plastificante en la película multicapa puede ser de más de 0 a 15% en peso, de 0,5 a 10% en peso, de 1 a 5% en peso del peso total de la película multicapa. Algunos plastificantes se han descrito en George Wypych, "Handbook of Plasticizers", Chem Tec Publishing, Toronto-Scarborough, Ontario (2004).

En algunas realizaciones, una o más capas de la película multicapa opcionalmente comprenden un antioxidante que puede prevenir la oxidación de los componentes del polímero y los aditivos orgánicos en la película multicapa. Se puede añadir cualquier antioxidante conocido por una persona de experiencia media en la técnica a la película multicapa descrita aquí. Los ejemplos no limitantes de antioxidantes apropiados incluyen aminas aromáticas o impedidas tales como alquildifenilaminas, fenil- α -naftilamina, fenil- α -naftilamina substituida con alquilo o arilo, p-fenilendiaminas alquiladas, tetrametildiaminodifenilamina y similares (por ejemplo, CHIMASSORB 2020); fenoles tales como 2,6-di-*t*-butil-4-metilfenol; 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3',5'-di-*t*-butil-4'-hidroxibencil)benzeno; tetraquis(metileno(3,5-di-*t*-butil-4-hidroxihidrocinnamato))metano (por ejemplo, IRGANOX™ 1010, de Ciba Geigy, New York); fenoles modificados con acrililo; 3,5-di-*t*-butil-4-hidroxicinnamato de octadecilo (por ejemplo, IRGANOX™ 1076, comercialmente disponible de Ciba Geigy); fosfitos y fosfonitos; hidroxilaminas; derivados de benzofuranona; y sus combinaciones. Cuando se usa, la cantidad de los antioxidantes en la película multicapa puede ser de más de 0 a 5%, de 0,0001 a 2,5% en peso, de 0,001 a 1% en peso, o de 0,001 a 0,5% en peso del peso total de la película multicapa. Algunos antioxidantes se han descrito en Zweifel Hans et al., "Plastics Additives Handbook", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5th edition, Capítulo 1, páginas 1-140 (2001).

En otras realizaciones, una o más capas de la película multicapa descrita aquí opcionalmente comprende un estabilizador de UV que puede prevenir o reducir la degradación de la película por las radiaciones UV. Se puede añadir cualquier estabilizador de UV conocido por una persona de experiencia media en la técnica a la película multicapa descrita aquí. Los ejemplos no limitantes de estabilizadores de UV apropiados incluyen benzofenonas, benzotriazoles, ésteres de arilo, oxanilidas, ésteres acrílicos, formamidinas, negro de carbono, aminas impedidas, inhibidores de níquel, antioxidantes fenólicos, sales metálicas, compuestos de cinc y sus combinaciones. Cuando se usa, la cantidad del estabilizante de UV en la película multicapa puede ser de más de 0 a 5% en peso, de 0,01 a 3% en peso, de 0,1 a 2% en peso, o de 0,1 a 1% en peso del peso total de la película multicapa. Algunos estabilizantes de UV se han descrito en Zweifel Hans et al. "Plastics Additives Handbook" Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5th edition, Capítulo 2, páginas 141-426 (2001).

En realizaciones adicionales, una o más capas de la película multicapa descrita aquí opcionalmente comprende un colorante o pigmento que puede cambiar el aspecto para los ojos humanos de la película multicapa. Se puede añadir cualquier colorante o pigmento conocido por una persona de experiencia media en la técnica a la película multicapa descrita aquí. Los ejemplos no limitantes de colorantes o pigmentos apropiados incluyen pigmentos inorgánicos tales como óxidos metálicos tales como óxido de hierro, óxido de cinc, y dióxido de titanio, óxidos metálicos mixtos, negro de carbono, pigmentos orgánicos tales como antraquinonas, antrazonas, azo y monoazocompuestos, arilamidas, bencimidazolonas, tinturas BONA, dicetopirrol-pirroles, dioxacinas, disazocompuestos, compuestos de diarilida, flavantronas, indantronas, isoindolinonas, isoindolinas, complejos metálicos, sales monoazo, naftoles, b-naftoles, naftol AS, tinturas de naftol, perilenos, perinonas, ftalocianinas, pirantronas, quinacridonas y quinoftalonas, y sus combinaciones. Cuando se usa, la cantidad de colorante o pigmento en la película multicapa puede ser de más de 0 a 10% en peso, de 0,1 a 5% en peso, o de 0,25 a 2% en peso del peso total de la película multicapa. Algunos colorantes se han descrito en Zweifel Hans et al. "Plastics Additives Handbook" Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5th edition, Capítulo 2, páginas 813-882 (2001).

Opcionalmente, una o más capas de la película multicapa descrita aquí pueden comprender una carga que se puede usar para ajustar, entre otros, el volumen, peso, coste, y/o rendimiento técnico. Se puede añadir a la película multicapa descrita aquí cualquier carga conocida por una persona de experiencia media en la técnica. Los ejemplos no limitantes de cargas apropiadas incluyen talco, carbonato de calcio, tiza, sulfato de calcio, arcilla, caolín, sílice, vidrio, sílice pirógena, mica, wollastonita, feldespato, silicato de aluminio, silicato de calcio, alúmina, alúmina hidratada tal como alúmina trihidrato, microesferas de vidrio, microesferas de cerámica, microesferas termoplásticas, barita, harina de madera, fibras de vidrio, fibras de carbono, polvo de mármol, polvo de cemento, óxido de magnesio, hidróxido de magnesio, óxido de antimonio, óxido de cinc, sulfato de bario, dióxido de titanio, titanatos y sus combinaciones. En algunas realizaciones, la carga es sulfato de bario, talco, carbonato de calcio, sílice, vidrio, fibra de vidrio, alúmina, dióxido de titanio o sus mezclas. En otras realizaciones la carga es talco, carbonato de calcio, sulfato de bario, fibra de vidrio o una de sus mezclas. Cuando se usa, la cantidad de la carga en la película multicapa puede ser de más de 0 a 80% en peso, de 0,1 a 60% en peso, de 0,5 a 40% en peso, de 1 a 30% en peso, o de 10 a 40% en peso de peso total de la película multicapa. Algunas cargas se han descrito en la patente de EE.UU. No. 6.103.803 y Zweifel Hans et al. "Plastics Additives Handbook" Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5th edition, Capítulo 17, páginas 901-948 (2001).

Opcionalmente, una o más capas de la película multicapa descrita aquí pueden comprender un lubricante. En general, el lubricante se puede usar, entre otros, para modificar la reología de la película multicapa fundida, para mejorar el acabado superficial de los artículos moldeados, y/o para facilitar la dispersión de las cargas o pigmentos. Se puede añadir a la película multicapa descrita aquí cualquier lubricante conocido por cualquier persona de experiencia media en la técnica. Los ejemplos no limitantes de lubricantes apropiados incluyen alcoholes grasos y sus ésteres de ácido dicarboxílico, ésteres de ácido graso de alcoholes de cadena corta, ésteres de ácido graso de alcoholes de cadena larga, ceras de Montana, ceras de polietileno, ceras de polipropileno, ceras de parafina natural y sintética, fluoropolímeros y sus combinaciones. Cuando se usa, la cantidad de lubricante en la película multicapa puede ser de más de 0 a 5% en peso, de 0,1 a 4% en peso, de 0,1 a 3% en peso del peso total de la película multicapa. Algunos lubricantes se han descrito en Zweifel Hans et al. "Plastics Additives Handbook" Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5th edition, Capítulo 5, páginas 511-552 (2001).

Opcionalmente, una o más capas de la película multicapa descrita aquí pueden comprender un agente antiestático. Generalmente, el agente antiestático puede incrementar la conductividad de la película multicapa y prevenir la acumulación de carga estática. Se puede añadir a la película multicapa descrita aquí cualquier agente antiestático conocido por cualquier persona de experiencia media en la técnica. Los ejemplos no limitantes de agentes antiestáticos apropiados incluyen cargas (por ejemplo, negro de carbono, partículas metálicas y otras partículas conductoras), ésteres de ácido graso (por ejemplo, monoestearato de glicerol), alquilaminas etoxiladas, dietanolamida, alcoholes etoxilados, alquilsulfonatos, alquilsulfatos, sales de amonio cuaternario, alquilbetaínas y sus combinaciones. Cuando se usa, la cantidad de agente antiestático en la película multicapa puede ser de más de 0 a 5% en peso, de 0,01 a 3% en peso, o de 0,1 a 2% en peso del peso total de la película multicapa. Algunos agentes antiestáticos se han descrito en Zweifel Hans et al. "Plastics Additives Handbook" Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5th edition, Capítulo 10, páginas 627-646 (2001).

En realizaciones adicionales, una o más capas de la película multicapa descrita aquí opcionalmente comprende un agente de reticulación que se puede usar para incrementar la densidad de reticulación de la película multicapa. Se puede añadir a la película multicapa descrita aquí cualquier agente de reticulación conocido por cualquier persona de experiencia media en la técnica. Los ejemplos no limitantes de agentes de reticulación apropiados 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-metacriloloiloxipropiltrimetoxisilano). Cuando se usa, la cantidad de agente de reticulación en la película multicapa puede ser de más de 0 a 20% en peso, de 0,1 a 15% en peso, o de 1 a 10% en peso del peso total de la película multicapa. Algunos agentes de reticulación se han descrito en Zweifel Hans et al. "Plastics Additives Handbook" Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5th edition, Capítulo 14, páginas 725-812 (2001).

En ciertas realizaciones, una o más capas de la película multicapa opcionalmente comprenden una cera, tal como una cera de petróleo, un polietileno o polipropileno de bajo peso molecular, una cera sintética, una cera de poliolefina, una cera de abeja, una cera vegetal, una cera de soja, una cera de palma, una cera de vela o un interpolímero de etileno/ α -olefina que tiene un punto de fusión de más de 25°C. En ciertas realizaciones, la cera es un polietileno o polipropileno de bajo peso molecular que tiene un peso molecular promedio numérico de 400 a 6.000 g/mol. La cera puede estar presente en el intervalo de 10% a 50% o de 20% a 40% en peso de la composición total.

El interpolímero de etileno/ α -olefina descrito aquí se puede usar para preparar las películas multicapa por cualquier procedimiento de película conocido. En algunas realizaciones, el interpolímero de etileno/ α -olefina se usa en las capas sellantes de las películas multicapa. Algunos ejemplos no limitantes de procedimientos de película apropiados incluyen extrusión de película soplada, procedimientos de película moldeada, y procedimientos de película estratificada.

60 Procedimientos de extrusión de película soplada

En general, la extrusión es un procedimiento por el que un polímero se impulsa continuamente a lo largo de un tornillo a través de regiones de alta temperatura y presión en las que se funde y compacta y finalmente se fuerza a través de una boquilla. El extrusor puede ser un extrusor de un solo tornillo, un extrusor de tornillo múltiple, un disco extrusor o un extrusor de pistón. Se pueden usar varios tipos de tornillo. Por ejemplo, se puede usar un tornillo de un solo filete, tornillo de dos filetes, tornillo de tres filetes, o tornillo de múltiples filetes. La boquilla puede ser una boquilla de película, boquilla de película soplada, boquilla de lámina, boquilla de tubo, boquilla de conducción o boquilla de extrusión de perfil. En un procedimiento de extrusión de película soplada, se puede usar una boquilla de película soplada para película monocapa o multicapa. La extrusión de polímeros se ha descrito en C. Rauwendaal, "Polymer Extrusion", Hanser Publishers, New York, NY (1986); y M.J. Stevens, "Extruder Principals and Operation". Elsevier Applied Science Publishers, New York, NY (1985).

En un procedimiento de extrusión de película soplada, uno o más polímeros se pueden alimentar primero a un cilindro calentado que contiene un tornillo giratorio por medio de una tolva, y se transportan hacia adelante por el tornillo giratorio y se funden tanto por la fricción como por el calor generado por la rotación del tornillo. La masa fundida de polímero puede viajar a través del barril desde la tolva hasta el otro extremo del cilindro conectado con una boquilla de película soplada. Generalmente, se puede instalar un adaptador en el extremo del cilindro para proporcionar una transición entre la boquilla de película soplada y el cilindro antes de que la masa fundida de polímero se extruya a través de la rendija de la boquilla de película soplada. Para producir películas multicapa, se puede usar un equipo con múltiples extrusores unidos con una boquilla de película soplada común. Cada extrusor es responsable de producir una capa del componente, en el que el polímero de cada capa se puede fundir en el respectivo cilindro y extruir a través de la rendija de la boquilla de película soplada. Después de ser forzado a través de la boquilla de película soplada, el extrudado se puede soplar por medio de aire desde el centro de la boquilla de película soplada como un tubo de globo. Montado en la parte superior de la boquilla, un anillo de aire a alta velocidad puede soplar aire sobre la película caliente para enfriarla. El tubo de película soplada se puede hacer pasar a continuación a través de rodillos de compresión en los que el tubo de película se puede aplanar para formar una película plana. La película plana se puede mantener como tal o los bordes de la porción plana se pueden cortar para producir dos láminas de película plana y enrollarlas en bobinas para uso posterior. El volumen de aire dentro del tubo, la velocidad de los rodillos de presión y la velocidad de producción de los extrusores generalmente juegan un papel para determinar el grosor y tamaño de la película.

En algunas realizaciones, el cilindro tiene un diámetro de 2,54 cm (1 pulgada) a 25,4 cm (10 pulgadas), de 5,08 cm (2 pulgadas) a 20,32 cm (8 pulgadas), de 7,62 cm (3 pulgadas) a 1,78 cm (7 pulgadas), de 10,16 cm (4 pulgadas) a 15,24 cm (6 pulgadas), o de alrededor de 12,7 cm (5 pulgadas). En otras realizaciones, el cilindro tiene un diámetro de 2,54 cm (1 pulgada) a alrededor de 10,16 cm (4 pulgadas), de 5,08 cm (2 pulgadas) a 7,62 cm (3 pulgadas) o 6,35 cm (2,5 pulgadas). En ciertas realizaciones el cilindro tiene una relación de longitud a diámetro (L/D) de 10:1 a 30:1, de 15:1 a 25:1, o de 20:1 a 25:1. En realizaciones adicionales, la relación L/D es de 22:1 a 26:1, o de 24:1 a 25:1.

El cilindro se puede dividir en varias zonas de temperatura. La zona que está más cerca del extremo de la tolva del cilindro se denomina usualmente Zona 1. El número de la zona se incrementa secuencialmente hacia el otro extremo del cilindro. En algunas realizaciones hay 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 zonas de temperatura en un cilindro. En otras realizaciones, hay más de 10, más de 15, más de 20 zonas de temperatura en un cilindro. La temperatura de cada zona de temperatura en el cilindro puede variar de 10°C (50°F) a 538°C (1.000°F), de 27°C (80°F) a 427°C (800°F), de 38°C (100°F) a 371°C (700°F), de 66°C (150°F) a 316°C (600°F), de 93°C (200°F) a 260°C (500°F) o de 121°C (250°F) a 232°C (450°F). En algunas realizaciones, la temperatura del cilindro se incrementa secuencialmente de la primera Zona a la última Zona. En otras realizaciones, la temperatura del cilindro permanece sustancialmente la misma por todo el cilindro. En otras realizaciones, la temperatura del cilindro disminuye de la primera Zona a la última Zona. En realizaciones adicionales, la temperatura del cilindro cambia al azar de una zona a otra.

En algunas realizaciones, la boquilla se puede calentar también hasta una temperatura específica, que varía de 121°C (250°F) a 371°C (700°F), de 149°C (300°F) a 316°C (600°F), de 177°C (350°F) a 288°C (550°F), de 204°C (400°F) a 260°C (500°F). En otras realizaciones, la temperatura de la boquilla varía de 218°C (425°F) a 246°C (475°F) o de 221°C (430°F) a 232°C (450°F).

La temperatura del adaptador puede estar entre la temperatura de la boquilla y la temperatura de la última Zona. En algunas realizaciones, la temperatura del adaptador es de 93°C (200°F) a 343°C (650°F), de 121°C (250°F) a 316°C (600°F), de 149°C (300°F) a 298°C (550°C), de 177°C (350°F) a 260°C (500°F), y de 204°C (400°F) a 232°C (450°F).

Procedimiento de película moldeada

El procedimiento de película moldeada implica la extrusión de polímeros fundidos a través de una rendija o boquilla plana para formar una lámina o película delgada fundida. Esta película se puede a continuación "sujetar" en la superficie de un rodillo de enfriamiento por una ráfaga de aire de una cuchilla de aire o caja de vacío. El rodillo de enfriamiento puede ser refrigerado con agua y estar recubierto de cromo. La película generalmente se enfría rápidamente sobre el rodillo de enfriamiento y se pueden cortar subsecuentemente sus bordes previamente a enrollarla.

Debido a las capacidades de enfriamiento rápido, una película moldeada generalmente es más vítrea y por lo tanto tiene una mayor transmisión óptica que una película soplada. Adicionalmente, las películas moldeadas generalmente se pueden producir a mayores velocidades de línea que las películas sopladas. Adicionalmente, el procedimiento de película moldeada puede producir mayores desechos debido al recorte del borde, y puede producir películas con muy poca orientación de película en la dirección transversal.

Como en la película soplada, se puede usar la coextrusión para proporcionar películas multicapa descritas aquí. En algunas realizaciones, las películas multicapa pueden tener propiedades funcionales, protectoras y decorativas adicionales a las de las películas monocapa. Las películas moldeadas se pueden usar en varios mercados y aplicaciones, incluyendo películas de estiramiento/agarre, películas para cuidado personal, películas para bollería, y películas de alta transparencia.

En algunas realizaciones, una línea de película moldeada comprende un sistema de extrusión, una máquina de moldeo, y una enrolladora. Opcionalmente, la línea de película moldeada adicionalmente comprende un sistema de calibrado, un sistema de tratamiento de la superficie y/o una plataforma de oscilación. La boquilla de película moldeada puede estar generalmente colocada verticalmente encima del principal rodillo de moldeo y la masa fundida se puede sujetar contra el rodillo de moldeo con el uso de una cuchilla de aire y/o caja de vacío.

La máquina de moldeo se diseña generalmente para enfriar la película y proporcionar el deseado acabado de la superficie en la película. En algunas realizaciones, la máquina de moldeo comprende dos rodillos de moldeo. El principal rodillo de moldeo se puede usar para proporcionar enfriamiento inicial y acabado de la superficie en la película. El rodillo de moldeo secundario puede enfriar el lado opuesto de la película para proporcionar uniformidad en la película. Para aplicaciones de película estampada, el rodillo de moldeo puede tener un dibujo grabado y se puede presionar con un rodillo de caucho. Opcionalmente, se puede usar un baño de agua y un rodillo escurridor para enfriar la superficie del rodillo de caucho.

Los rodillos de moldeo pueden ser del tipo de doble carcasa con deflector espiral, y pueden tener un diseño de flujo interno para mantener una superior uniformidad de la temperatura por todo lo ancho de la banda. Opcionalmente, se puede hacer circular agua fría del sistema de transferencia de calor para enfriar los rodillos.

Una vez moldeada, la película puede pasar opcionalmente a través de un sistema de calibrado para medir y controlar el grosor. Opcionalmente, la película se puede tratar en superficie con un tratador de corona o de llama y pasar a través de una estación oscilante para distribuir al azar cualquier banda medida en el producto final enrollado. Antes de que la película moldeada entre en el enrollador, los bordes se pueden cortar para reciclado o eliminación. En algunas realizaciones, se proporciona a veces equipo automático de manejo de eje y rodillo para bobinadoras con cortos tiempos de ciclo.

Procedimiento de película estratificada

En el procedimiento de película estratificada para fabricar una película multicapa, los polímeros para cada una de las capas se procesan independientemente por medio de un extrusor para masas fundidas poliméricas. Subsecuentemente, las masas fundidas poliméricas se combinan en capas en una boquilla, se forma con ellas un molde, y se enfrían hasta el estado sólido. Este molde se puede estirar uniaxialmente en dirección de la máquina recalentándolo a de 50°C a 200°C y estirándolo de 3 veces a 10 veces entre rodillos que giran a diferentes velocidades. La película orientada uniaxialmente resultante se puede orientar a continuación en la dirección transversal calentando de 75°C a 175°C en un horno calentado con aire y estirando de 3 veces a 10 veces entre sujeciones divergentes en un marco de estiramiento.

Alternativamente, el estiramiento en las dos direcciones puede tener lugar simultáneamente en cuyo caso el estiramiento puede ser de 3 veces a 10 veces en cada dirección. La película orientada se puede enfriar hasta cerca de temperatura ambiente. Se pueden aplicar a continuación operaciones de película subsecuentes tales como tratamiento de corona y metalización. Alternativamente, las capas de la película multicapa se pueden juntar en etapas en lugar de a través de la misma boquilla. En algunas realizaciones, la capa base se moldea inicialmente, y a continuación la capa sellante se puede revestir por extrusión sobre el molde de la capa base. En otras realizaciones, la capa sellante se moldea inicialmente, y a continuación se reviste por extrusión la capa adhesiva y la capa base sobre el molde de la capa sellante secuencial o simultáneamente. En realizaciones adicionales, la capa base se moldea inicialmente, y a continuación se moldea por extrusión la capa adhesiva y la capa sellante sobre el molde de la capa base secuencial o simultáneamente. Esta etapa de revestimiento por extrusión puede ocurrir previamente a la orientación MD o después de la orientación MD.

Si es deseable, la película multicapa se puede revestir con un metal tal como aluminio, cobre, plata, u oro usando técnicas de metalización convencionales. El revestimiento de metal se puede aplicar a la capa base o capa sellante primero por tratamiento de corona de la superficie de la capa base o capa sellante y a continuación aplicando el revestimiento de metal por cualquier método conocido tal como pulverización catódica, deposición a vacío o electrodeposición.

Si es deseable, se pueden añadir o extruir otras capas sobre la película multicapa, tales como un adhesivo o cualquier otro material dependiendo del uso final particular. Por ejemplo, la superficie exterior de la película multicapa, tal como la capa base o capa sellante, se puede estratificar a una capa de papel celulósico.

Película soplada de tres capas

5 Se fabricaron películas de tres capas por un procedimiento de extrusión de película soplada en una línea de película soplada por coextrusión de tres capas de 15,24 cm (6 pulgadas). El equipo era como sigue:

1. Extrusor A 2-1/2" Egan 60 HP, 100 amp Max, 127 RPM, Relación 24:1.
2. Extrusor B 2-1/2" Egan 75 HP, 123 amp Max, 157 RPM, Relación 24:1.
3. Extrusor C 2" Johnson 20 HP, 42 amp Max, 150 RPM, Relación 24:1.

10 4. Dispositivo de arrastre, 500 fpm Max.

Se empleó un sistema de control del procedimiento Extrol 6032 de Battenfeld Gloucester con pantalla CRT e impresora con un sistema de carga de tolva de Battenfeld Gloucester con tres tolvas. Se empleó una macroboquilla de coextrusión de 3 capas de 15,24 cm y un anillo de aire junto con una abertura de la boquilla de 70 mil. Se usó un soplador Buffalo de 10HP con control de velocidad variable para el aire de refrigeración del anillo de aire junto con agua enfriada canalizada dentro del bloque para el aire frío en el anillo de aire. Otro equipo incluía una torre Gloucester con marco de colapsado Sano, jaula de calibración de la burbuja y recinto de la burbuja para de 45,72 a 108,6 cm (18 a 40 pulgadas) de porción plana, rodillos de presión de 1,37 m (54 pulgadas) de largo, elevadores de la jaula de burbuja ajustables, soplante de 15 HP en marco de colapsado, una bobinadora de dos torretas Gloucester 116 con ejes expandibles del tipo lengüeta de 1,32 m (52 pulgadas) con corte automático, un intercambiador de calor de espiral de ventilación de 200 CFM de AEC, un sistema de refrigeración interna de la burbuja (IBC) de Battenfeld Gloucester, un sistema de refrigeración de Battenfel Gloucester para el sistema IBC.

Se usaron dos tornillos para los extrusores Egan de 6,35 cm (2 ½ pulgada). El central es un DSB II fabricado por Davis Standard, tiene un tipo de filete de barra, una profundidad de dosificación de 0,52 cm (0,204 pulgadas), una profundidad de alimentación de 1,22 cm (0,48 pulgadas), una relación de compresión de 2,35, un tipo de mezclador MAD, un claro del mezclador de 0,10 cm (0,04 pulgadas), una longitud de alimentación de 12,7 cm (5 pulgadas), una longitud de transporte de 35,6 cm (14 pulgadas) y una longitud de dosificación de 5,08 cm (2 pulgadas). El tornillo exterior para el Extrusor Egan de 6,35 cm (2 ½ pulgadas) es un SF de alta cizalladura (con 2 mezcladores intercambiables) fabricado por New Castle, tiene un tipo de filete SF, una profundidad de dosificación de 0,26 cm (0,104 pulgadas), una profundidad de alimentación de 0,76 cm (0,3 pulgadas), una relación de compresión de 2,88, un tipo de mezclador Twisted Egan Z, un claro del mezclador de 0,087 cm (0,0345 pulgadas), una longitud de alimentación de 15,24 cm (6 pulgadas), una longitud de transición de 15,24 cm (6 pulgadas) y una longitud de dosificación de 30,48 cm (12 pulgadas).

El tornillo para el Extrusor Johnson de 2" se fabrica por Johnson, tiene un tipo de filete SF, una profundidad de dosificación de 0,43 cm (0,17 pulgadas), una profundidad de alimentación de 1,08 cm (0,425 pulgadas), una relación de compresión de 2,5, un tipo de mezclador MAD, un claro del mezclador de 0,09 cm (0,035 pulgadas), una longitud de alimentación de 12,7 cm (5 pulgadas), una longitud de transición de 20,32 cm (8 pulgadas) y una longitud de dosificación de 20,32 cm (8 pulgadas).

Se empleó también un sistema de retirada de recortes de Precision Air Convey Corporation modelo número BC3-06-22A y Entrac Dual Iris de Western Polymers para boquilla mococapa de 15,24 cm (6 pulgadas) modelo número SAT II 061.

Las películas de tres capas se prepararon por un procedimiento de extrusión de película soplada usando el equipo anterior. Se usó un extrusor para preparar la capa sellante, que tiene un diámetro de cilindro de 6,35 cm (2,5 pulgadas) y un tornillo de un solo filete y alta cizalladura con una relación de compresión del tornillo de 2,88. Se usó un segundo tornillo para preparar la capa adhesiva, que tiene un diámetro de cilindro de 6,35 cm (2,5 pulgadas) y un tornillo de doble mezcla modificado con una relación de compresión de 3,64. Se usó un tercer tornillo para preparar la capa base, que tiene un diámetro de 5,08 cm (2,0 pulgadas) y un tornillo de un solo filete con una relación de compresión del tornillo de 2,5. Cada cilindro tiene una relación de longitud a diámetro (L/D) de 24:1 y tiene cuatro Zonas de temperatura; es decir, Zona 1, Zona 2, Zona 3 y Zona 4. La Zona 1 es la más cercana al extremo de la tolva y la Zona 4 es la más cercana al extremo de la boquilla. El diámetro del cilindro era 6,35 cm (2,5 pulgadas). Todos los cilindros tienen superficies lisas. La temperatura del rodillo frío era de alrededor de 15°C. La presión del rodillo era de alrededor de 13 kg/cm. La velocidad de extrusión era de alrededor de 35 kg/h.

Los perfiles de temperaturas de cada extrusor se listan en la Tabla 8 a continuación.

Tabla 8

Capa de película	Capa sellante	Capa adhesiva	Capa base
Zona 1. °C (°F)	140,5 (285)	190,5 (375)	204,4 (400)
Zona 2. °C (°F)	148,8 (300)	218,3 (425)	218,3 (425)
Zona 3. °C (°F)	196,1 (385)	190,5 (375)	226,6 (440)
Zona 4. °C (°F)	196,1 (385)	190,5 (375)	226,6 (440)
Temperatura del adaptador. °C (°F)	210 (410)	204,4 (400)	226,6 (440)

Según el tipo de polímeros usados se preparan las siguientes películas.

5 Ejemplo BB

10 El ejemplo BB comprende una capa sellante hecha de 100% de polímero del Ejemplo 16, una capa adhesiva hecha de 90% de ATTANE™ 4201G, un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) que tiene un I₂ de 1 y una densidad de 0,912 g/cm³ disponible de Dow Chemical, 10% de AMPLIFY™ GR 205, un polietileno injertado con anhídrido maleico disponible de The Dow Chemical, y una capa base hecha de 100% de ULTRAMID® C33L, un copolímero de poliamida disponible de BASF. El grosor total de la película era 8,9 mm (3,5 mils). La capa base tenía un grosor de 2,22 mm (0,875 mils), que constituye el 25% del grosor total. La capa adhesiva tenía un grosor de 4,4 mm (1,75 mils), que constituye el 50% del grosor total. La capa sellante tenía un grosor de 2,22 mm, que constituye el 25% del grosor total.

15 Ejemplo CC

20 El ejemplo CC comprende una capa sellante hecha de 100% de polímero del Ejemplo 17, una capa adhesiva hecha de 90% de ATTANE™ 4201G, un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) que tiene un I₂ de 1 y una densidad de 0,912 g/cm³ disponible de Dow Chemical, 10% de AMPLIFY™ GR 205, un polietileno injertado con anhídrido maleico disponible de The Dow Chemical, y una capa base hecha de 100% de ULTRAMID® C33L, un copolímero de poliamida disponible de BASF. El grosor total de la película era 8,9 mm (3,5 mils). La capa base tenía un grosor de 2,22 mm (0,875 mils), que constituye el 25% del grosor total. La capa adhesiva tenía un grosor de 4,4 (1,75 mils), que constituye el 50% del grosor total. La capa sellante tenía un grosor de 2,22 mm, que constituye el 25% del grosor total.

25 Ejemplo Comparativo DD

30 El ejemplo comparativo DD comprende una capa sellante hecha de 100% de AFFINITY™ PL 1880G que tiene un I₂ de 1 y una densidad de 0,902 g/cm³, una capa adhesiva hecha de 90% de ATTANE™ 4201G, un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) que tiene un I₂ de 1 y una densidad de 0,912 g/cm³ disponible de Dow Chemical, 10% de AMPLIFY™ GR 205, un polietileno injertado con anhídrido maleico disponible de The Dow Chemical, y una capa base hecha de 100% de ULTRAMID® C33L, un copolímero de poliamida disponible de BASF. El grosor total de la película era 8,9 mm (3,5 mils). La capa base tenía un grosor de 2,22 mm (0,875 mils), que constituye el 25% del grosor total. La capa adhesiva tenía un grosor de 4,4 (1,75 mils), que constituye el 50% del grosor total. La capa sellante tenía un grosor de 2,22 mm (0,875 mils), que constituye el 25% del grosor total.

35 Ejemplo Comparativo EE

40 El ejemplo comparativo EE comprende una capa sellante hecha de 100% de EXACT™ 3132 que tiene un I₂ de 1,02 y una densidad de 0,900 g/cm³, una capa adhesiva hecha de 90% de ATTANE™ 4201G, un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) que tiene un I₂ de 1 y una densidad de 0,912 g/cm³ disponible de Dow Chemical, 10% de AMPLIFY™ GR 205, un polietileno injertado con anhídrido maleico disponible de The Dow Chemical, y una capa base hecha de 100% de ULTRAMID® C33L, un copolímero de poliamida disponible de BASF. El grosor total de la película era 8,9 mm (3,5 mils). La capa base tenía un grosor de 2,22 mm (0,875 mils), que constituye el 25% del grosor total. La capa adhesiva tenía un grosor de 4,4 (1,75 mils), que constituye el 50% del grosor total. La capa sellante tenía un grosor de 2,22 mm (0,875 mils), que constituye el 25% del grosor total.

Ejemplo II

El ejemplo II era una película de dos capas. La capa base estaba hecha de polipropileno biaxialmente orientado (BOPP) con un grosor de 0,0127 mm (0,5 mils). La capa sellante estaba hecha del polímero del Ejemplo 18 con un

grosor de 0,019 mm (0,75 mils).

Ejemplo JJ

5 El ejemplo JJ era una película de tres capas. La capa base interior estaba hecha de PET o nilón con un grosor de 0,0508 mm (2 mils). La capa exterior de sellante estaba hecha del polímero del ejemplo 19 con un grosor de 0,0508 mm (2 mils). La capa adhesiva entre la capa sellante y la capa base era poli(etileno-acetato de vinilo) con un grosor de 0,0254 mm (1 mil).

Ejemplo KK

10 El ejemplo KK era una película de cuatro capas. La primera capa era una capa base hecha de policarbonatos con un grosor de 0,00254 mm (0,1 mils). La segunda capa era una capa adhesiva hecha de polietileno de baja densidad (LDPE) con un grosor de 0,0076 mm (0,3 mils). La tercera capa era una capa sellante hecha del polímero del Ejemplo 20 con un grosor de 0,0177 mm (0,7 mils).

Ejemplo LL

15 El Ejemplo LL era una película de cinco capas. La primera capa era una capa base hecha de poliestireno con un grosor de 0,0076 mm (0,3 mils). La segunda capa era una capa adhesiva hecha de polímero de poliolefina modificado con ácido con un grosor de 0,0254 mm (1 mil). La tercera capa era una capa media hecha de copolímero de cloruro de vinilideno (VDC)-acrilato de metilo con un grosor de 0,0127 mm (0,5 mils). La cuarta capa era una capa adhesiva hecha también de polímero de poliolefina modificado con ácido con un grosor de 0,0254 mm (1 mil). La quinta capa era una capa sellante hecha del polímero del Ejemplo 21 con un grosor de 0,0457 mm (1,8 mils).

20 Para los Ejemplos BB-EE, los perfiles del extrusor son aproximadamente los mismos que se muestran en la Tabla 8. Para los Ejemplos MM a PP a continuación, los perfiles del extrusor se muestran en la Tabla 8a a continuación:

Tabla 8a

Capa de película	Capa sellante	Capa adhesiva	Capa base
Zona 1. °C (°F)	190,5 (375)	190,5 (375)	204,4 (400)
Zona 2. °C (°F)	218,3 (425)	218,3 (425)	218,3 (425)
Zona 3. °C (°F)	190,5 (375)	190,5 (375)	226,6 (440)
Zona 4. °C (°F)	190,5 (375)	190,5 (375)	226,6 (440)
Temperatura del adaptador. °C (°F)	204,4 (400)	204,4 (400)	226,6 (440)

Ejemplo MM

25 El ejemplo MM comprende una capa sellante hecha de 100% de polímero del Ejemplo 20, una capa adhesiva hecha de 90% de DOWLEX™ 2038.68G, que tiene un I₂ de 1 y una densidad de 0,935 g/cm³, un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) disponible de Dow Chemical, 10% de AMPLIFY™ GR 205, un polietileno injertado con anhídrido maleico disponible de The Dow Chemical, y una capa base hecha de 100% de ULTRAMID® C33L, un copolímero de poliamida disponible de BASF. El grosor total de la película era 8,9 mm (3,5 mils). La capa base tenía un grosor de 2,22 mm (0,875 mils), que constituye el 25% del grosor total. La capa adhesiva tenía un grosor de 4,4 (1,75 mils), que constituye el 50% del grosor total. La capa sellante tenía un grosor de 2,22 mm, que constituye el 25% del grosor total.

Ejemplo NN

35 El ejemplo NN comprende una capa sellante hecha de 100% de polímero del Ejemplo 21, una capa adhesiva hecha de 90% de DOWLEX™ 2038.68G, un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) disponible de Dow Chemical, 10% de AMPLIFY™ GR 205, un polietileno injertado con anhídrido maleico disponible de The Dow Chemical, y una capa base hecha de 100% de ULTRAMID® C33L, un copolímero de poliamida disponible de BASF. El grosor total de la película era 8,9 mm (3,5 mils). La capa base tenía un grosor de 2,22 mm (0,875 mils), que constituye el 25% del grosor total. La capa adhesiva tenía un grosor de 4,4 (1,75 mils), que constituye el 50% del grosor total. La capa sellante tenía un grosor de 2,22 mm, que constituye el 25% del grosor total.

40 **Ejemplo comparativo OO**

5 El ejemplo comparativo OO comprende una capa sellante hecha de 100% de polímero de ATTANE™ 4201G, una capa adhesiva hecha de 90% de DOWLEX™ 2038.68G, un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) disponible de Dow Chemical, 10% de AMPLIFY™ GR 205, un polietileno injertado con anhídrido maleico disponible de The Dow Chemical, y una capa base hecha de 100% de ULTRAMID® C33L, un copolímero de poliamida disponible de BASF. El grosor total de la película era 8,9 mm (3,5 mils). La capa base tenía un grosor de 2,22 mm (0,875 mils), que constituye el 25% del grosor total. La capa adhesiva tenía un grosor de 4,4 (1,75 mils), que constituye el 50% del grosor total. La capa sellante tenía un grosor de 2,22 mm, que constituye el 25% del grosor total.

Ejemplo comparativo PP

10 El ejemplo comparativo PP comprende una capa sellante hecha de 100% de polímero de EXCEED™ 1012CA, un LLDPE de $\rho = 0,912 \text{ g/cm}^3$ de densidad disponible de ExxonMobil Corporation, una capa adhesiva hecha de 90% de DOWLEX™ 2038.68G, un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) disponible de Dow Chemical, 10% de AMPLIFY™ GR 205, un polietileno injertado con anhídrido maleico disponible de The Dow Chemical, y una capa base hecha de 100% de ULTRAMID® C33L, un copolímero de poliamida disponible de BASF. El grosor total de la película era 8,9 mm (3,5 mils). La capa base tenía un grosor de 2,22 mm (0,875 mils), que constituye el 25% del grosor total. La capa adhesiva tenía un grosor de 4,4 (1,75 mils), que constituye el 50% del grosor total. La capa sellante tenía un grosor de 2,22 mm, que constituye el 25% del grosor total.

Resistencia de la adhesión en caliente

20 La resistencia de la adhesión en caliente de BB-PP se midió en un aparato de ensayo de adhesión en caliente del tipo J&B según la ASTM F 1921, Método B. Como el grosor de la capa sellante era menor de 0,0254 mm (1 mil), el tiempo bajo presión era de 500 ms. La presión de sellado era de 27,5 N/cm². Las muestras de ensayo eran de 2,54 cm (1 pulgada) de anchura y se acondicionaron como se especifica por la ASTM E 171. Todas las muestras analizadas fallaron en un modo de fallo adhesivo. Los resultados se listan en la Tabla 9 a continuación.

Tabla 9

Ejemplo		Temperatura de la barra de sellado (°C)								
		80	90	100	110	120	130	140	150	160
Ej. BB	No. de muestra	5	5	7	6	5	7	6	5	7
	Adhesión en caliente media (N)	0,86	1,43	3,87	6,43	8,58	7,58	5,96	3,99	2,84
	Desviación estándar (N)	0,39	0,59	0,61	0,55	0,35	0,69	0,60	0,32	0,49
Ej. CC	No. de muestra	3	7	12	9	5	6	8	9	5
	Adhesión en caliente media (N)	0,25	1,78	6,51	11,94	11,49	10,94	7,81	4,99	0,07
	Desviación estándar (N)	0,16	0,49	1,45	1,58	0,65	0,89	1,12	0,84	0,04
Ej. DD	No. de muestra	6	6	9	6	6	5	7	9	9
	Adhesión en caliente media (N)	3,12	4,26	6,18	6,20	6,50	5,54	4,80	4,09	3,38
	Desviación estándar (N)	0,28	0,47	0,9	0,57	0,72	0,39	0,49	0,88	0,84
Ej. EE	No. de muestra	5	5	12	6	6	10	10	8	14
	Adhesión en caliente media (N)	0,35	0,86	8,45	13,72	8,5	8,55	6,7	3,98	4,43
	Desviación estándar (N)	0,22	0,81	1,52	0,67	0,54	1,12	1,21	0,75	2,18
Ej. MM	No. de muestra	0	4	4	4	4	4	4	4	6

Ejemplo	Temperatura de la barra de sellado (°C)									
	80	90	100	110	120	130	140	150	160	
	Adhesión en caliente media (N)		0,08	2,01	6,63	9,08	9,98	8,64	6,97	4,14
	Desviación estándar (N)		0,02	0,68	1,41	0,20	0,29	0,26	0,70	1,02
Ej. NN	No. de muestra	0	4	3	4	4	4	4	4	4
	Adhesión en caliente media (N)		0,06	1,30	8,86	11,52	11,49	9,64	6,19	4,28
	Desviación estándar (N)		0,02	0,23	0,63	0,85	0,37	1,58	0,62	0,62
Ej. OO	No. de muestra	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	Adhesión en caliente media (N)	3,16	4,85	6,06	6,64	6,38	6,15	5,82	4,15	4,42
	Desviación estándar (N)	1,31	0,48	0,38	0,18	0,33	0,25	1,46	0,87	0,62
Ej. PP	No. de muestra	4	4	4	4	4	4	4	4	6
	Adhesión en caliente media (N)	0,10	1,84	6,86	10,31	10,10	9,90	9,30	6,49	4,49
	Desviación estándar (N)	0,04	0,63	1,19	0,55	1,48	0,42	1,48	1,11	1,44

5 La fuerza (N) media de adhesión en caliente de las películas multicapa de BB, CC, DD y EE a diferentes temperaturas se muestra en la Figura 30. Se puede ver que BB y CC que comprenden los polímeros de la invención tienen propiedades mejoradas de adhesión en caliente sobre DD y EE que comprenden polímeros comparativos. La fuerza (N) media de adhesión en caliente de películas multicapa de los ejemplos MM, NN, OO, y PP se muestra en la Figura 31. Se puede ver también que el Ejemplo NN tiene propiedades de adhesión en caliente mejoradas sobre el Ejemplo OO y PP.

Películas orientadas

10 Se preparó una película de grosor de 25 mil usando el interpolímero de etileno/ α -olefina del Ejemplo 22 y subsecuentemente se estiró biaxialmente usando un dispositivo a escala de laboratorio de marco de estiramiento biaxial aproximadamente x4,5 en cada dirección para un calibre de película de aproximadamente 1,25 mil. La película se orientó a varias temperaturas y se ensayó el impacto de dardo con instrumento a una temperatura ambiente usando un tamaño de dardo de 1,27 cm (0,5 pulgadas) de diámetro, películas de diámetro de sujeción/ sujeción de 3,81 cm (1,5 pulgadas), y una velocidad de 3,4 m/s. Los resultados para la película orientada que comprende el interpolímero del Ejemplo 22 se muestran en la Tabla 10. El procedimiento anterior se efectuó de nuevo excepto que el polímero comparativo G substituyó al polímero del Ejemplo 22. Los resultados para la película orientada que comprende el interpolímero del Polímero comparativo G se muestran en la Tabla 11.

Tabla 10. Película orientada del Ejemplo 22

Temperatura de orientación	97°C	99°C	102°C
Desviación máxima media. cm (pulgadas)	6,1 (2,4)	5,8 (2,3)	4,6 (1,8)
Desviación estándar de la desviación máxima. cm (pulgadas)	0,25 (0,1)	0 (0)	0 (0)
Energía máxima media. kg-m (libras-pulgada)	380,4 (21,3)	342,9 (19,2)	119,6 (6,7)
Desviación estándar de la energía máxima. kg-m (libras-pulgada)	76,8 (4,3)	25,0 (1,4)	17,8 (1)
Carga máxima media. kg (libras)	25,6 (56,5)	24,7 (54,5)	16,1 (35,6)
Desviación estándar de la carga máxima. kg (libras)	3,3 (7,3)	1,8 (3,9)	1,4 (3,1)

Energía total media. kg-m (libras-pulgada)	389,3 (21,8)	344,6 (19,3)	121,4 (6,8)
Desviación estándar de la energía total. kg-m (libras-pulgada)	75,0 (4,2)	25,0 (1,4)	17,8 (1)

Tabla 11. Película orientada del Polímero comparativo G

Temperatura de orientación	91°C	94°C	98°C	102°C
Desviación máxima media. cm (pulgadas)	5,1 (2)	5,1 (2)	4,8 (1,9)	4,8 (1,9)
Desviación estándar de la desviación máxima. cm (pulgadas)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)
Energía máxima media. kg-m (libras-pulgada)	267,9 (15)	237,5 (13,3)	196,4 (11)	171,4 (9,6)
Desviación estándar de la energía máxima. kg-m (libras-pulgada)	21,4 (1,2)	39,3 (2,2)	32,1 (1,8)	23,2 (1,3)
Carga máxima media. kg (libras)	23,9 (52,6)	21,3 (47)	18,0 (39,9)	15,3 (33,8)
Desviación estándar de la carga máxima. kg (libras)	0,5 (1,1)	0,7 (1,6)	0,9 (2,1)	0,7 (1,6)
Energía total media. kg-m (libras-pulgada)	271,4 (15,2)	244,6 (13,7)	207,1 (11,6)	178,6 (10)
Desviación estándar de la energía total. kg-m (libras-pulgada)	26,8 (1,5)	33,9 (1,9)	32,1 (1,8)	23,2 (1,3)

- 5 Una comparación de la carga máxima media y la energía total media se adjunta como Figura 32 para la película que comprende el Ejemplo 22 y la película que comprende el Polímero comparativo G.

Películas multicapa biaxialmente orientadas

La primera capa de barrera – comprende un polímero de barrera, que tiene particularmente barrera al oxígeno. Otros polímeros de barrera apropiados son copolímeros de poli(cloruro de vinilideno) (por ejemplo, Sarán de The Dow Chemical Company), EVOH, Nylon, etc.

- 10 Capas adhesivas – Las capas adhesivas se adhieren cada una a una de las respectivas superficie opuestas de la capa de barrera. Los polímeros apropiados para las capas adhesivas incluyen EVA, MAH-g-polietileno, etc.

- 15 La película multicapa se orienta biaxialmente por debajo del punto de fusión de las singulares resinas de polietileno cuasi-homogéneas usando procedimientos de doble burbuja, burbuja atrapada o marco de estiramiento bien conocidos en la técnica. La película se puede reticular vía radiación de haz de electrones o radiación UV previamente a la etapa de orientación o después de la etapa de orientación. La película tiene propiedades de perforación e impacto de dardo (dureza) mejoradas manteniendo relativamente el procedimiento de extrusión y la facilidad de orientación en la segunda burbuja. Las películas multicapa se pueden preparar según la presente invención usando un procedimiento de doble burbuja según, por ejemplo, la patente de EE.UU. No. 3.456.044. La película se puede irradiar antes o después de la etapa de orientación si se desea. Los ejemplos de película a continuación se pueden preparar según la invención. Las relaciones de capas y los grosores de película se pueden variar para conseguir la deseada propiedad de barrera y las deseadas propiedades de tenacidad (perforación e impacto con dardo).

20 Capa 1 INTERPOLIMERO DE ETILENO/A-OLEFINA

Capa 2 Copolímero de cloruro de vinilideno-acrilato de metilo (VDC-MA) como polímero de barrera

25 Capa 3 Poliolefina

Capa 1 INTERPOLIMERO DE ETILENO/A-OLEFINA

Capa 2 Capa adhesiva

Capa 3 Copolímero VCD-MA

ES 2 401 742 T3

Capa 4 Capa adhesiva que comprende EVA 12% de VA

Capa 5 INTERPOLIMERO DE ETILENO/A-OLEFINA

Capa 1 Mezcla de INTERPOLIMERO DE ETILENO/A-OLEFINA-EVA

5 Capa 2 Capa adhesiva

Capa 3 Copolímero VCD-MA

Capa 4 Capa adhesiva

Capa 5 INTERPOLIMERO DE ETILENO/A-OLEFINA

10 Capa 1 Mezcla de INTERPOLIMERO DE ETILENO/A-OLEFINA-EVA

Capa 2 Capa adhesiva,

Capa 3 Copolímero VCD-MA

Capa 4 Capa adhesiva

Capa 5 Mezcla 70/30 de INTERPOLIMERO DE ETILENO/A-OLEFINA-EVA (12% VA) 70/30.

15

Capa 1 Nilón 6

Capa 2 Capa adhesiva

Capa 3 EVOH

Capa 4 Capa adhesiva

20 Capa 5 INTERPOLIMERO DE ETILENO/A-OLEFINA

Capa 1 Nilón 6

Capa 2 Capa adhesiva

Capa 3 Mezclas 70/30 de EVOH/Nilón 6

25 Capa 4 Capa adhesiva

Capa 5 INTERPOLIMERO DE ETILENO/A-OLEFINA

Capa 1 Mezcla 70/30 de INTERPOLIMERO DE ETILENO/A-OLEFINA-VLDPE (0.905g/cc, 0.8 MI)

Capa 2 Capa adhesiva

30 Capa 3 Copolímero VCD-MA

Capa 4 Capa adhesiva

Capa 5 INTERPOLIMERO DE ETILENO/A-OLEFINA

Capa 1 Mezcla de INTERPOLIMERO DE ETILENO/A-OLEFINA-VLDPE

35 Capa 2 Capa adhesiva

Capa 3 Copolímero VCD-MA

ES 2 401 742 T3

- Capa 4 Capa adhesiva, EVA 12% VA
Capa 5 Mezcla de INTERPOLIMERO DE ETILENO/A-OLEFINA-VLDPE
- 5 Capa 1 Mezcla de INTERPOLIMERO DE ETILENO/A-OLEFINA-LLDPE
Capa 2 Capa adhesiva, EVA 12% VA
Capa 3 Copolímero VCD-MA
Capa 4 Capa adhesiva, EVA 12% VA
Capa 5 INTERPOLIMERO DE ETILENO/A-OLEFINA
- 10 Capa 1 Mezcla de INTERPOLIMERO DE ETILENO/A-OLEFINA-EVA
Capa 2 Copolímero VCD-MA
Capa 3 Mezcla de INTERPOLIMERO DE ETILENO/A-OLEFINA-EVA
- 15 Capa 1 INTERPOLIMERO DE ETILENO/A-OLEFINA
Capa 2 Capa adhesiva
Capa 3 EVOH
Capa 4 Capa adhesiva
Capa 5 INTERPOLIMERO DE ETILENO/A-OLEFINA
- 20 Capa 1 INTERPOLIMERO DE ETILENO/A-OLEFINA
Capa 2 Capa adhesiva
Capa 3 Mezclas de EVOH-Nilón
Capa 4 Capa adhesiva
Capa 5 INTERPOLIMERO DE ETILENO/A-OLEFINA
- 25 Capa 1 INTERPOLIMERO DE ETILENO/A-OLEFINA
Capa 2 Capa adhesiva
Capa 3 VDC-MA
Capa 4 Capa adhesiva
- 30 Capa 5 VLDPE
- 35 Capa 1 INTERPOLIMERO DE ETILENO/A-OLEFINA que tiene 0.902 g/cc, MI=1.0, I10/I2 = 5,6
Capa 2 Capa adhesiva
Capa 3 PET o Nilón
- Capa 1 INTERPOLIMERO DE ETILENO/A-OLEFINA que tiene 0.902 g/cc, MI=1.0, I10/I2 = 5,6

Capa 2 Capa adhesiva

Capa 3 Copolímero VCD-MA

Capa 4 Capa adhesiva

Capa 5 Nilón

5

Capa 1 INTERPOLIMERO DE ETILENO/A-OLEFINA que tiene 0.902 g/cc, MI=1.0, I10/I2 = 5,6

Capa 2 Capa adhesiva

Capa 3 BOPP

10 Capa 1 INTERPOLIMERO DE ETILENO/A-OLEFINA que tiene 0.902 g/cc, MI=1.0, I10/I2 = 5,6

Capa 2 LDPE

Capa 3 BOPP

Métodos teóricos y explicación

15 Para apoyar la presente invención se llevaron a cabo cálculos usando el paquete de software comercialmente disponible Gaussian98 Revision A.10 distribuido por Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2001. Los cálculos utilizan el método de la teoría del funcional de la densidad (DFT), B3LYP como se describe en, por ejemplo, Becke, A.D. J. Chem. Phys. 1993, 93, 5648; Lee, C.; Yang, W.; Parr, R.G. Phys. Rev B 1988, 37, 785; y Miehlich, G.; Savin, A.; Stoll, H.; Preuss, H. Chem. Phys. Lett. 1989, 157,200. En unos pocos casos, los resultados fueron reconfirmados usando teoría convencional con correlación, teoría de perturbaciones de Moller-Plesset del segundo orden (MP2) como se describe en, por ejemplo, Moller C.; Plesset, M.S. Phys.Rev. 1934, 46, 618; Head-Gordon, M.; Pople, J.A.; Frish, M. J. Chem. Phys. Lett. 1988, 153, 503; Frisch, M.J.; Head-Gordon, M.; Pople, J.A. Chem. Phys. Lett., 1990, 166, 275; Frisch, M.J.; Head-Gordon, M.; Pople, J.A. Chem. Phys. Lett. 1990, 166, 281; Head-Gordon, M.; Head-Gordon, T. Chem. Phys. Lett. 1994, 220, 122; y Saebo, S.; Almlof, J. Chem. Phys. Lett. 1989, 154, 83. Cualitativamente, los resultados usando MP2 eran similares a aquellos para B3LYP. Se usaron y ensayaron una serie de conjuntos base diferentes. Inicialmente, el modesto conjunto base LANL2DZ como se describe en, por ejemplo, Dunning, Jr., T.H.; Hay, P. J. en Modern Theoretical Chemistry, Ed. H.F. Schaefer, III, Plenum, New York, 1976, vol 3, 1; Hay, P.J., Wadt, W.R. J. Chem. Phys. 1985, 82, 270; Wadt, W.R.; Hay, P.J. J. Chem. Phys. 1985, 82, 284; y Hay, P.J., Wadt, W.R. J. Chem. Phys. 1985, 82, 299, se usó para todos los átomos, pero progresivamente se emplearon conjuntos base mayores tales como i) LANL2DZ en el metal de transición y 6-31G* en todos los demás átomos como se describe en Ditchfield, R.; Hehre, W.J.; Pople, J.A. J. Chem. Phys. 1971, 54, 724; Hehre, W.J.; Ditchfield, R.; Pople, J.A. J. Chem. Phys. 1972, 56, 2257; y Gordon, M.S. Chem. Phys. Lett. 1980, 76, 163 y ii) LANL2DZ en el metal de transición y 6-311G** en todos los demás átomos como se describe en McLean, A.D.; Chandler, G.S. J. Chem. Phys. 1980, 72, 5639; y Krishnan, R.; Binkley, J.S.; Seeger, R.; Pople, J.A. J. Chem. Phys. 1980, 72, 650 y estos no cambiaron cualitativamente los resultados. La inclusión de correcciones entálpicas y de energía libre a una temperatura dada tampoco cambió los resultados significativamente.

Los cálculos implicaban localizar cuatro puntos estacionarios sobre la superficie de energía potencial (Véase el diagrama 1). Se utilizaron las optimizaciones y opciones por defecto estándar del programa Gaussian98 que incluían el optimizador Berny en coordenadas internas redundantes como se describe en Peng, C.; Ayala, P.Y.; Schegel, H.B.; Frisch, M.J. J. Comp. Chem. 1996, 17,49; y Peng, C.; Schlegel, H.B. Israel. J. Chem. 1994, 33, 449. Las cuatro estructuras localizadas fueron el estado de transición para la inserción de etileno en el enlace M-arilo o M-hidrocarbilo de la especie (1) original, el estado de transición para la inserción de etileno en la cadena de polimerilo de la especie (2) original, el producto de inserción en el grupo (3) de arilo o hidrocarbilo, y el producto de inserción en la cadena (4) de polimerilo. Los puntos estacionarios definidos como estados de transición se confirmaron por una y solo una frecuencia imaginaria (correspondiente a la coordenada de reacción) como se determina de la ponderación de los autovalores de la diagonalización de la matriz de segundas derivadas o matriz hessiana. Los dos productos, 3 y 4, no tienen frecuencias imaginarias en este análisis.

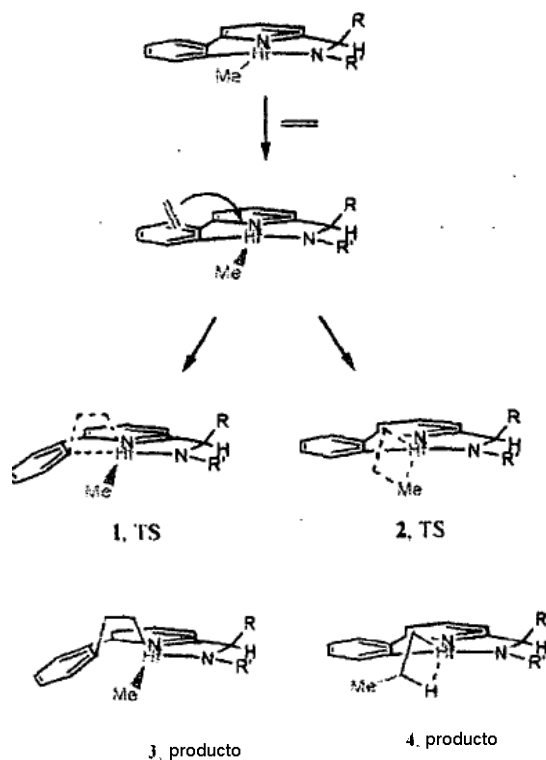


Diagrama 1. Caminos a productos de alquilo insertado y arilo o hidrocarbilo insertado

5 En ejemplos que implican etileno/octeno, se podría formar más de un catalizador "insertado" potencial. El diagrama 2 representa los cuatro posibles catalizadores insertados con octeno en una cara. Estos cuatro catalizadores singulares podrían crear polímero con diferentes propiedades tales como peso molecular e incorporación de comonómero

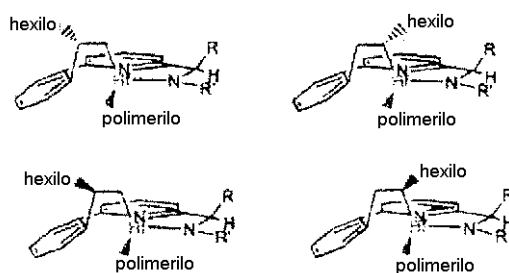


Diagrama 2. Cuatro posibles catalizadores con octeno insertado

10 Las inserciones pueden ocurrir en las caras superior e inferior del catalizador y estas pueden ser únicas dependiendo de la simetría global del catalizador inicial (Diagrama 3). Para el catalizador específico a continuación, las inserciones en las caras superior e inferior conducen a isómeros únicos. De este modo para las polimerizaciones etileno/octeno, son posibles hasta diez catalizadores "insertados" únicos. Los cálculos anteriormente mencionados indican que no todos son favorables, pero ciertamente más de uno es posible. Como se describe anteriormente, los

15 solicitantes han determinado que se pueden usar condiciones diferentes para favorecer uno o algunos sobre otros.

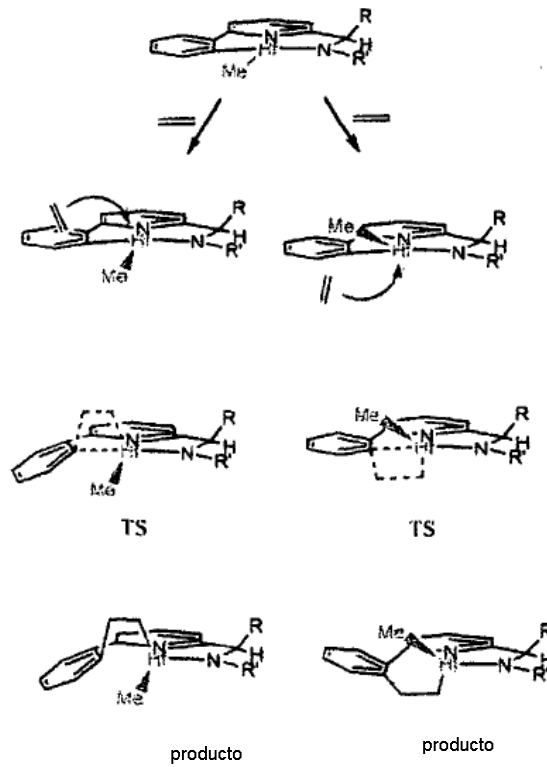


Diagrama 3. Inserción de etileno en las caras superior e inferior del catalizador inicial. Si estos dos productos son diferentes depende de la simetría del catalizador (grupos en R y R')

- 5 Basado en la actividad del catalizador tal como el anterior, se pueden estimar las barreras importantes para la polimerización. Si la inserción en el arilo o hidrocarbilo es menos de 10 kcal/mol mayor que la inserción en el alquilo, esta reacción ocurriría durante el ciclo de polimerización. De los diagramas 1 y 4, esto implica que TS1 está no más alto de 10 kcal/mol por encima de TS2. Es preferible que esta diferencia sea menor de 5 kcal/mol e incluso más
- 10 preferible que la inserción en el arilo o hidrocarbilo sea menor que la inserción en el alquilo. La inserción en el alquilo no es un proceso reversible, pero para evitar la reversibilidad de la inserción en el arilo o hidrocarbilo, el producto de inserción en el arilo o hidrocarbilo no puede estar más de 5 kcal/mol por encima de la inserción en el alquilo. De los diagramas 1 y 4, esto implica que el Producto 3 está no más alto de 5 kcal/mol por encima del Producto 4. Sin embargo, es preferible que esta diferencia sea menor e incluso más favorable que el producto de la inserción de arilo o hidrocarbilo sea menor que el producto de la inserción de alquilo. El diagrama 4 representa una superficie de
- 15 energía potencial de los dos procesos

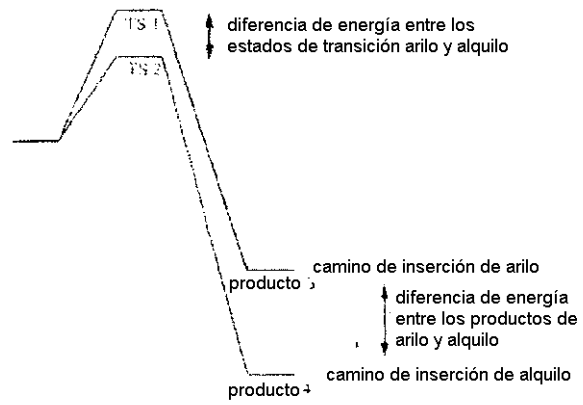


Diagrama 4. Superficie de energía potencial para la inserción en los enlaces Hf-arilo y Hf-alquilo

5 Un experto en la técnica puede aplicar los principios anteriores para seleccionar las condiciones de reacción y catalizador para conseguir un peso molecular controlado deseado.

REIVINDICACIONES

1. Una película multicapa que comprende:
- i. una capa base que comprende un primer polímero
 - 5 ii. una capa adhesiva que comprende un segundo polímero; y
 - iii. una capa sellante que comprende un interpolímero de etileno/ α -olefina,
- en la que la capa adhesiva está entre la capa base y la capa sellante y en la que el interpolímero de etileno/ α -olefina de la capa sellante tiene:
- 10 (a) una curva de DSC caracterizada porque el área bajo la curva de DSC desde la temperatura del pico de fusión hasta el final de la fusión es de por lo menos 17% a 35% del área total bajo la curva de fusión de DSC de -20°C hasta el final de la fusión,
 - (b) un valor B mayor de 0,98, preferentemente mayor de 0,99, más preferentemente mayor de 1,0, y lo más preferentemente mayor de 1,02, y
 - (c) una distribución de peso molecular bimodal.
- 15 2. La película multicapa de la reivindicación 1, en la que el interpolímero tiene una densidad en el intervalo de $0,875\text{ g/cm}^3$ a $0,915\text{ g/cm}^3$, preferentemente de $0,895\text{ g/cm}^3$ a $0,910\text{ g/cm}^3$.
3. La película multicapa de la reivindicación 1, en la que el interpolímero tiene una distribución de peso molecular en el intervalo de 2,0 a 3,8, preferentemente de 2,2 a 2,8.
- 20 4. La película multicapa de la reivindicación 1, en la que el interpolímero tiene un I_{10}/I_2 en el intervalo de 5,6 a 6,3.
5. La película multicapa de la reivindicación 1, en la que el interpolímero tiene menos de 0,1 ramificaciones de cadena larga por 1.000 átomos de carbono.
6. La película multicapa de la reivindicación 5, en la que el interpolímero tiene un índice de fusión I_2 en el intervalo de 0,2 a 20.
- 25 7. La película multicapa de la reivindicación 1, en la que el primer polímero se selecciona del grupo que consiste en polietileno, polipropileno, polibutadieno, poliestireno, poliésteres, policarbonatos, poliamidas y sus combinaciones.
8. La película multicapa de la reivindicación 1, en la que el segundo polímero se selecciona del grupo que consiste en polietileno, poli(etileno-acetato de vinilo), polímeros de poliolefina modificados con anhídrido, mezclas de EVA y polímeros de poliolefina modificados con anhídrido, polímeros de EVA modificados con anhídrido, polímeros de EVA modificados con ácido, polímeros de poliolefina modificados con ácido, polímeros de EVA modificados con poliolefina amorfa, mezclas de cualquiera de los anteriores materiales con poliéster o copoliéster y sus combinaciones.
- 30 9. La película multicapa de la reivindicación 1, en la que la relación de grosor de la capa sellante a la capa adhesiva a la capa base es de alrededor de 1:2:1.
- 35 10. Un artículo que comprende la película multicapa según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, siendo preferentemente un material de envase, y más preferentemente un material de envase de alimentos.

**Comportamiento multi-sitio observado
en copolimerizaciones de etileno**

Los copolímeros de etileno-octeno de precursores de un solo catalizador muestran amplias distribuciones de peso molecular bimodales

- Indicativo del comportamiento multi-sitio de este sistema catalizador

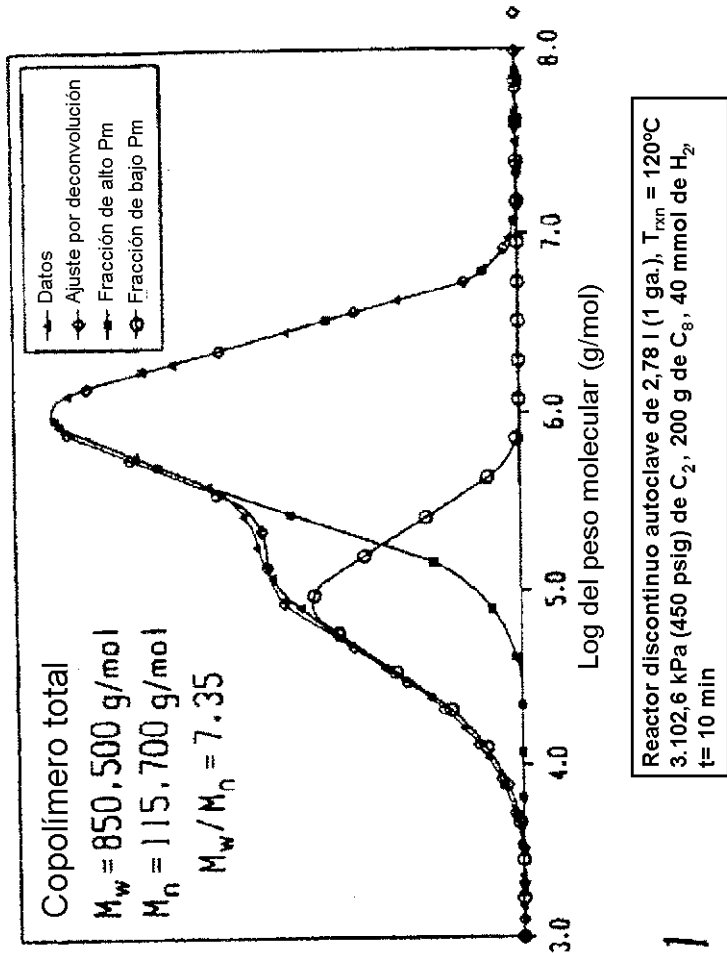
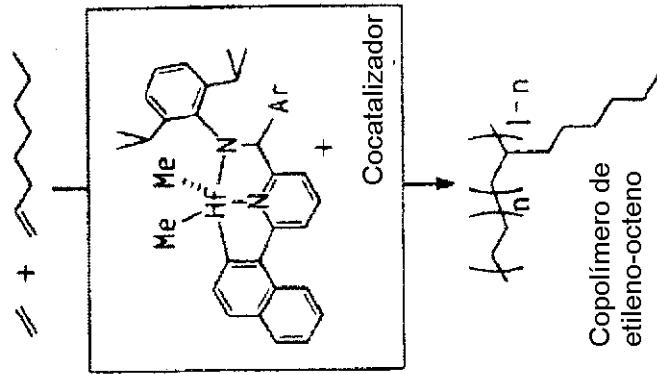
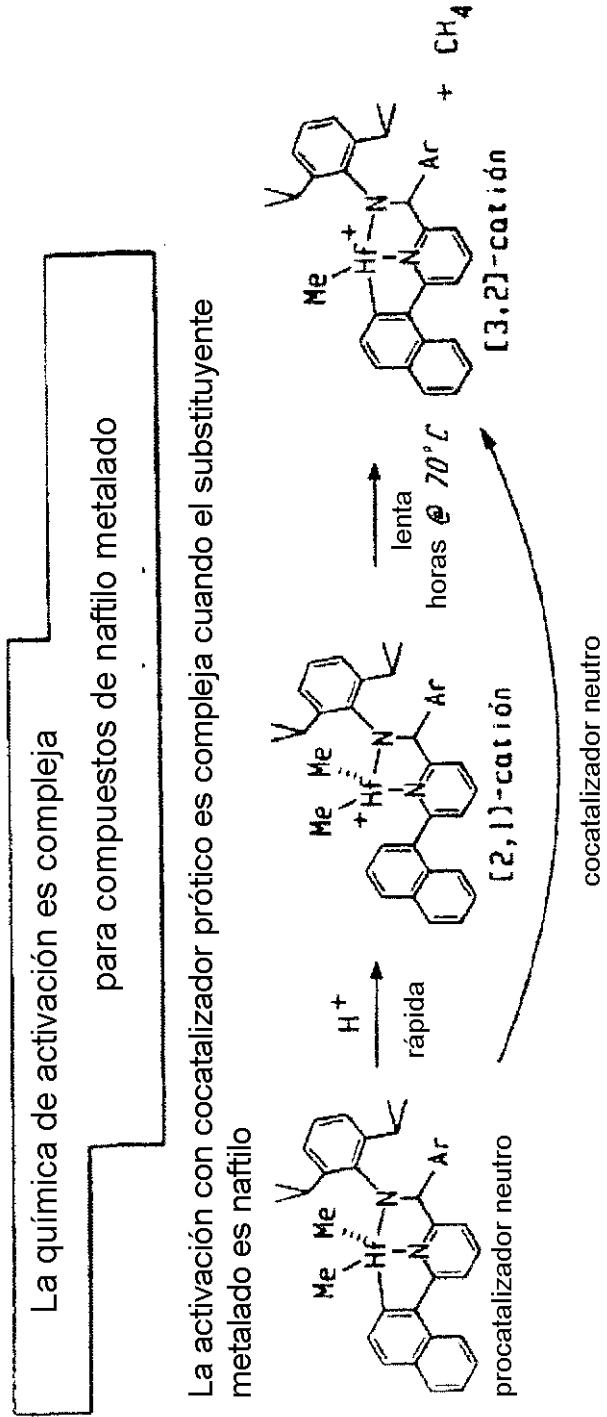
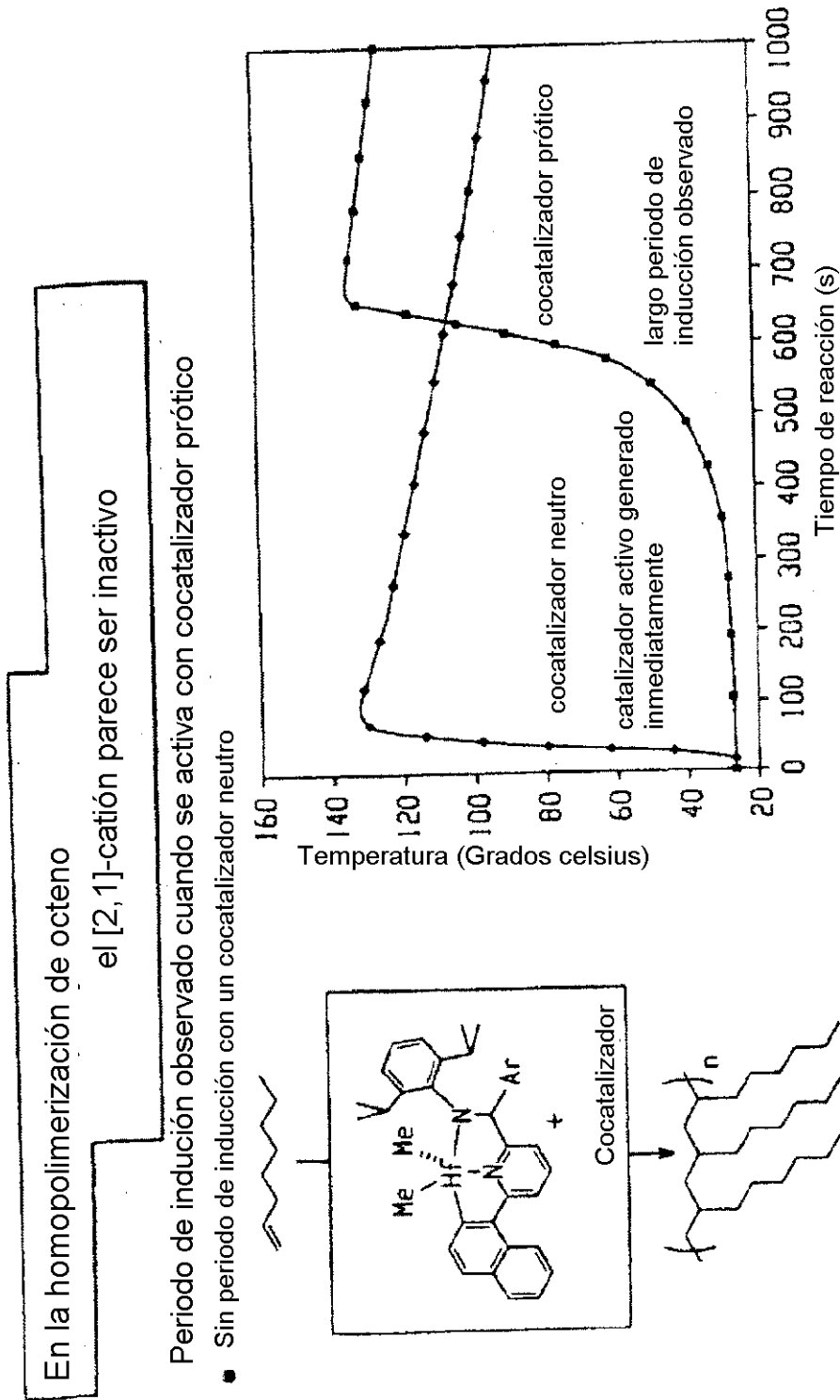


Fig. 1



- La protonación inicial ocurre en el arilo, dando un ligando monoaniónico bidentado denominado [2,1]-catión (no observado si el arilo metalado es fenilo)
- El producto cinético [2,1]-catión se convierte lentamente en el [3,2]-catión dianiónico tridentado por liberación de metano.
- Al [3,2]-catión se puede acceder directamente con un cocatalizador neutro
- Tanto el [2,1]-catión como el [3,2]-catión podrían ser catalizadores activos
- Pueden ser responsables del comportamiento multi-sitio observado de estos catalizadores

Fig. 2

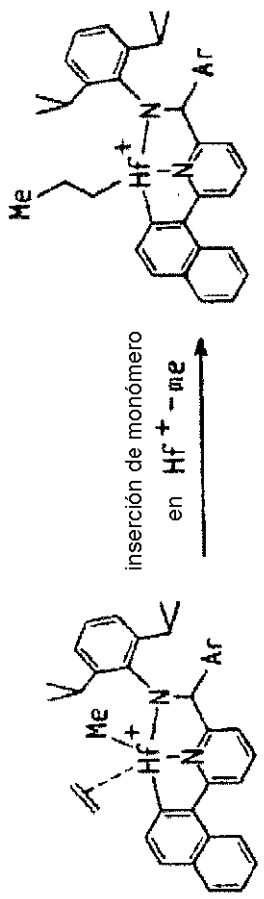


Este comportamiento indica que el [2,1]-catión es inactivo

Fig. 3

Un nuevo mecanismo propuesto
para dar cuenta del comportamiento multi-sitio

El mecanismo convencional de polimerización implica inserciones en el enlace Hf-alquilo



Nuevo mecanismo propuesto con inserción inicial en el enlace Hf-arilo

- Primera inserción en arilo para generar nuevas especies
- Inserciones subsiguientes y crecimiento de la cadena en alquilo de modo convencional

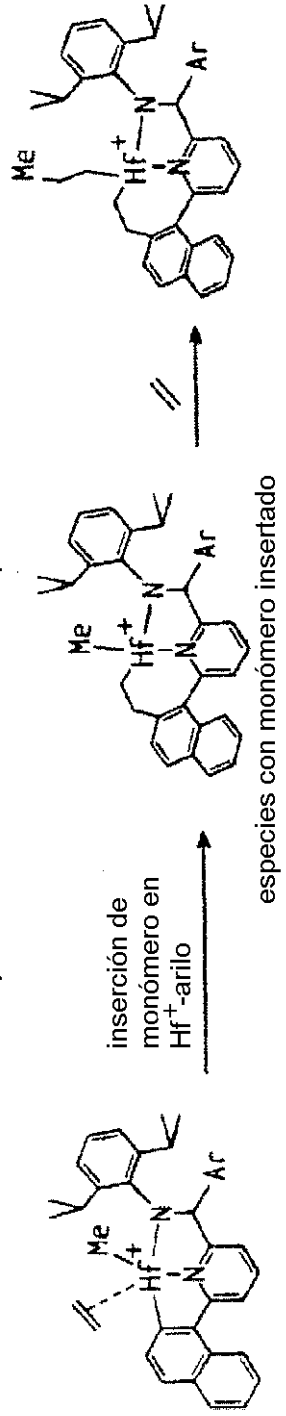
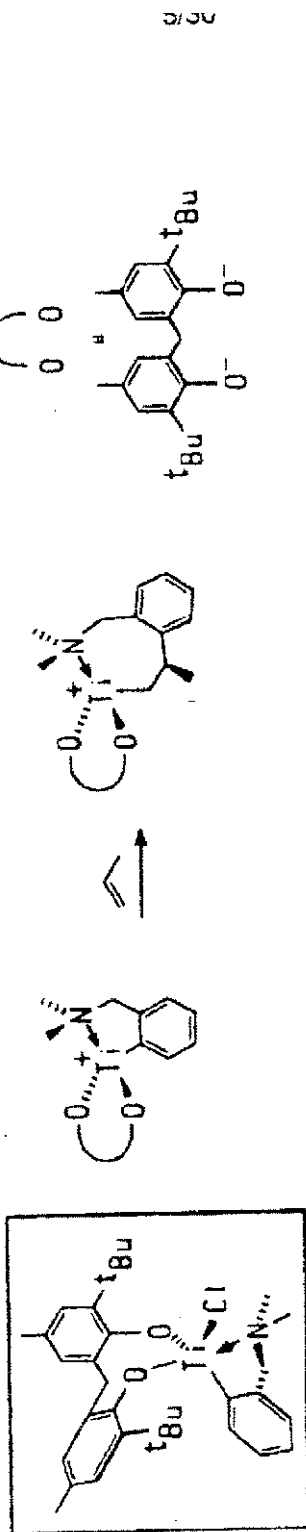


Fig. 4

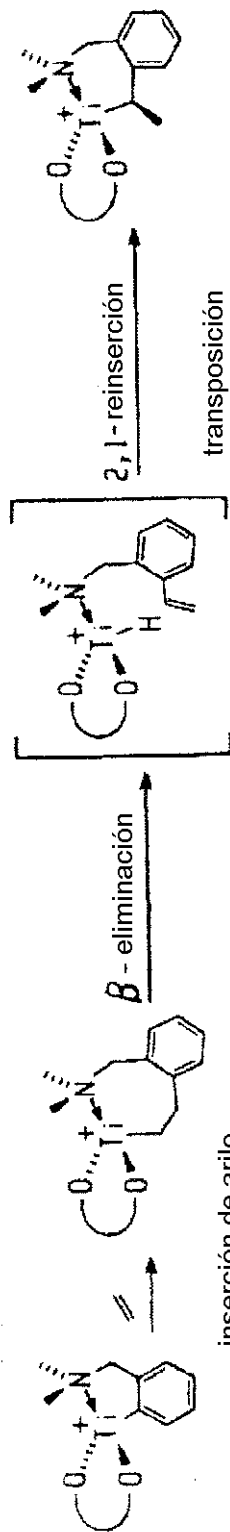
Química de inserción de arilo similar observada en complejo de Ti-bisfenóxido

Hesse et al. han observado inserciones de un solo monómero en enlaces titanio-arilo
(J. Organomet. Chem. 1999, 591, 88-95)

- Inserción estequiométrica de propileno observada por RMN, estudios de inhibición



- La inserción estequiométrica de etileno es seguida de una transposición más lenta



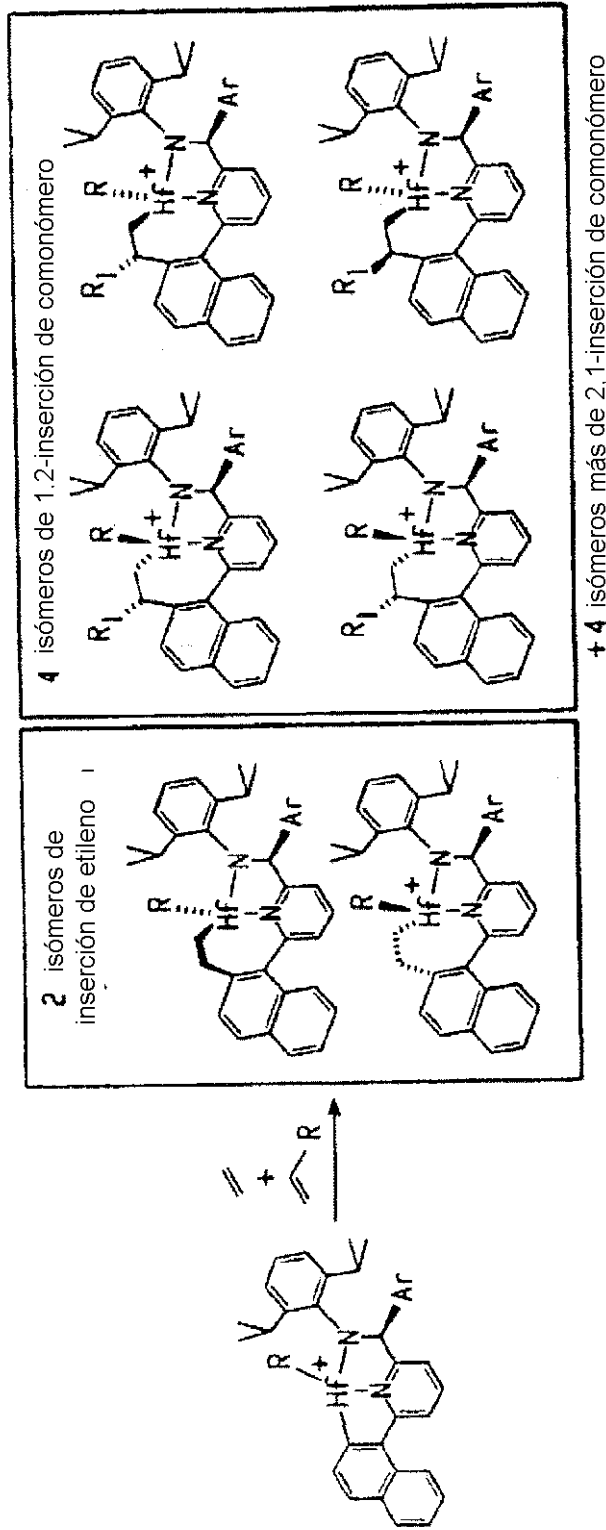
- En ambos casos, solo se observa la inserción de un solo monómero.

Fig. 5

La inserción podría dar varios sitios activos en copolimerización

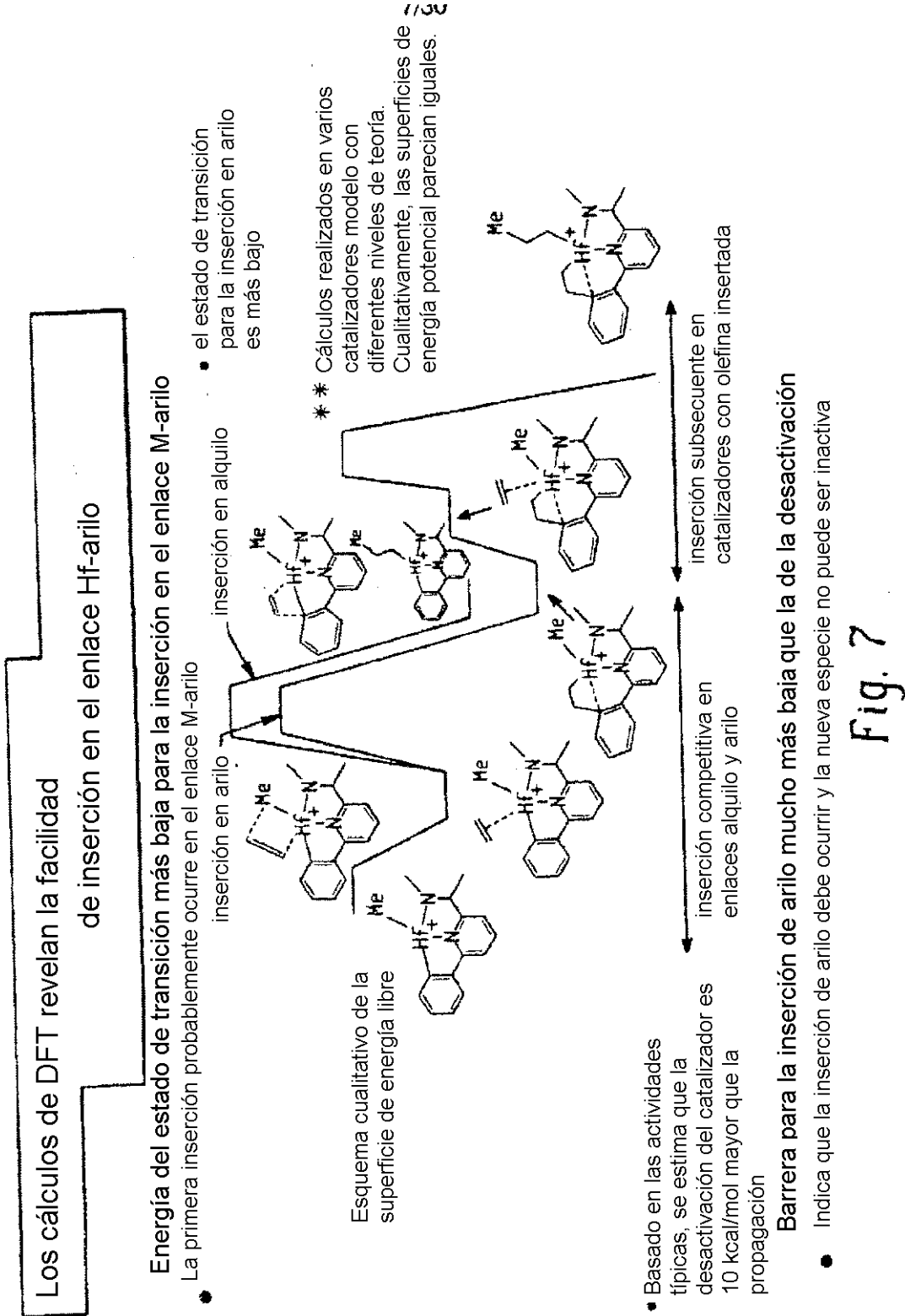
Muchos sitios activos posibles en copolimerización de etileno/ α -olefina

• Estequiometría del ligando, selectividad facial, estereoselectividad con α -olefinas



Hasta 10 sitios únicos en una copolimerización !

Fig. 6

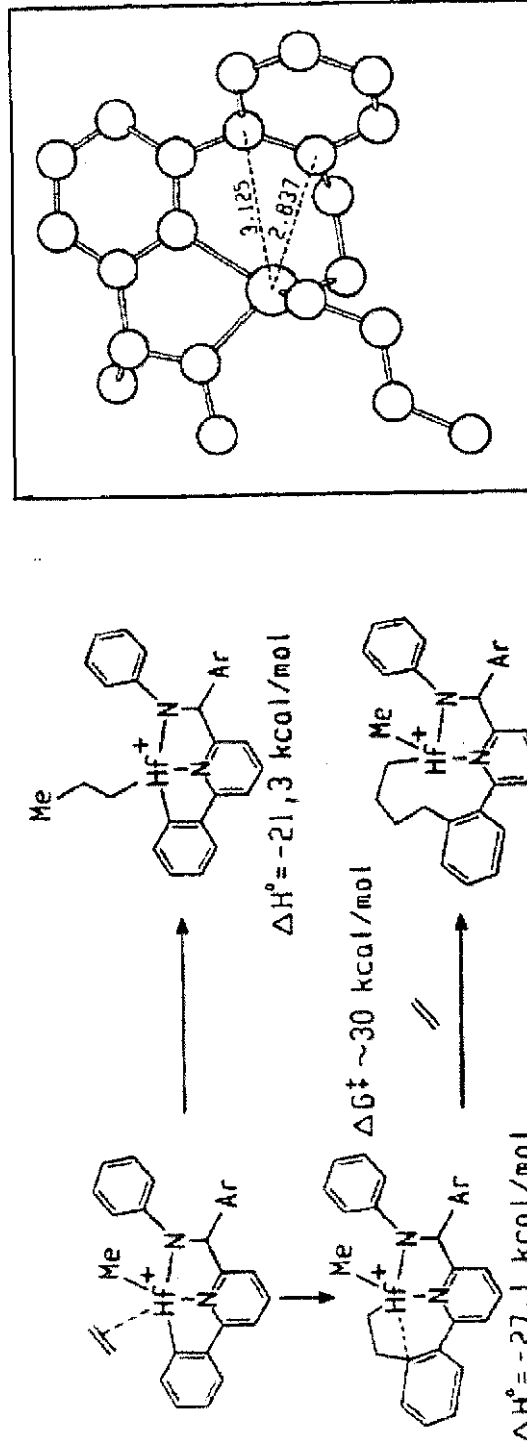


Producto de la inserción de monómero

estabilizado girando la unidad de arilo

Se investigó la posibilidad de múltiples inserciones en el enlace Hf-arilo

- El producto de la inserción de arilo es más estable por 6 kcal/mol debido a dos factores
 - 1) la interacción estabilizante entre Hf y el arilo en el producto
 - 2) algún alivio de la deformación del anillo e interacciones H-H eclipsadas en la estructura inicial



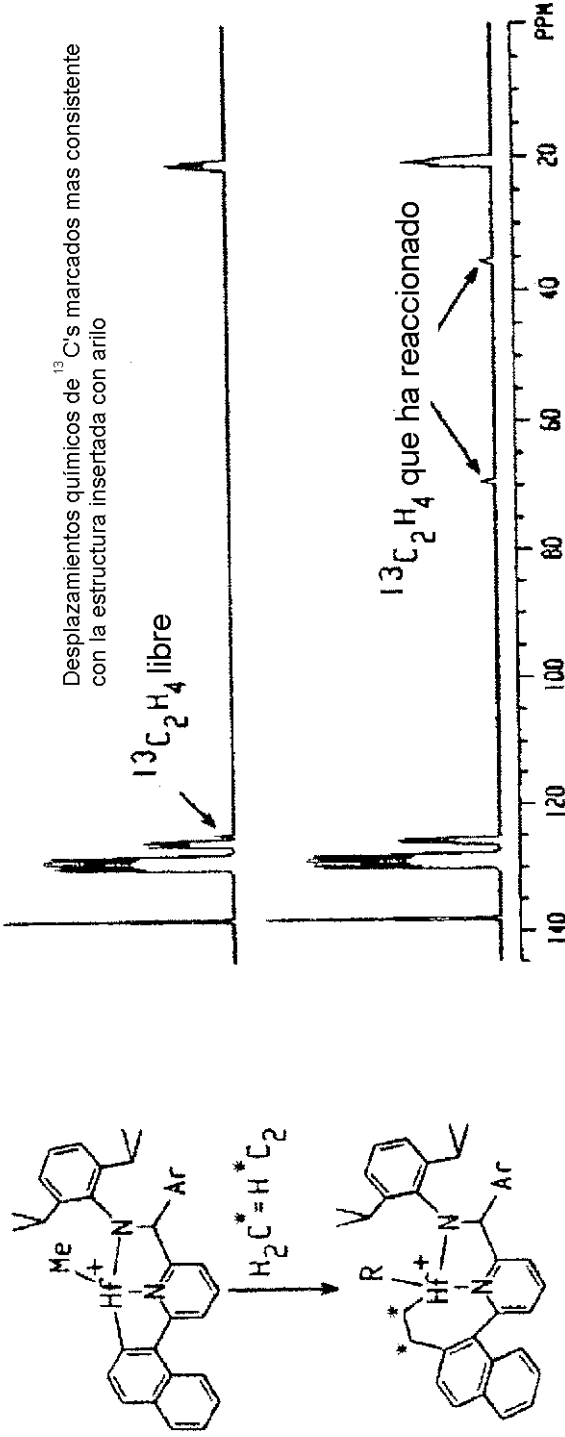
- Las inserciones múltiples en el nuevo enlace metal-alquilo no están energéticamente favorecidas
La inserción de un solo monómero en el metal-arilo está favorecida

Fig. 8

**Especie con etileno insertado
observada en disolución a baja T**

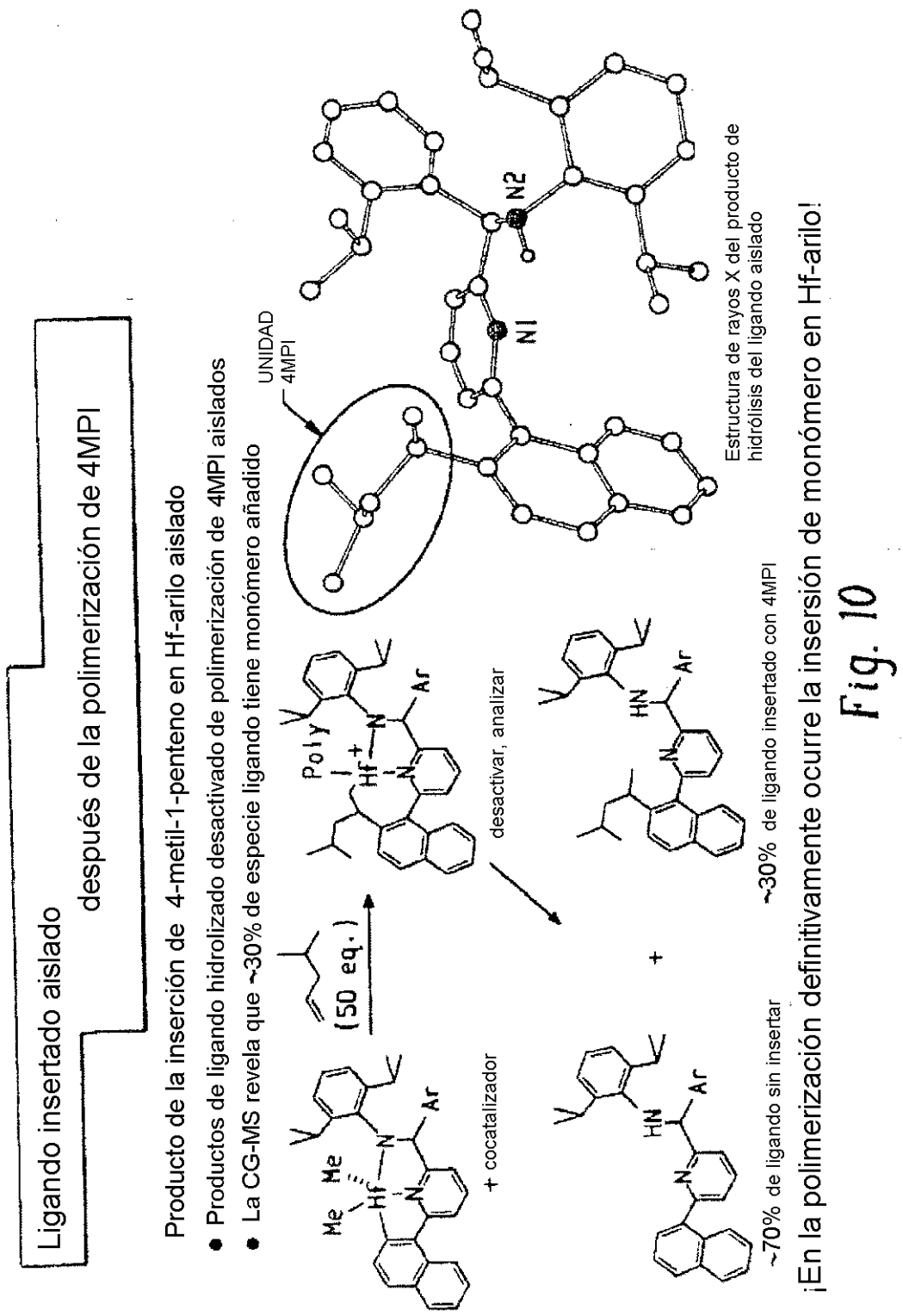
Especie con etileno insertado observada por ^{13}C RMN a baja temperatura

- Catalizador activado tratado con 1,2 equiv. de etileno marcado con ^{13}C a baja T



- Ligando insertado con etileno marcado con ^{13}C aislado y caracterizado también por GC-MS y RMN después de la desactivación del catalizador activado

Fig. 9



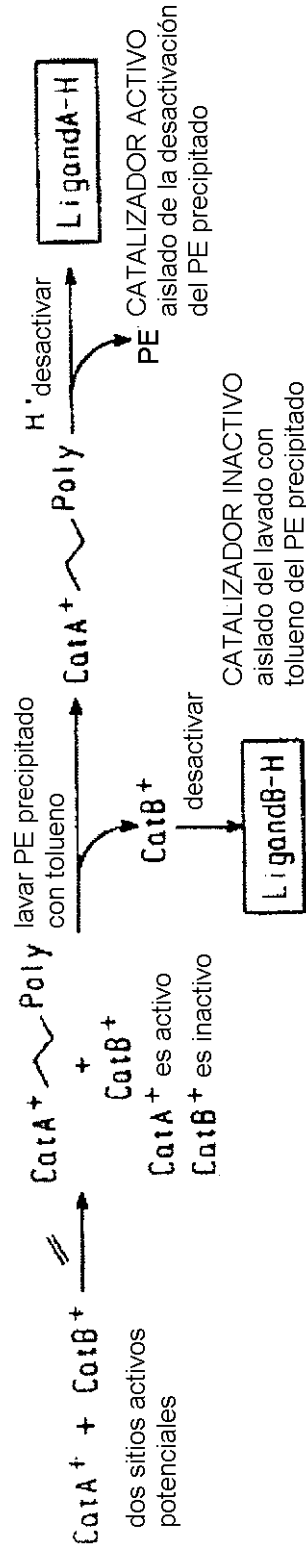
¡En la polimerización definitivamente ocurre la inserción de monómero en Hf-arilo!

Fig. 10

Desactivar cadenas vivas para identificar la especie de catalizador activo

Usar bajas velocidades de terminación para intentar identificar la especie activa

- Puede ser posible identificar el verdadero catalizador desactivando la cadena polimérica "viva"
 - 1) Activar el catalizador y añadir monómero de etileno
 - La especie activa hace polímero, la especie inactiva es un espectador inocente
 - 2) Precipita $CatA^+$ -PE cristalino "vivo"
 - 3) Lavar $CatA^+$ -PE precipitado con tolueno para retirar $CatB^+$, desactivar para aislar el resto LigandoB-H de la especie INACTIVA
 - 4) Desactivar el polímero y aislar el resto LigandoA-H de la especie ACTIVA



Este enfoque puede revelar la naturaleza de la verdadera especie activa

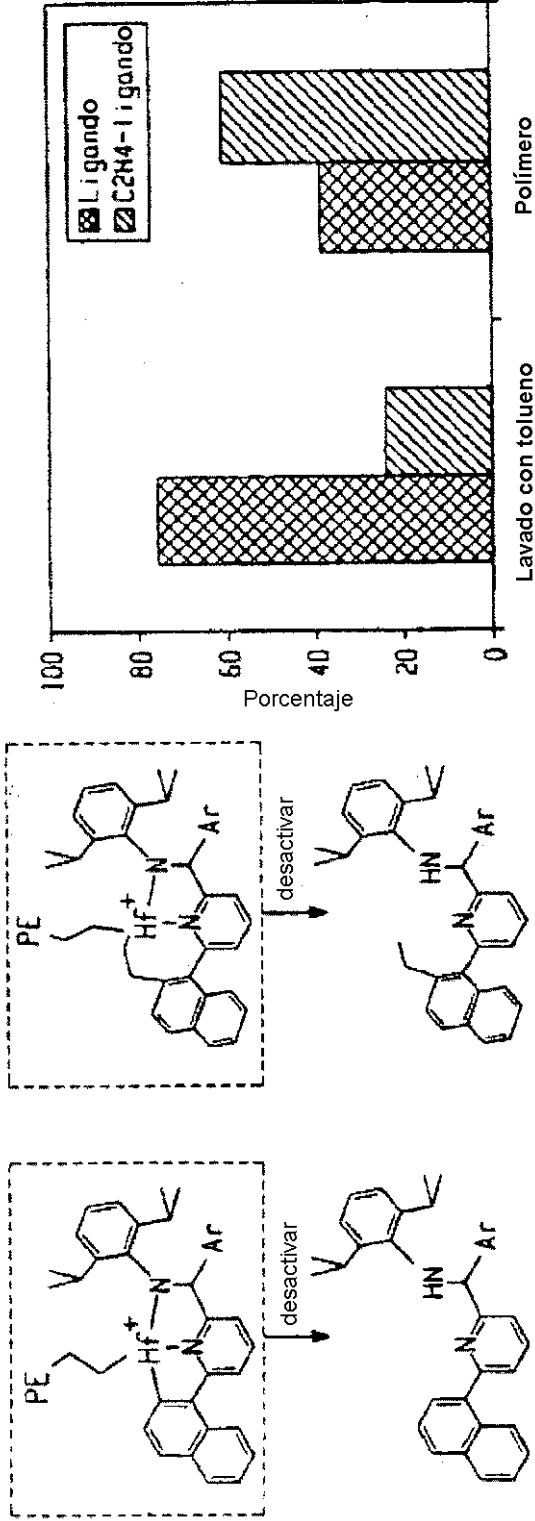
Fig. 11

El estudio de la desactivación por precipitación

da a entender que la especie insertada es activa

Más ligando insertado con monómero en la desactivación de polímero "vivo"

- El 75% de la especie de ligando en el lavado con tolueno de PE es sin insertar
- El 60% de la especie de ligando de la desactivación del polímero precipitado es insertada



ligando con C₂H₄ insertado
caracterizado por RMN, CG-MS

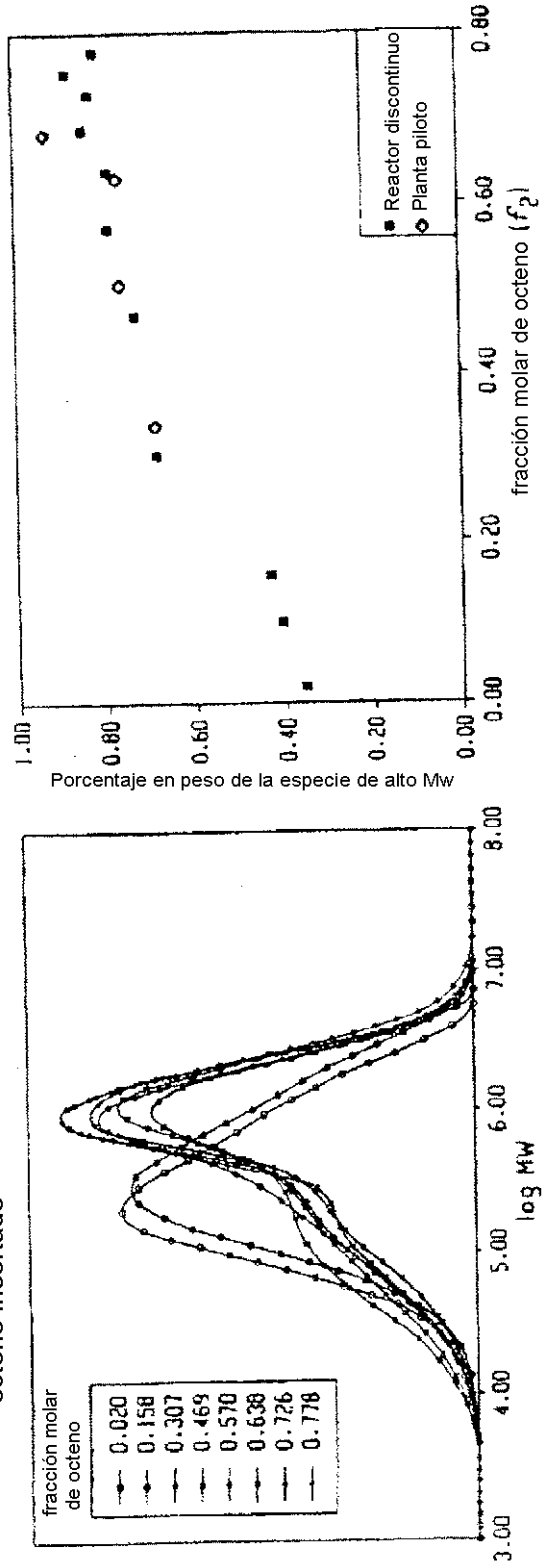
Consistente con la especie insertada con monómero como el catalizador activo

Fig. 12

Copolímeros de etileno/octeno Bimodalidad dependiente de f_2

La composición cambia con la fracción molar de comonomero en el reactor (f_2)

- Correlación fuerte entre f_2 y la bimodalidad del polímero
- Posiblemente observar la mezcla de copolímeros de etileno de alto y bajo MW y especie con octeno insertado



La correlación de la distribución de sitios activos aparentes a la composición del reactor es indicativa del mecanismo de inserción del arilo

Fig. 13

Sumario y conclusiones de la química de piridilamina

Los catalizadores de piridilamina NO SON de un solo sitio en copolimerizaciones

- Los copolímeros de etileno/octeno tienen distribuciones de peso molecular bimodales
- La química de activación se complicó con los cocatalizadores prácticos, pero no explica el comportamiento multi-sitio observado

Nuevos sitios activos propuestos de una sola inserción en el enlace Hf-arilo

- Mecanismo apoyado por los cálculos de DFT
- Hasta 10 posibles sitios activos en la copolimerización de etileno/ α -olefina

La evidencia sugiere que las especies con arilo insertado son los catalizadores activos

- Inserción de ^{13}C -etileno observada vía RMN de baja temperatura
- Ligando con 4MPI unido aislado y caracterizado por rayos X
- La desactivación de PE "vivo" muestra más especies con monómero insertado en el polímero
- La bimodalidad del polímero se correlaciona fuertemente con la composición de monómero en el reactor

Fig. 14

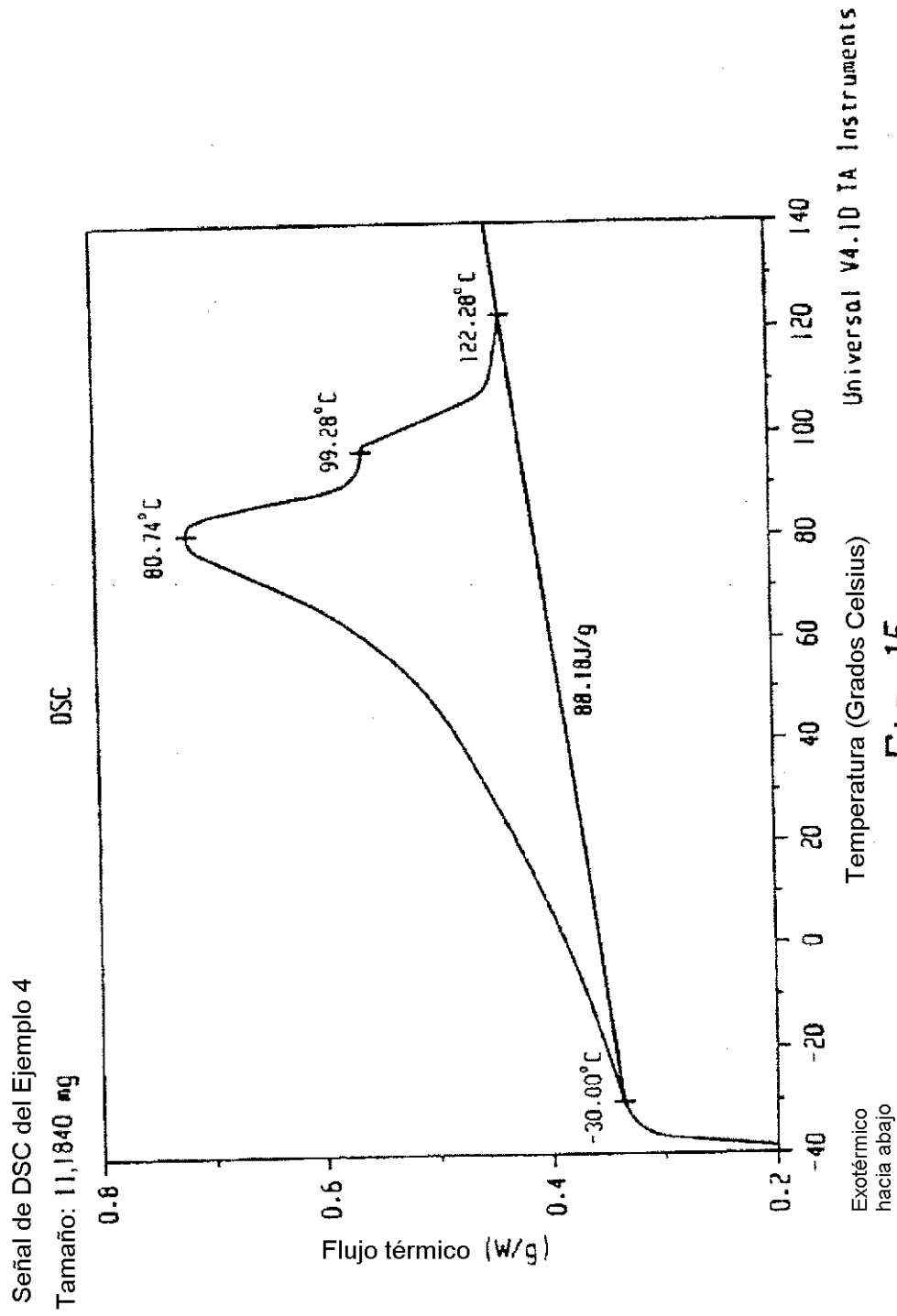


Fig. 15

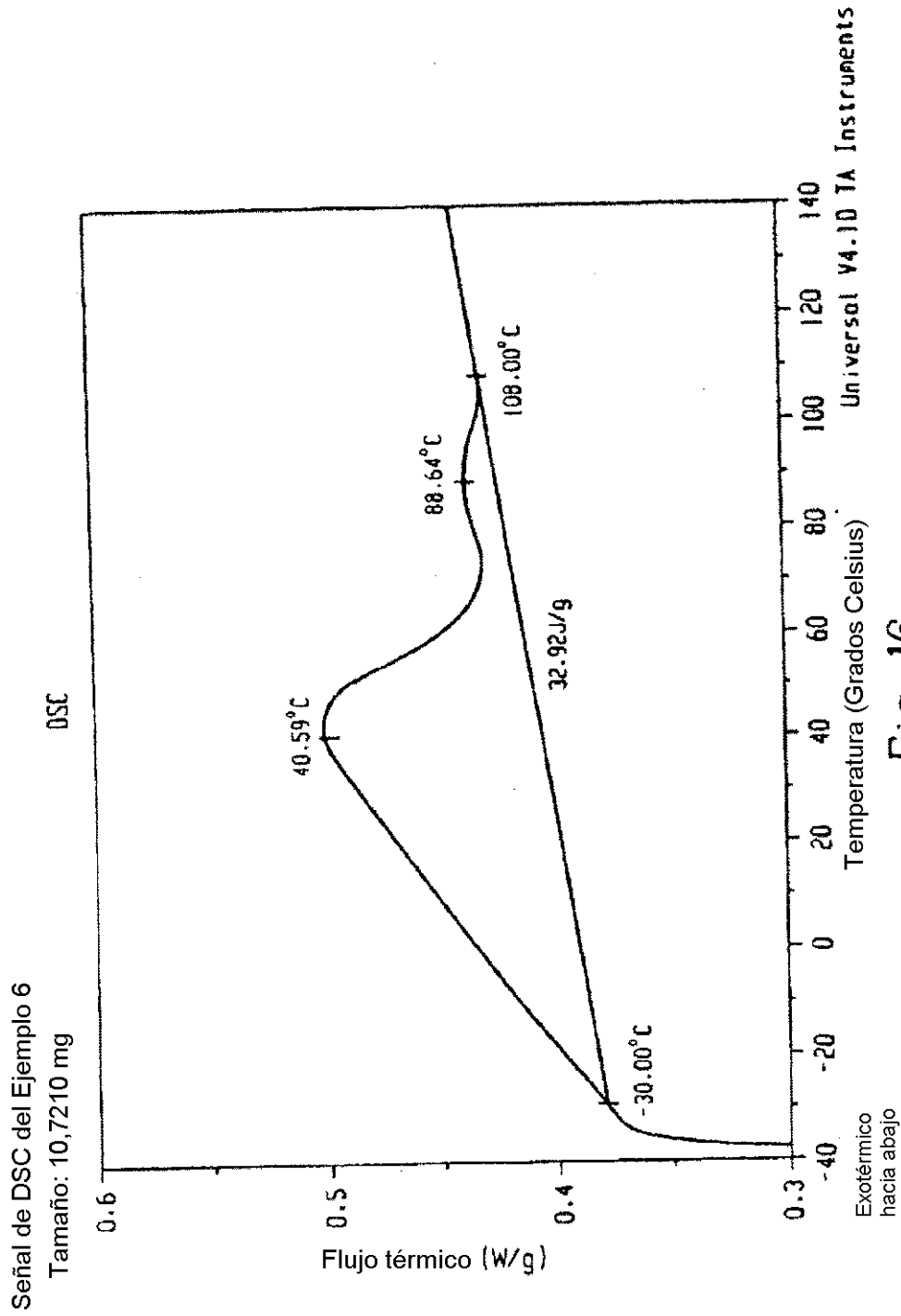


Fig. 16

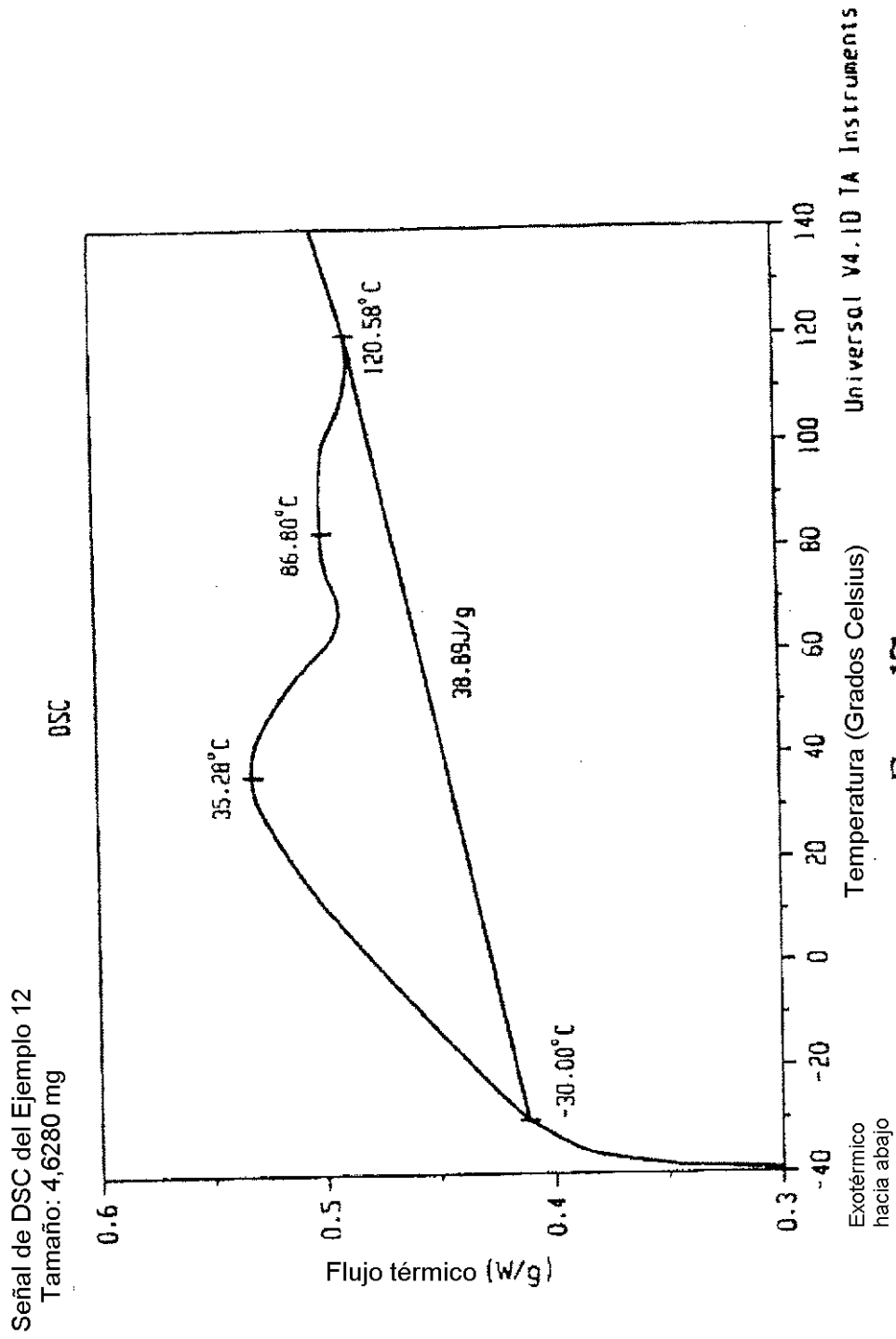


Fig. 17

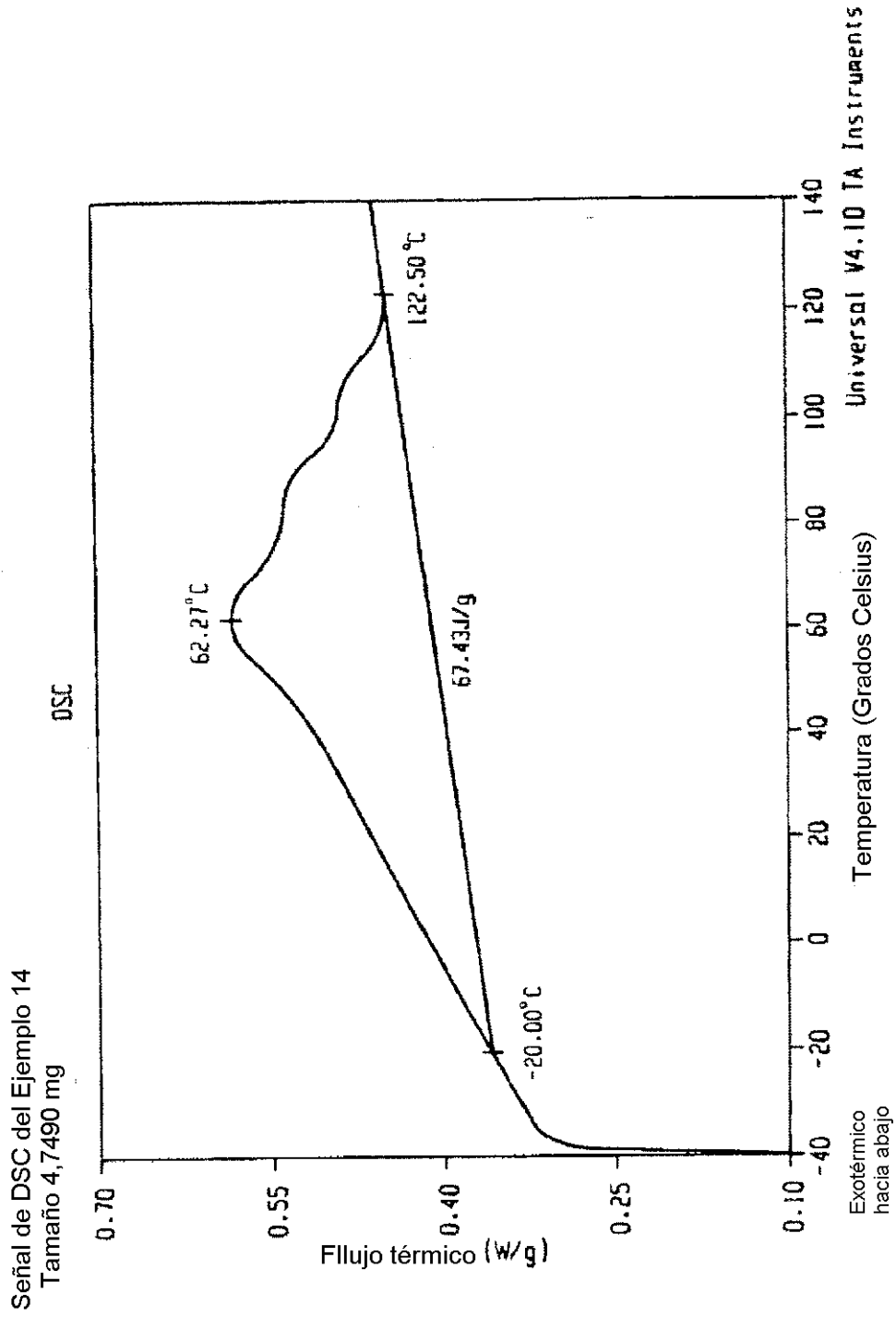


Fig. 18

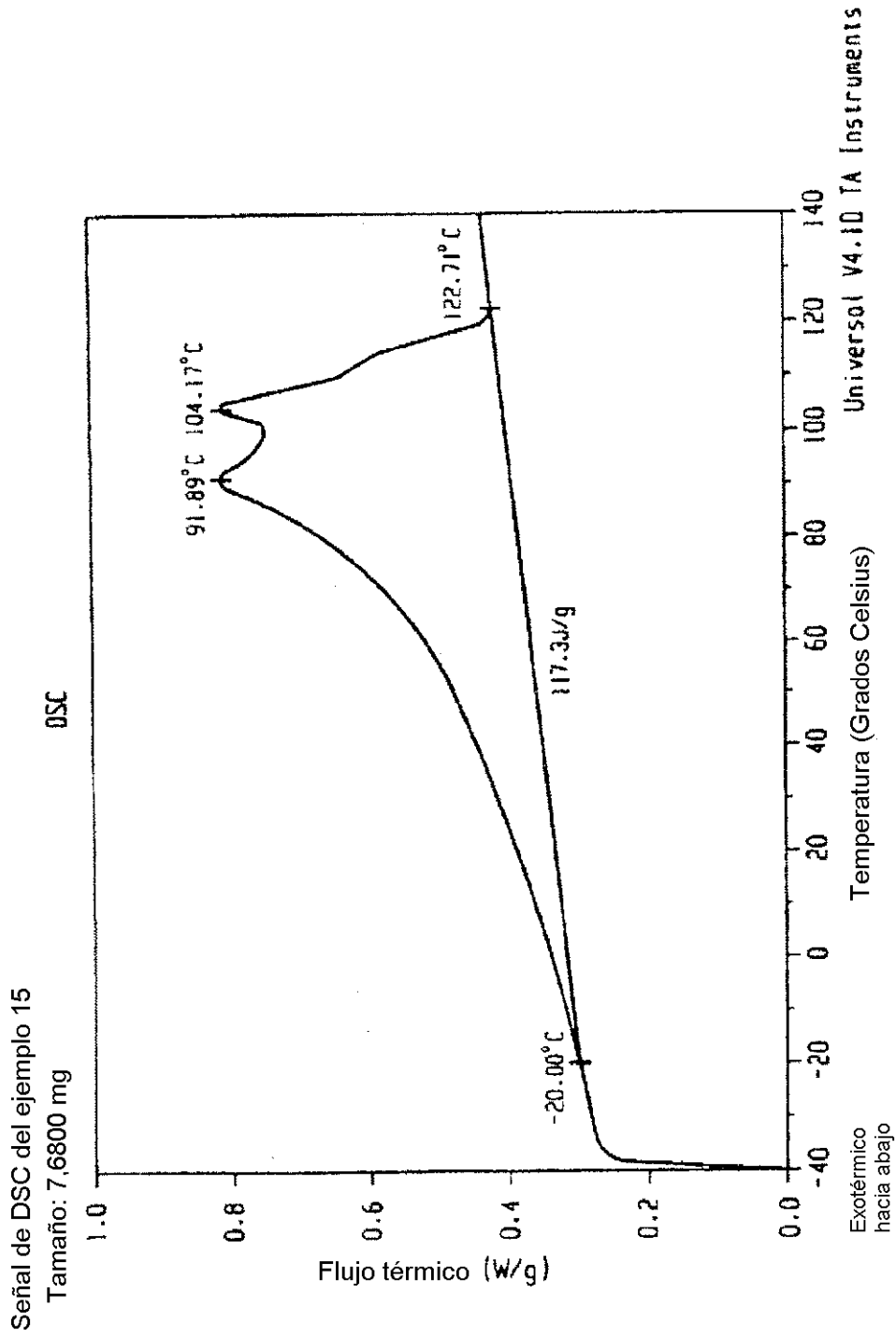


Fig. 19

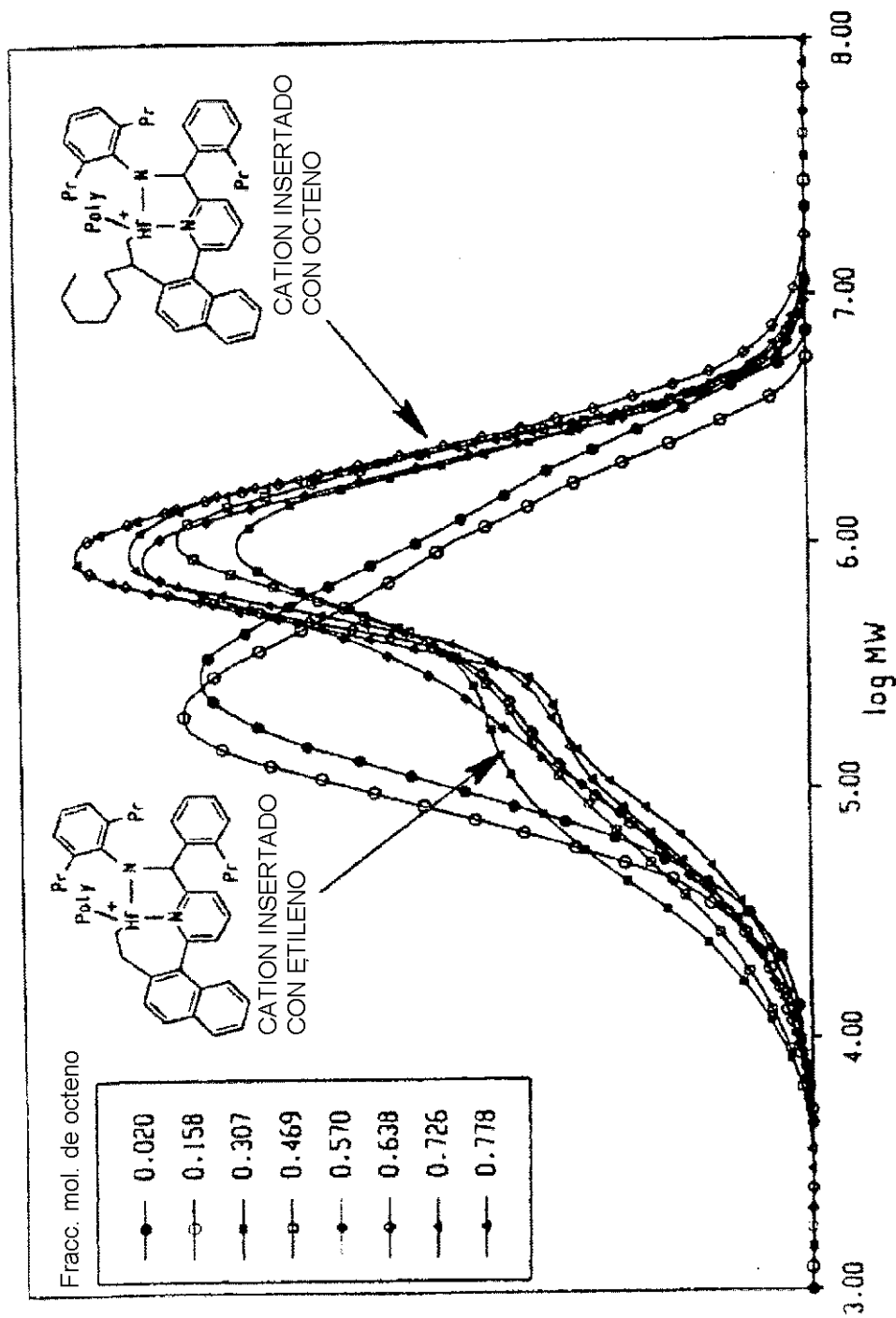


Fig. 20

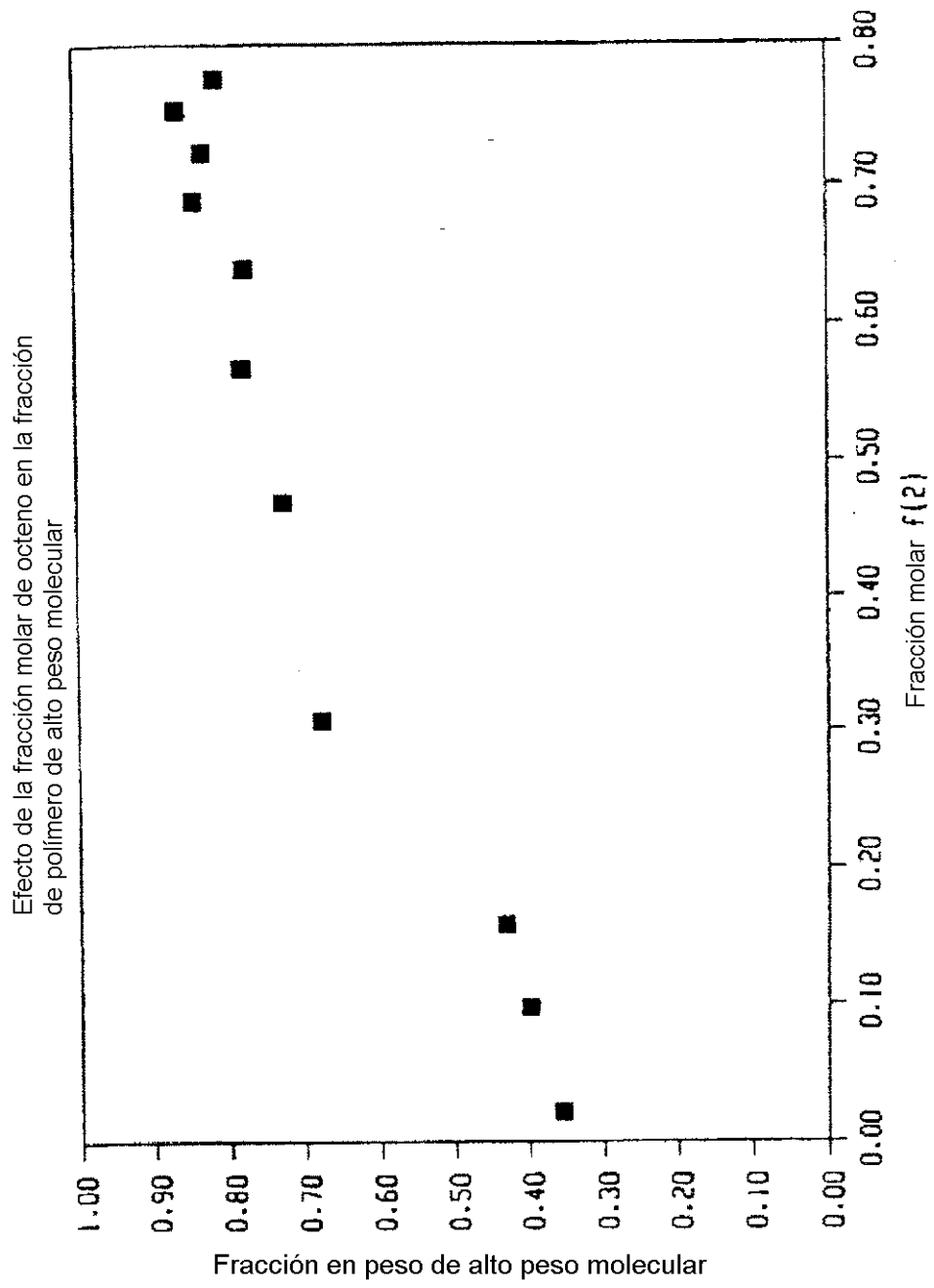


Fig. 21

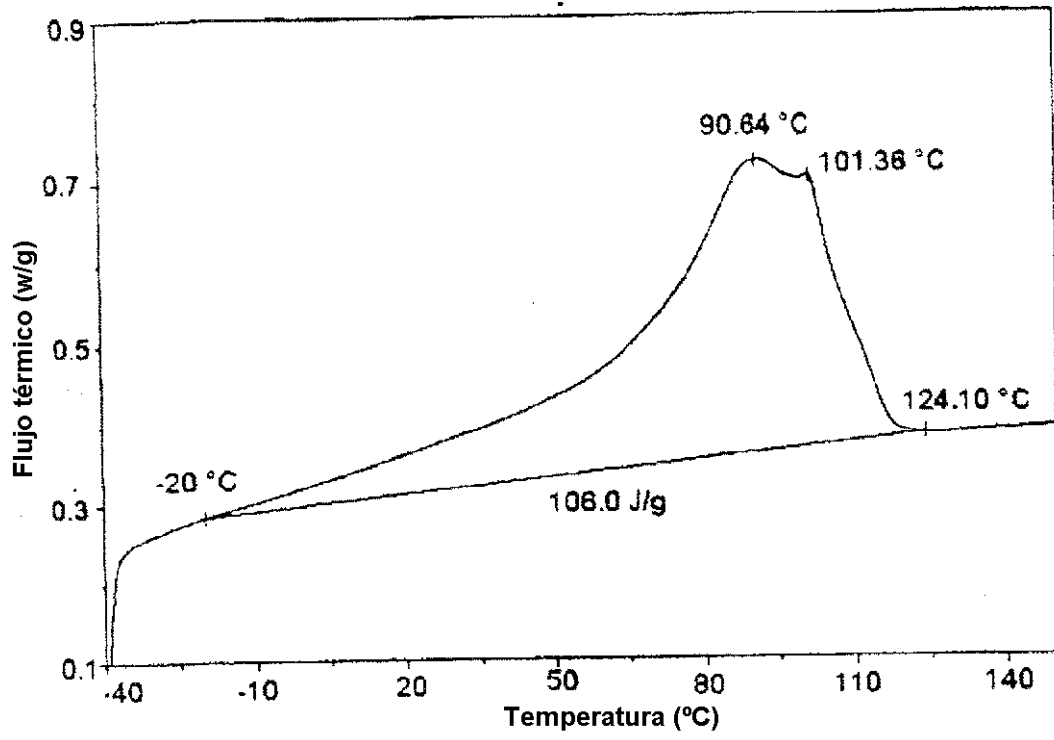


Fig. 22

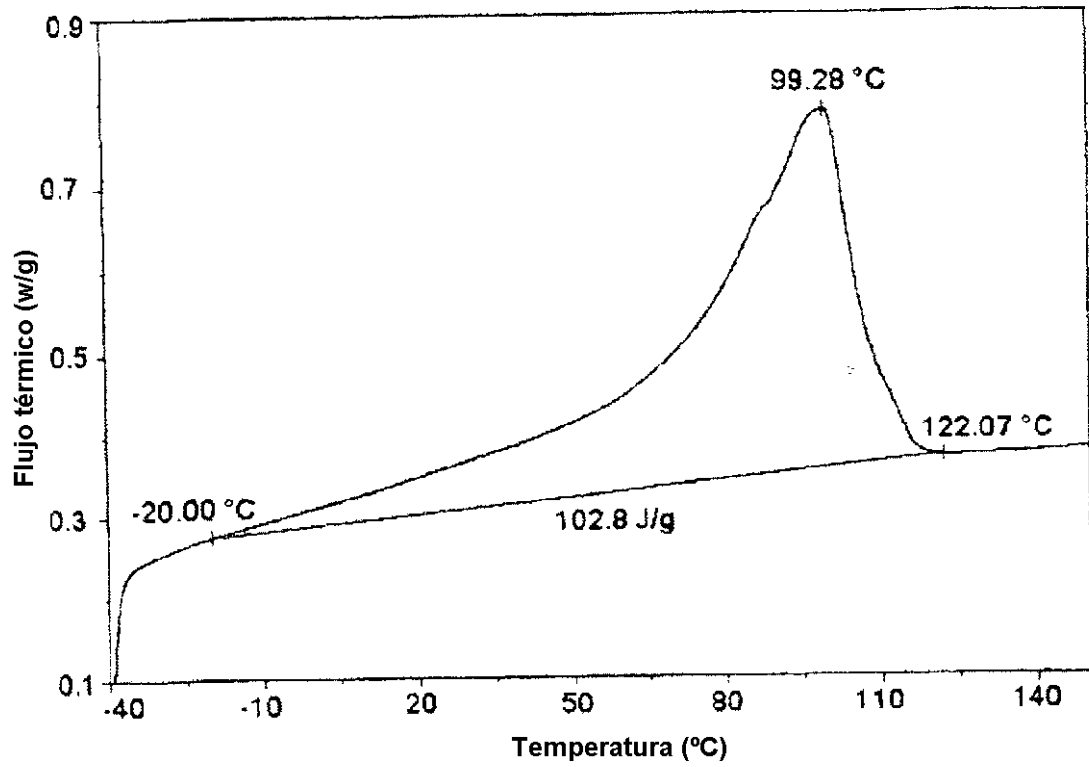


Fig. 23

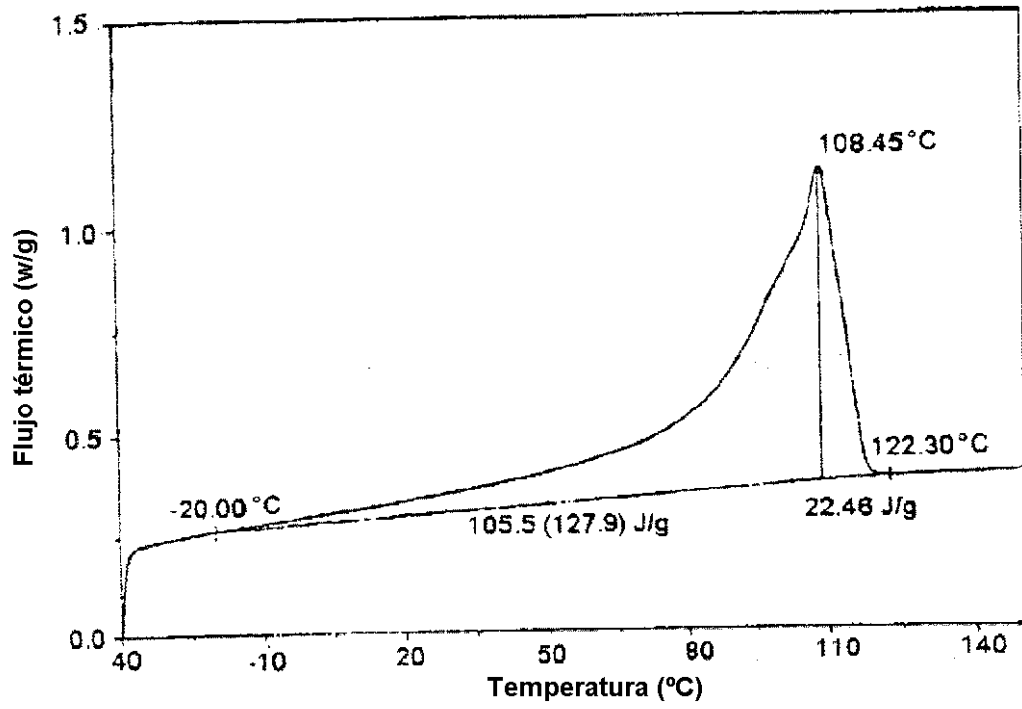


Fig. 24

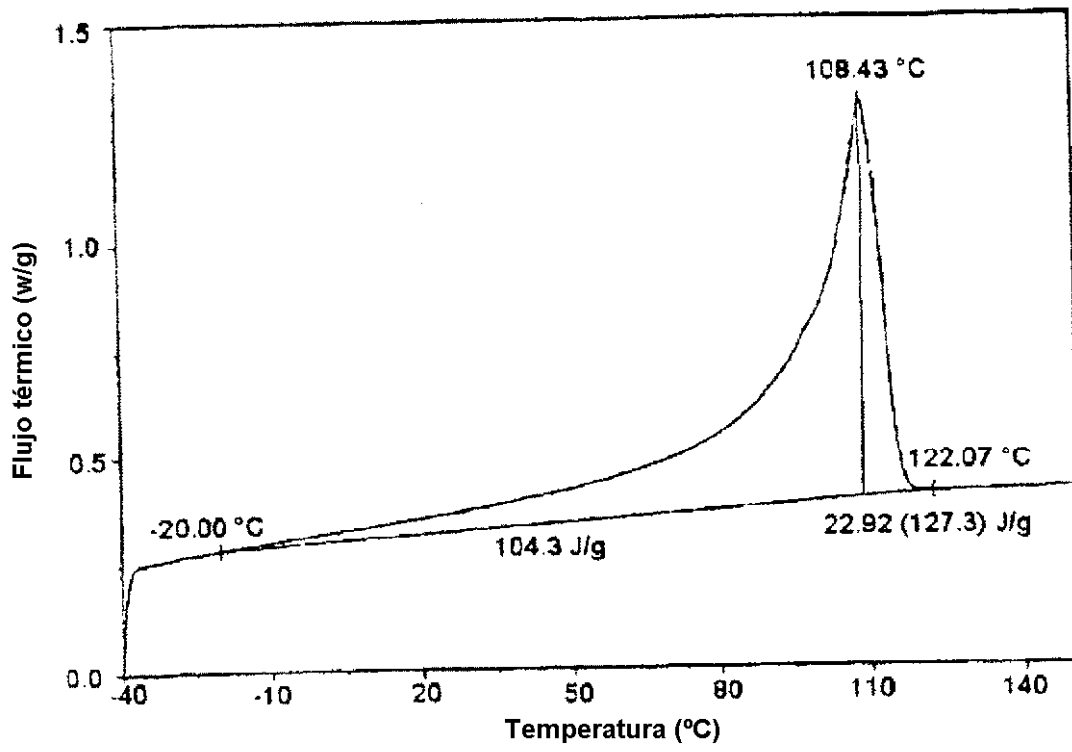


Fig. 25

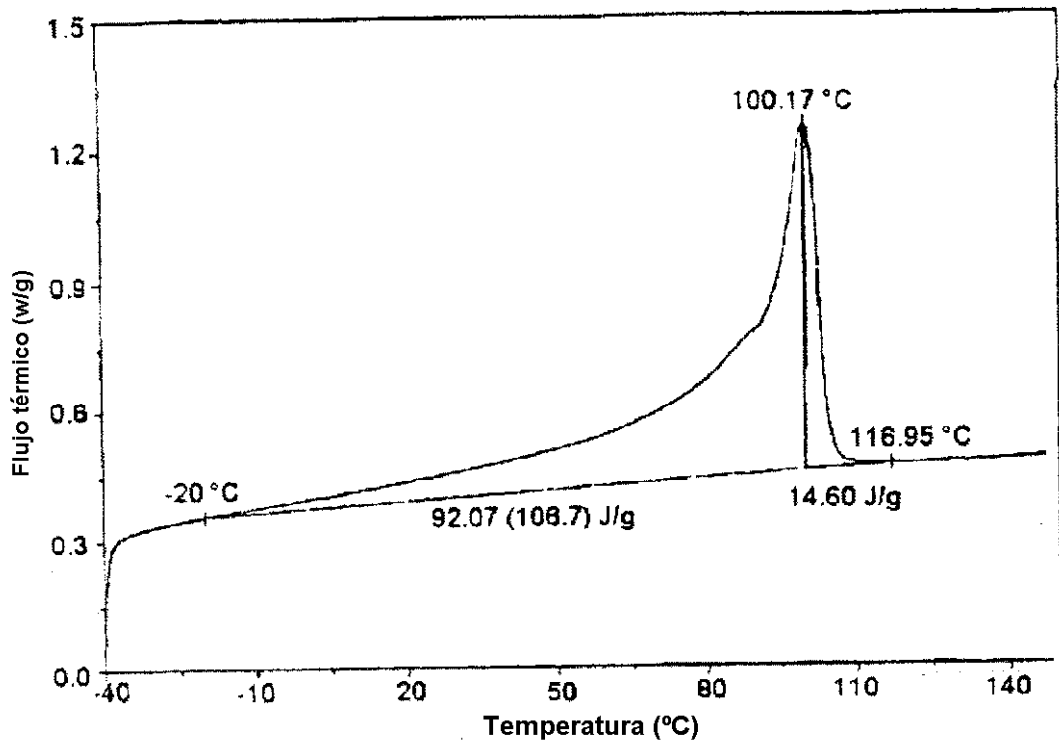


Fig. 26

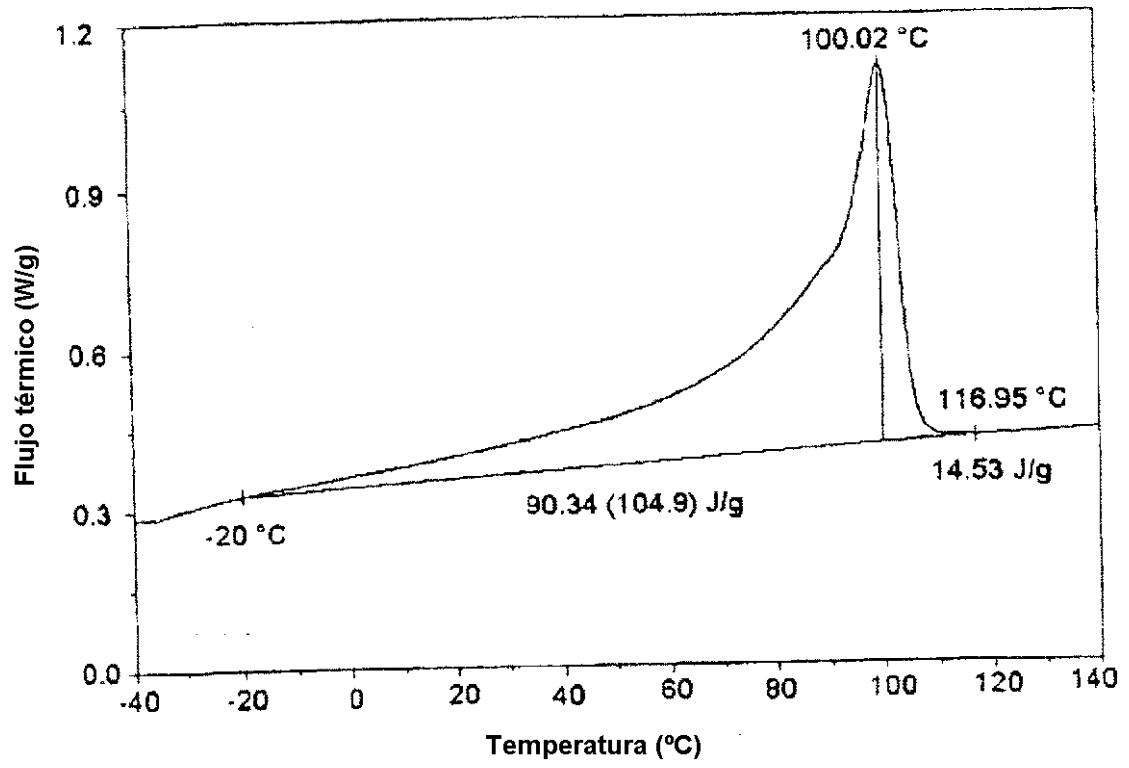


Fig. 27

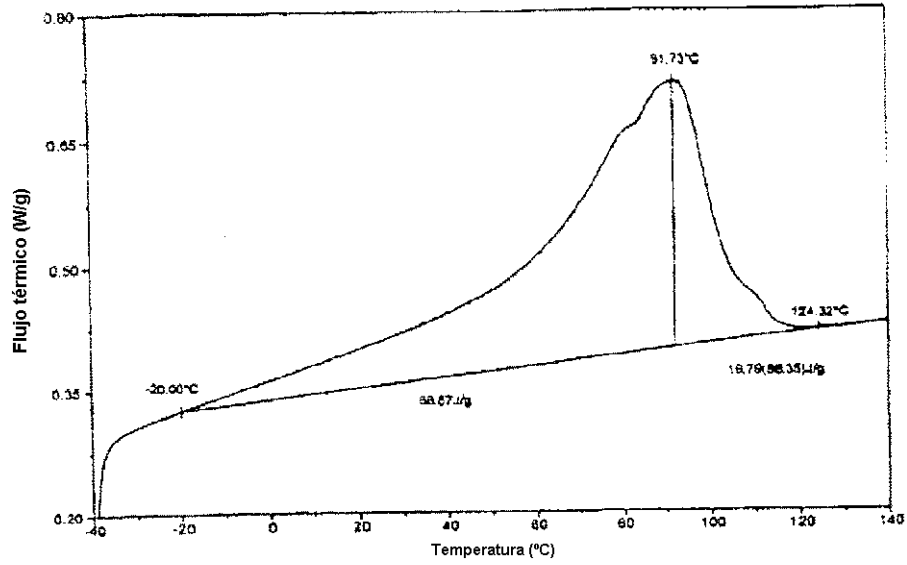


Fig. 28

◆ Polímero de la invención sin DEZ □ Polímero de la invención con DEZ ▲ Copolímero de etileno al azar

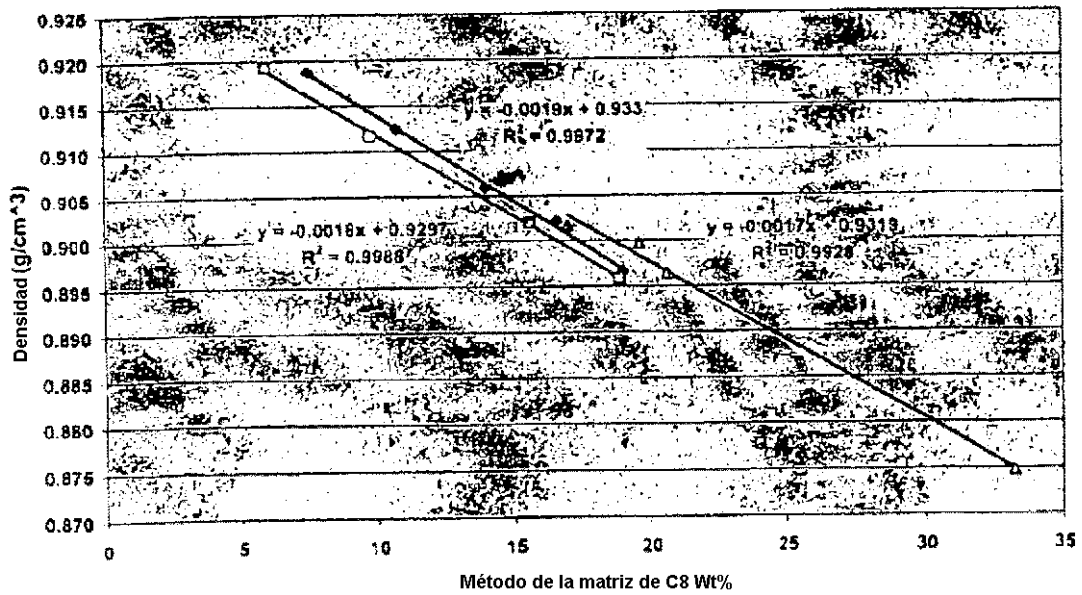


Fig. 29

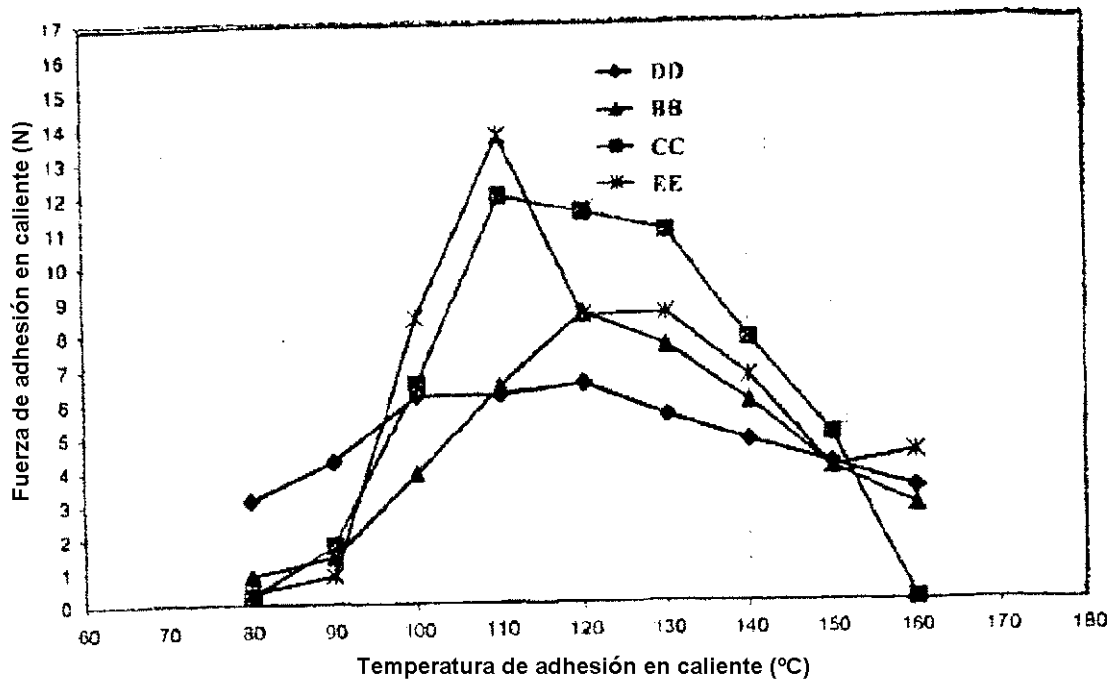


Fig. 30

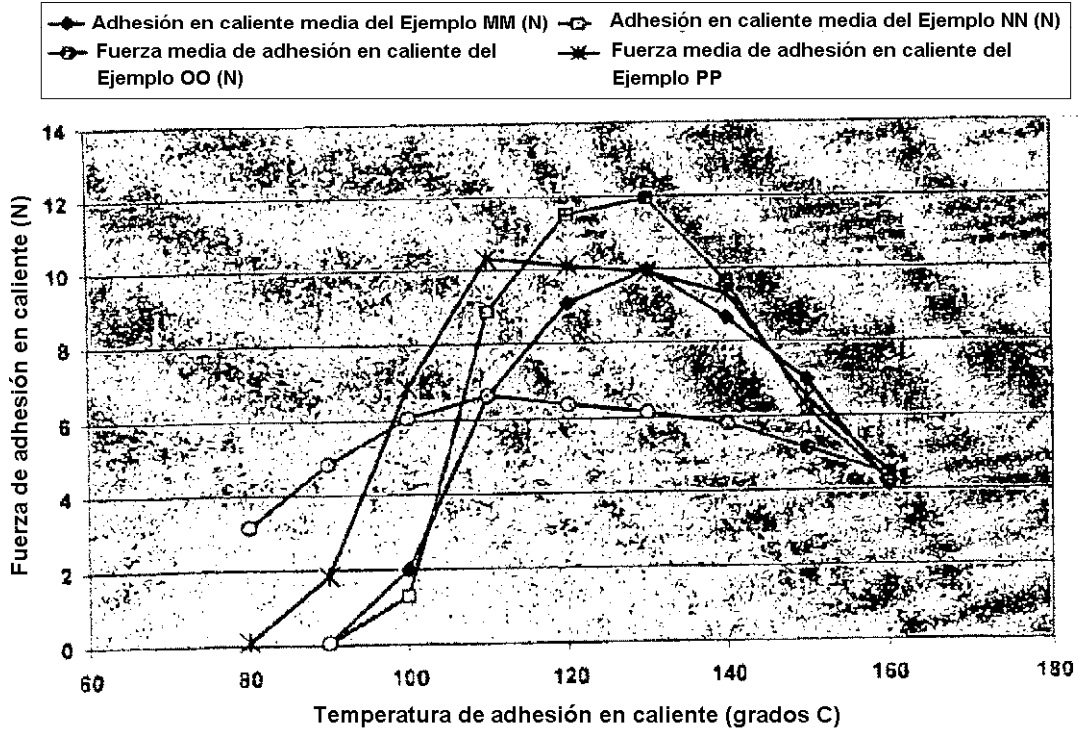


Fig. 31

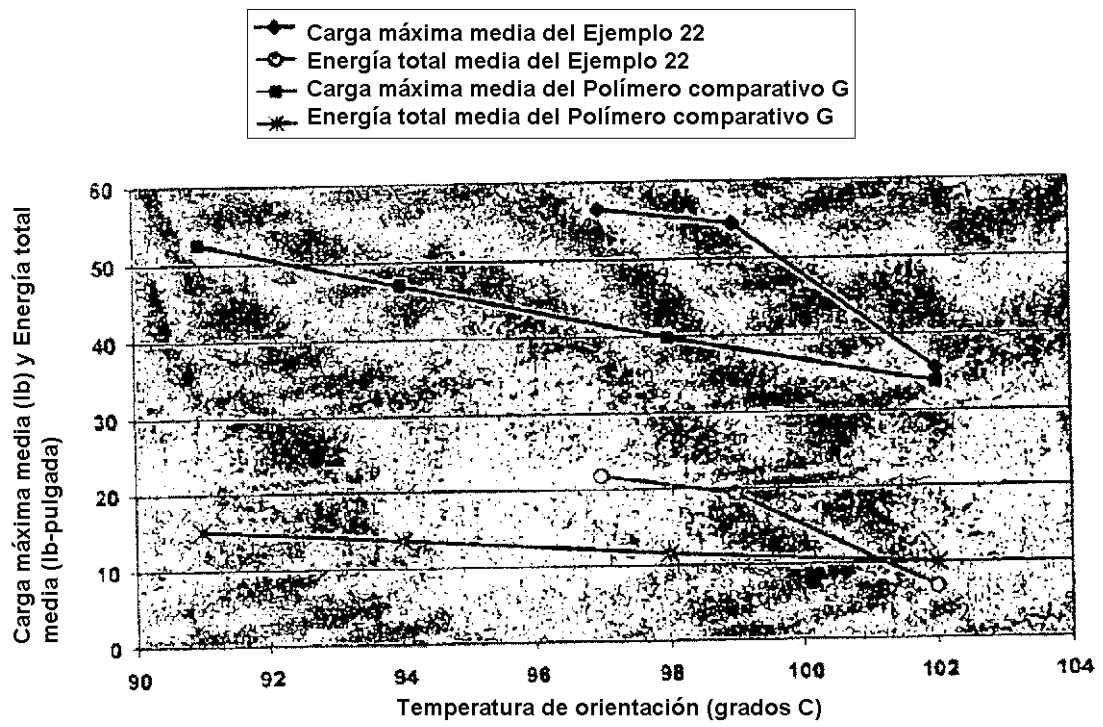


Fig. 32