

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 446 379**

51 Int. Cl.:

C08L 23/08 (2006.01)

C08L 23/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.10.2011 E 11779929 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.11.2013 EP 2491081**

54 Título: **Una composición sellante, método para producir la misma**

30 Prioridad:

02.11.2010 US 409389 P

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

07.03.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DEMIRORS, MEHMET;
CONG, RONGJUAN;
SERRAT, CRISTINA;
SAINI, GAGAN y
RUTKOWSKA, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 446 379 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).

DESCRIPCION

Una composición sellante, método para producir la misma

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a una composición sellante, método para producirla, artículos fabricados a partir de ella, y método para formar tales artículos.

Antecedentes de la invención

Se conoce en general el uso de composiciones de poli(etileno) en aplicaciones de sellado. Cualquier método convencional tal como un proceso en fase gaseosa, proceso en suspensión, proceso en disolución o proceso de alta presión, se puede utilizar para producir tales composiciones de poli(etileno).

10 Se han utilizado diversas técnicas de polimerización usando diferentes sistemas catalíticos para producir tales composiciones de poli(etileno) adecuadas para aplicaciones de sellado.

15 A pesar de los esfuerzos de investigación en el desarrollo de composiciones sellantes, todavía hay necesidad de una composición sellante que tenga unas temperaturas inferiores de termosellado y de iniciación de sellabilidad en caliente mientras proporciona mayor sellabilidad en caliente y resistencia de sellado en caliente. Además, hay una necesidad de un método para producir tal composición sellante que tenga unas temperaturas inferiores de termosellado y de iniciación de sellabilidad en caliente mientras proporciona mayor sellabilidad en caliente y resistencia de sellado en caliente.

Sumario de la invención

20 La presente invención es una composición sellante, método para producirla, artículos fabricados a partir de ella, y método para formar tales artículos.

25 La composición sellante según la presente invención comprende: (a) de 70 a 99,5 por ciento en peso de una composición de interpolímero de etileno/ α -olefina, basado en el peso total de la composición sellante, en donde dicha composición de interpolímero de etileno/ α -olefina comprende un interpolímero de etileno/ α -olefina, y en donde el interpolímero de etileno/ α -olefina tiene una Constante de Distribución de Comonomero (CDC) en el intervalo de 15 a 250, y una densidad en el intervalo de 0,875 a 0,963 g/cm³, un índice de fluidez (I_2) en un intervalo de 0,2 a 20 g/10 minutos, y frecuencia de ramificación de cadena larga en el intervalo de 0,02 a 3 ramificaciones de cadena larga (LCB) por 1000C; (b) de 0,5 a 30 por ciento en peso de una composición de interpolímero de propileno/ α -olefina, en donde dicha composición de interpolímero de propileno/ α -olefina comprende un copolímero de propileno/ α -olefina, en donde dicho copolímero de propileno/ α -olefina tiene una cristalinidad en el intervalo de 1 por ciento en peso a 30 por ciento en peso, un calor de fusión en el intervalo de 2 Julios/gramo a 50 Julios/gramo, y un punto de fusión por DSC (calorimetría diferencial de barrido) en el intervalo de 25°C a 110°C.

35 En una realización alternativa, la presente invención proporciona además un método para producir una composición sellante que comprende las etapas de (1) seleccionar una composición de interpolímero de etileno/ α -olefina, basada en el peso total de la composición sellante, en donde dicha composición de interpolímero de etileno/ α -olefina comprende un interpolímero de etileno/ α -olefina, y en donde el interpolímero de etileno/ α -olefina tiene una Constante de Distribución de Comonomero (CDC) en el intervalo de 15 a 250, y una densidad en el intervalo de 0,875 a 0,963 g/cm³, un índice de fluidez (I_2) en un intervalo de 0,2 a 20 g/10 minutos, y frecuencia de ramificación de cadena larga en el intervalo de 0,02 a 3 ramificaciones de cadena larga (LCB) por 1000C; (2) seleccionar una composición de interpolímero de propileno/ α -olefina, en donde dicha composición de interpolímero de propileno/ α -olefina comprende un copolímero de propileno/ α -olefina, y en donde dicho copolímero de propileno/ α -olefina tiene una cristalinidad en el intervalo de 1 por ciento en peso a 30 por ciento en peso, un calor de fusión en el intervalo de 2 Julios/gramo a 50 Julios/gramo, y un punto de fusión por DSC en el intervalo de 25°C a 110°C; (3) mezclar dicha composición de interpolímero de etileno/ α -olefina y dicha composición de interpolímero de propileno/ α -olefina; (4) formar de este modo una composición sellante que comprende de 70 a 99,5 por ciento en peso de dicha composición de interpolímero de etileno/ α -olefina y de 0,5 a 30 por ciento en peso de dicha composición de interpolímero de propileno/ α -olefina.

45 En otra realización alternativa, la presente invención proporciona además una capa sellante que comprende una composición sellante que comprende: (a) de 70 a 99,5 por ciento en peso de una composición de interpolímero de etileno/ α -olefina, basado en el peso total de la composición sellante, en donde dicha composición de interpolímero de etileno/ α -olefina comprende un interpolímero de etileno/ α -olefina, en donde el interpolímero de etileno/ α -olefina tiene una Constante de Distribución de Comonomero (CDC) en el intervalo de 15 a 250, y una densidad en el intervalo de 0,875 a 0,963 g/cm³, un índice de fluidez (I_2) en un intervalo de 0,2 a 20 g/10 minutos, y frecuencia de ramificación de cadena larga en el intervalo de 0,02 a 3 ramificaciones de cadena larga (LCB) por 1000C; y (b) de 0,5 a 30 por ciento en peso de una composición de interpolímero de propileno/ α -olefina, en donde dicha

composición de interpolímero de propileno/ α -olefina comprende un copolímero de propileno/ α -olefina, en donde dicho copolímero de propileno/ α -olefina tiene una cristalinidad en el intervalo de 1 por ciento en peso a 30 por ciento en peso, un calor de fusión en el intervalo de 2 Julios/gramo a 50 Julios/gramo, y un punto de fusión por DSC en el intervalo de 25°C a 110°C.

- 5 En otra realización alternativa, la presente invención proporciona además un artículo que comprende: (1) al menos una capa sellante que comprende una composición sellante que comprende; (a) de 70 a 99,5 por ciento en peso de una composición de interpolímero de etileno/ α -olefina, basado en el peso total de la composición sellante, en donde dicha composición de interpolímero de etileno/ α -olefina comprende un interpolímero de etileno/ α -olefina, en donde el interpolímero de etileno/ α -olefina tiene una Constante de Distribución de Comonomero (CDC) en el intervalo de 15 a 250, y una densidad en el intervalo de 0,875 a 0,963 g/cm³, un índice de fluidez (I_2) en un intervalo de 0,2 a 20 g/10 minutos, y frecuencia de ramificación de cadena larga en el intervalo de 0,02 a 3 ramificaciones de cadena larga (LBC) por 1000C; y (b) de 0,5 a 30 por ciento en peso de una composición de interpolímero de propileno/ α -olefina, en donde dicha composición de interpolímero de propileno/ α -olefina comprende un copolímero de propileno/ α -olefina, y en donde dicho copolímero de propileno/ α -olefina tiene una cristalinidad en el intervalo de 1 por ciento en peso a 30 por ciento en peso, un calor de fusión en el intervalo de 2 Julios/gramo a 50 Julios/gramo, y un punto de fusión por DSC en el intervalo de 25°C a 110°C; y (2) al menos una capa de sustrato.

- En otra realización alternativa, la presente invención proporciona además un método para formar un artículo que comprende las etapas de: (1) seleccionar una composición sellante que comprende: (a) de 70 a 99,5 por ciento en peso de una composición de interpolímero de etileno/ α -olefina, basado en el peso total de la composición sellante, en donde dicha composición de interpolímero de etileno/ α -olefina comprende un interpolímero de etileno/ α -olefina, en donde el interpolímero de etileno/ α -olefina tiene una Constante de Distribución de Comonomero en el intervalo de 15 a 250, y una densidad en el intervalo de 0,875 a 0,963 g/cm³, un índice de fluidez (I_2) en un intervalo de 0,2 a 20 g/10 minutos, y frecuencia de ramificación de cadena larga en el intervalo de 0,02 a 3 ramificaciones (LCB) por 1000C; y (b) de 0,5 a 30 por ciento en peso de una composición de interpolímero de propileno/ α -olefina, en donde dicha composición de interpolímero de propileno/ α -olefina comprende un copolímero de propileno/ α -olefina, y en donde dicho copolímero de propileno/ α -olefina tiene una cristalinidad en el intervalo de 1 por ciento en peso a 30 por ciento en peso, un calor de fusión en el intervalo de 2 Julios/gramo a 50 Julios/gramo, y un punto de fusión por DSC en el intervalo de 25°C a 110°C; (2) seleccionar al menos una capa de sustrato; (3) aplicar dicha composición sellante a al menos una superficie de al menos una susodicha capa de sustrato; (4) formar de este modo al menos una capa sellante asociada a al menos una superficie de al menos una susodicha capa de sustrato.

- En una realización alternativa, la presente invención proporciona una composición sellante, método para producirla, una capa sellante, artículos fabricados a partir de ella, y método para fabricar tales artículos, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones precedentes, excepto que la composición sellante tiene una resistencia de termosellado, medida en Newtons en una estructura de película de tres capas, igual o mayor que $[(0,7053(T)) - (47,521)] \times 4,448$, en donde T es la temperatura de termosellado en el intervalo de 68 a 74°C, en donde la resistencia de termosellado se mide mediante un instrumento de termosellado W Kopp a una temperatura en el intervalo de 68°C a 74°C.

- En una realización alternativa, la presente invención proporciona una composición sellante, método para producirla, una capa sellante, artículos fabricados a partir de ella, y método para fabricar tales artículos, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones precedentes, excepto que la composición sellante tiene una resistencia de termosellado, medida en Newtons en una estructura de película de tres capas, igual o mayor que $[(0,6322(T)) - (41,0429)] \times 4,448$, en donde T es la temperatura de termosellado en el intervalo de 65 a 72°C, en donde la resistencia de termosellado se mide mediante un instrumento de termosellado W Kopp a una temperatura en el intervalo de 65°C a 72°C.

- En una realización alternativa, la presente invención proporciona una composición sellante, método para producirla, una capa sellante, artículos fabricados a partir de ella, y método para fabricar tales artículos, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones precedentes, excepto que la composición sellante tiene una resistencia de fuerza de sellabilidad en caliente (N), en una estructura de película de tres capas, igual o mayor que $[(-4,1540)(10^{-6})(T^4)) + ((1,2797)(10^{-3})(T^3)) - ((1,4144)(10^{-1})(T^2)) + ((6,7463)(T)) - 117,390]$, en donde T es la temperatura de la prueba de sellabilidad en caliente en °C en el intervalo de 50 a 105°C, en donde la sellabilidad en caliente se mide mediante un instrumento de sellabilidad en caliente Enepay a una temperatura en el intervalo de 50°C a 105°C.

- En una realización alternativa, la presente invención proporciona una composición sellante, método para producirla, una capa sellante, artículos fabricados a partir de ella, y método para fabricar tales artículos, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones precedentes, excepto que el interpolímero de etileno/ α -olefina comprende menos de 120 unidades de insaturación total/1.000.000C.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona una composición sellante, método para producirla, una capa sellante, artículos fabricados a partir de ella, y método para fabricar tales artículos, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones precedentes, excepto que el interpolímero de etileno/ α -olefina tiene una relación de

viscosidad a cizalladura cero (ZSVR) en el intervalo de mayor que 2,1; por ejemplo, mayor que 2,3, o alternativamente, mayor que 2,5; o alternativamente, de 2,5 a 7,0.

5 En una realización alternativa, la presente invención proporciona una composición sellante, método para producirla, una capa sellante, artículos fabricados a partir de ella, y método para fabricar tales artículos, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones precedentes, excepto que el interpolímero de etileno/ α -olefina tiene insaturación trisustituida en el intervalo de menos de 20 unidades/1.000.000C.

10 En una realización alternativa, la presente invención proporciona una composición sellante, método para producirla, una capa sellante, artículos fabricados a partir de ella, y método para fabricar tales artículos, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones precedentes, excepto que el interpolímero de etileno/ α -olefina tiene insaturación vinilénica en el intervalo de menos de 20 unidades/1.000.000C.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona una composición sellante, método para producirla, una capa sellante, artículos fabricados a partir de ella, y método para producir tales artículos, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones precedentes, excepto que el interpolímero de etileno/ α -olefina tiene una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) en el intervalo de 2,0 a 5,0.

15 En una realización alternativa, la presente invención proporciona una composición sellante, método para producirla, una capa sellante, artículos fabricados a partir de ella, y método para producir tales artículos, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones precedentes, excepto que el interpolímero de etileno/ α -olefina tiene una relación de índices de fluidez (I_{10}/I_2) en el intervalo de 5 a 15.

20 En una realización alternativa, la presente invención proporciona una composición sellante, método para producirla, una capa sellante, artículos fabricados a partir de ella, y método para producir tales artículos, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones precedentes, excepto que el interpolímero de etileno/ α -olefina tiene una cristalinidad en el intervalo de menos de 80 por ciento; por ejemplo, menos de 75 por ciento, o alternativamente, menos de 65 por ciento, o alternativamente, menos de 55 por ciento, medida por medio de DSC.

Breve descripción de los dibujos

25 Con el fin de ilustrar la invención, se muestra en los dibujos una forma que es a modo de ejemplo; entendiéndose, sin embargo, que esta invención no está limitada a las disposiciones y medios precisos mostrados.

Las Fig. 1-20 ilustran las fórmulas 1-20, respectivamente;

La Fig. 21 es un gráfico que ilustra los límites de integración para insaturación, en donde la línea discontinua significa que la posición puede ser ligeramente diferente dependiendo de la muestra/catalizador.

30 La Fig. 22 ilustra las secuencias de pulso modificadas para insaturación con espectrómetro Bruker AVANCE de 400 MHz;

La Fig. 23 es un gráfico que ilustra la relación entre la fuerza de sellabilidad en caliente (N) por centímetro de sellado y la temperatura de sellabilidad en caliente ($^{\circ}$ C) de las composiciones de la invención y comparativas; y

35 La Fig. 24 es un gráfico que ilustra la relación entre la resistencia de termosellado (N) por centímetro de sellado y la temperatura de termosellado ($^{\circ}$ C) de las composiciones de la invención y comparativas.

Descripción detallada de la invención

40 La presente invención es una composición sellante, método para producirla, artículos fabricados a partir de ella, y método para formar tales artículos. La composición sellante según la presente invención comprende (a) de 70 a 99,5 por ciento en peso de una composición de interpolímero de etileno/ α -olefina, basado en el peso total de la composición sellante, en donde dicha composición de interpolímero de etileno/ α -olefina comprende un interpolímero de etileno/ α -olefina, en donde el interpolímero de etileno/ α -olefina tiene una Constante de Distribución de Comonomero (CDC) en el intervalo de 15 a 250, y una densidad en el intervalo de 0,875 a 0,963 g/cm³, un índice de fluidez (I_2) en un intervalo de 0,2 a 20 g/10 minutos, y frecuencia de ramificación de cadena larga en el intervalo de 0,02 a 3 ramificaciones de cadena larga (LCB) por 1000C; (b) de 0,5 a 30 por ciento en peso de una composición de interpolímero de propileno/ α -olefina, en donde dicha composición de interpolímero de propileno/ α -olefina comprende un copolímero de propileno/ α -olefina, y en donde dicho copolímero de propileno/ α -olefina tiene una cristalinidad en el intervalo de 1 por ciento en peso a 30 por ciento en peso, un calor de fusión en el intervalo de 2 Julios/gramo a 50 Julios/gramo, y un punto de fusión por DSC en el intervalo de 25 $^{\circ}$ C a 110 $^{\circ}$ C.

50 En una realización, la composición sellante tiene una resistencia de termosellado, medida en Newtons en una estructura de película de tres capas, igual o mayor que $[(0,7053) (T)] - (47,521)] \times 4,448$, en donde T es la temperatura de termosellado en el intervalo de 68 a 74 $^{\circ}$ C, en donde la resistencia de termosellado se mide mediante un instrumento de termosellado W Kopp a una temperatura en el intervalo de 68 $^{\circ}$ C a 74 $^{\circ}$ C.

En una realización alternativa, la composición sellante tiene una resistencia de termosellado, medida en Newtons en una estructura de película de tres capas, igual o mayor que $[(0,6322)(T) - (41,0429)] \times 4,448$, en donde T es la temperatura de termosellado en el intervalo de 65 a 72°C, en donde la resistencia de termosellado se mide mediante un instrumento de termosellado W Kopp a una temperatura en el intervalo de 65°C a 72°C.

- 5 En otra realización alternativa, la composición sellante tiene una resistencia de fuerza de sellabilidad en caliente (N), en una estructura de película de tres capas, igual o mayor que $[((-4,1540)(10^{-6})(T^4) + ((1,2797)(10^{-3})(T^3)) - ((1,4144)(10^{-1})(T^2)) + ((6,7463)(T)) - 117,390]$, en donde T es la temperatura de la prueba de sellabilidad en caliente en °C en el intervalo de 50 a 105°C, en donde la sellabilidad en caliente se mide mediante un instrumento de sellabilidad en caliente Enepay a una temperatura en el intervalo de 50°C a 105°C.
- 10 La composición sellante puede comprender además uno o más aditivos. Tales aditivos incluyen, pero no están limitados a, agentes antiestáticos, potenciadores del color, colorantes, lubricantes, cargas, pigmentos, antioxidantes primarios, antioxidantes secundarios, coadyuvantes de procesamiento, estabilizadores para UV, y sus combinaciones. La composición sellante puede contener cualquier cantidad de tales aditivos. La composición sellante puede aceptar, por ejemplo, de aproximadamente 0 a aproximadamente 20 por ciento en peso combinado de tales aditivos, basado en el peso de la composición sellante y los uno o más aditivos.
- 15

Composición de interpolímero de etileno/ α -olefina

- La composición de interpolímero de etileno/ α -olefina según la presente invención comprende al menos un interpolímero de etileno/ α -olefina. El interpolímero de etileno/ α -olefina según la presente invención tiene una densidad en el intervalo de 0,875 a 0,963 g/cm³. Todos los valores individuales y subintervalos de 0,875 a 0,963 g/cm³ se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, la densidad puede ser de un límite inferior de 0,875, 0,880, 0,885, 0,890, 0,900 g/cm³ a un límite superior de 0,963, 0,960, 0,955, 0,950, 0,925, 0,920, 0,915, 0,910 ó 0,905 g/cm³. Por ejemplo, el interpolímero de etileno/ α -olefina puede tener una densidad en el intervalo de 0,875 a 0,960 g/cm³; o alternativamente, el interpolímero de etileno/ α -olefina puede tener una densidad en el intervalo de 0,905 a 0,963 g/cm³; o alternativamente, el interpolímero de etileno/ α -olefina puede tener una densidad en el intervalo de 0,875 a 0,920 g/cm³; o alternativamente, el interpolímero de etileno/ α -olefina puede tener una densidad en el intervalo de 0,875 a 910 g/cm³; o alternativamente, el interpolímero de etileno/ α -olefina puede tener una densidad en el intervalo de 0,875 a 905 g/cm³; o alternativamente, el interpolímero de etileno/ α -olefina puede tener una densidad en el intervalo de 0,875 a 0,902 g/cm³; o alternativamente, el interpolímero de etileno/ α -olefina puede tener una densidad en el intervalo de 0,875 a 0,900 g/cm³.
- 20
- 25
- 30 El interpolímero de etileno/ α -olefina tiene una Constante de Distribución de Comonomero (CDC) en el intervalo de 15 a 250. En una realización, el interpolímero de etileno/ α -olefina tiene una Constante de Distribución de Comonomero (CDC) en el intervalo de 30 a 250. En otra realización, el interpolímero de etileno/ α -olefina tiene una Constante de Distribución de Comonomero (CDC) en el intervalo de 80 a 150. En otra realización, el interpolímero de etileno/ α -olefina tiene una Constante de Distribución de Comonomero (CDC) en el intervalo de 30 a 50.
- 35 El interpolímero de etileno/ α -olefina tiene una frecuencia de ramificación de cadena larga en el intervalo de 0,02 a 3 ramificaciones de cadena larga (LCB) por 1000C; por ejemplo, 0,05 a 3 ramificaciones de cadena larga (LCB) por 1000C; o alternativamente, 0,5 a 3 ramificaciones de cadena larga (LCB) por 1000C.
- El interpolímero de etileno/ α -olefina tiene una cristalinidad en el intervalo de menos de 80 por ciento; por ejemplo, menos de 75 por ciento, o alternativamente, menos de 65 por ciento, o alternativamente, menos de 55 por ciento, medida mediante DSC.
- 40
- El interpolímero de etileno/ α -olefina según la presente invención tiene una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) (medida según el método GPC convencional) en el intervalo de mayor que 2,0. Todos los valores individuales y subintervalos de mayor que 2 se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, el interpolímero de etileno/ α -olefina puede tener una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) en el intervalo de mayor que 2 y menor que 5; o alternativamente, el interpolímero de etileno/ α -olefina puede tener una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) en el intervalo de mayor que 2 y menor que 4.
- 45
- El interpolímero de etileno/ α -olefina de la invención tiene un peso molecular (M_w) en el intervalo de desde igual o mayor que 50.000 g/mol, por ejemplo en el intervalo de 50.000 a 220.000 g/mol.
- El interpolímero de etileno/ α -olefina según la presente invención tiene un índice de fluidez (I_2) en el intervalo de 0,2 a 20 g/10 minutos. Todos los valores individuales y subintervalos de 0,2 a 20 g/10 minutos se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, el índice de fluidez (I_2) puede ser de un límite inferior de 0,2, 0,5, 0,6, 0,8 ó 0,9 g/10 minutos a un límite superior de 0,9, 1, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0, 3,5, 4,0, 4,5, 5,0, 10, 15, ó 20 g/10 minutos. Por ejemplo, el interpolímero de etileno/ α -olefina puede tener un índice de fluidez (I_2) en el intervalo de 0,5 a 15 g/10 minutos; o alternativamente, el interpolímero de etileno/ α -olefina puede tener un índice de fluidez (I_2) en el intervalo de 0,5 a 10 g/10 minutos; o alternativamente, el interpolímero de etileno/ α -olefina puede tener un
- 50
- 55

índice de fluidez (I_2) en el intervalo de 0,5 a 5 g/10 minutos; o alternativamente, el interpolímero de etileno/ α -olefina puede tener un índice de fluidez (I_2) en el intervalo de 0,5 a 4 g/10 minutos; o alternativamente, el interpolímero de etileno/ α -olefina puede tener un índice de fluidez (I_2) en el intervalo de 0,5 a 3 g/10 minutos; o alternativamente, el interpolímero de etileno/ α -olefina puede tener un índice de fluidez (I_2) en el intervalo de 0,5 a 2 g/10 minutos; o alternativamente, el interpolímero de etileno/ α -olefina puede tener un índice de fluidez (I_2) en el intervalo de 0,5 a 1 g/10 minutos.

En una realización, el interpolímero de etileno/ α -olefina según la presente invención tiene una relación de índices de fluidez (I_{10}/I_2) en el intervalo de 5 a 15. Todos los valores y subintervalos de 5 a 15 se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, la relación de índices de fluidez (I_{10}/I_2) puede ser de un límite inferior de 5, 5,5, 6 ó 6,5 a un límite superior de 8, 10, 12, 14, ó 15. Por ejemplo, el interpolímero de etileno/ α -olefina puede tener una relación de índices de fluidez (I_{10}/I_2) en el intervalo de 5 a 14; o alternativamente, el interpolímero de etileno/ α -olefina puede tener una relación de índices de fluidez (I_{10}/I_2) en el intervalo de 5 a 12; o alternativamente, el interpolímero de etileno/ α -olefina puede tener una relación de índices de fluidez (I_{10}/I_2) en el intervalo de 6 a 12; o alternativamente, el interpolímero de etileno/ α -olefina puede tener una relación de índices de fluidez (I_{10}/I_2) en el intervalo de 7 a 14.

En una realización, el interpolímero de etileno/ α -olefina tiene menos de 120 unidades de insaturación total/1.000.000C. Todos los valores individuales y subintervalos de menos de 120 unidades de insaturación total/1.000.000C se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, el interpolímero de etileno/ α -olefina puede tener menos de 100 unidades de insaturación total/1.000.000C; o alternativamente, menos de 50 unidades de insaturación total/1.000.000C; o alternativamente, menos de 20 unidades de insaturación total/1.000.000C.

El interpolímero de etileno/ α -olefina tiene una relación de viscosidad a cizalladura cero (ZSVR) en el intervalo de desde igual o mayor que 2,1; por ejemplo desde igual o mayor que 2,3, o alternativamente, desde igual o mayor que 2,5; o alternativamente, de 2,1 a 7,0; o alternativamente de 2,3 a 7,0; o alternativamente, de 2,5 a 7,0.

En una realización, el interpolímero de etileno/ α -olefina puede además comprender al menos 0,01 partes en peso de residuos metálicos y/o residuos de óxidos metálicos restantes del sistema catalítico que comprende un complejo metálico de un ariloxiéter polivalente por un millón de partes del interpolímero de etileno/ α -olefina. Los residuos metálicos y/o residuos de óxidos metálicos restantes del sistema catalítico, que comprende un complejo metálico de un ariloxiéter polivalente, en el interpolímero de etileno/ α -olefina se pueden medir por fluorescencia de rayos X (XRF), que se calibra con patrones de referencia.

El interpolímero de etileno/alfa-olefina puede comprender menos de 20 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros α -olefínicos. Todos los valores individuales y subintervalos de menos de 18 por ciento en peso se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, el interpolímero de etileno/alfa-olefina puede comprender menos de 15 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros α -olefínicos; o alternativamente, el interpolímero de etileno/alfa-olefina puede comprender menos de 10 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros α -olefínicos; o alternativamente, el interpolímero de etileno/alfa-olefina puede comprender de 1 a 20 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros α -olefínicos; o alternativamente, el interpolímero de etileno/alfa-olefina de la invención puede comprender de 1 a 10 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros α -olefínicos.

El interpolímero de etileno/alfa-olefina puede comprender menos de 10 por ciento en moles de unidades derivadas de uno o más comonómeros α -olefínicos. Todos los valores individuales y subintervalos de menos de 10 por ciento en moles se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, el interpolímero de etileno/alfa-olefina puede comprender menos de 7 por ciento en moles de unidades derivadas de uno o más comonómeros α -olefínicos; o alternativamente, el interpolímero de etileno/alfa-olefina puede comprender menos de 4 por ciento en moles de unidades derivadas de uno o más comonómeros α -olefínicos; o alternativamente, el interpolímero de etileno/alfa-olefina puede comprender menos de 3 por ciento en moles de unidades derivadas de uno o más comonómeros α -olefínicos; o alternativamente, el interpolímero de etileno/alfa-olefina puede comprender de 0,5 a 10 por ciento en moles de unidades derivadas de uno o más comonómeros α -olefínicos; o alternativamente, el interpolímero de etileno/alfa-olefina puede comprender de 0,5 a 3 por ciento en moles de unidades derivadas de uno o más comonómeros α -olefínicos.

Los comonómeros α -olefínicos tienen típicamente no más de 20 átomos de carbono. Por ejemplo, los comonómeros α -olefínicos pueden tener preferiblemente 3 a 10 átomos de carbono, y más preferiblemente 3 a 8 átomos de carbono. Los comonómeros α -olefínicos ejemplares incluyen, pero no se limitan a, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, y 4-metil-1-penteno. Los uno o más comonómeros α -olefínicos pueden seleccionarse, por ejemplo, del grupo consistente en propileno, 1-buteno, 1-hexeno, y 1-octeno; o alternativamente, del grupo consistente en 1-hexeno y 1-octeno.

El interpolímero de etileno/alfa-olefina puede comprender al menos 80 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno. Todos los valores individuales y subintervalos desde al menos 80 por ciento en peso se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, el interpolímero de etileno/alfa-olefina puede comprender al menos 82 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno; o alternativamente, el interpolímero de etileno/alfa-olefina puede comprender al menos 85 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno; o alternativamente, el interpolímero de etileno/alfa-olefina puede comprender al menos 90 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno; o alternativamente, el interpolímero de etileno/alfa-olefina puede comprender de 80 a 99 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno; o alternativamente, el interpolímero de etileno/alfa-olefina puede comprender de 90 a 99 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno.

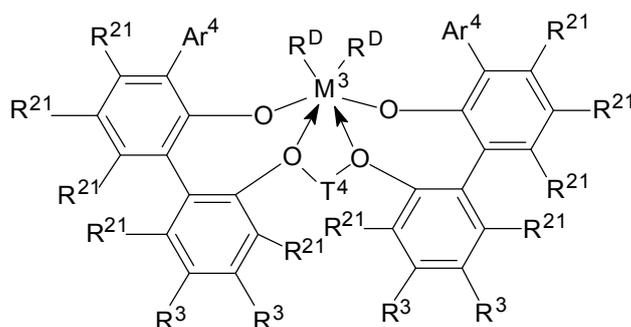
El interpolímero de etileno/alfa-olefina puede comprender al menos 90 por ciento en moles de unidades derivadas de etileno. Todos los valores individuales y subintervalos desde al menos 90 por ciento en moles se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, el interpolímero de etileno/alfa-olefina puede comprender al menos 93 por ciento en moles de unidades derivadas de etileno; o alternativamente, el interpolímero de etileno/alfa-olefina puede comprender al menos 96 por ciento en moles de unidades derivadas de etileno; o alternativamente, el interpolímero de etileno/alfa-olefina puede comprender al menos 97 por ciento en moles de unidades derivadas de etileno; o alternativamente, el interpolímero de etileno/alfa-olefina puede comprender de 90 a 99,5 por ciento en moles de unidades derivadas de etileno; o alternativamente, el interpolímero de etileno/alfa-olefina puede comprender de 97 a 99,5 por ciento en moles de unidades derivadas de etileno.

Se puede usar cualquier procedimiento de polimerización convencional para producir los interpolímeros de etileno/alfa-olefina. Tales procedimientos de polimerización convencional incluyen, pero no se limitan a, procedimiento de polimerización en disolución, procedimiento de polimerización en fase gaseosa, procedimiento de polimerización en fase de suspensión, y sus combinaciones usando uno o más reactores convencionales, por ejemplo reactores de tipo bucle, reactores isotérmicos, reactores de fase gaseosa de lecho fluidizado, reactores de tanque agitado, reactores de proceso por lotes en paralelo, en serie, y/o cualquiera de sus combinaciones.

El interpolímero de etileno/alfa-olefina se puede producir, por ejemplo, mediante un procedimiento de polimerización en fase de disolución usando uno o más reactores de tipo bucle, reactores isotérmicos, y sus combinaciones.

En general, el procedimiento de polimerización en fase de disolución se realiza en uno o más reactores bien agitados tales como uno o más reactores de tipo bucle o uno o más reactores isotérmicos esféricos a una temperatura en el intervalo de 150 a 300°C; por ejemplo de 160 a 190°C, y a presiones en el intervalo de 2.068,2 kPa a 6.894 kPa; por ejemplo, de 2757,6 kPa a 5170,5 kPa. El tiempo de residencia en el procedimiento de polimerización en fase de disolución está típicamente en el intervalo de 2 a 30 minutos; por ejemplo, de 10 a 20 minutos. Se alimentan continuamente a los uno o más reactores etileno, disolvente, sistema catalítico, por ejemplo un sistema catalítico que comprende un complejo metálico de un ariloxiéter polivalente, descrito con más detalle en la presente memoria, opcionalmente uno o más cocatalizadores, y opcionalmente uno o más comonómeros. Los disolventes ejemplares incluyen, pero no se limitan a, isoparafinas. Por ejemplo, tales disolventes están disponibles comercialmente bajo el nombre ISOPAR E de ExxonMobil Chemical Co., Houston, Texas. La mezcla resultante del interpolímero de etileno/alfa-olefina y disolvente se separa después del reactor y el interpolímero de etileno/alfa-olefina se aísla. El disolvente se recupera típicamente mediante una unidad de recuperación de disolvente, es decir, intercambiadores de calor y tambor separador de líquido vapor, y después se recicla de nuevo en el sistema de polimerización.

En una realización, los interpolímeros de etileno/alfa-olefina se pueden producir mediante polimerización en disolución en un sistema de dos reactores, por ejemplo un sistema de dos reactores de tipo bucle, en donde se polimeriza etileno y opcionalmente una o más α -olefinas en presencia de un sistema catalítico que comprende un complejo metálico de un ariloxiéter polivalente al menos en un reactor, en donde dicho complejo metálico de un ariloxiéter polivalente corresponde a la fórmula:



en donde M^3 es Ti, Hf o Zr, preferiblemente Zr;

Ar⁴ es independientemente en cada caso un grupo arilo (C₉-C₂₀)-sustituido, en donde los sustituyentes, independientemente en cada caso, se seleccionan del grupo que consiste en grupos alquilo; cicloalquilo; y arilo; y sus derivados halo-, trihidrocarbilsilil- y halohidrocarbilsilil-sustituidos, con la condición de que al menos un sustituyente carece de coplanaridad con el grupo arilo al que está unido;

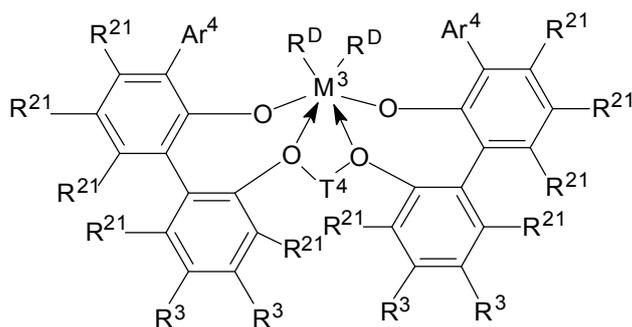
5 T⁴ es independientemente en cada caso un grupo (C₂-C₂₀) alquileno, cicloalquileno o cicloalquenileno, o un derivado suyo sustituido de forma inerte;

R²¹ es independientemente en cada caso hidrógeno, halógeno, grupo hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, trihidrocarbilsililhidrocarbilo, alcoxilo o di(hidrocarbilsilil)amino de hasta 50 átomos sin contar el hidrógeno;

10 R³ es independientemente en cada caso hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, trihidrocarbilsililhidrocarbilo, alcoxilo o amino de hasta 50 átomos sin contar el hidrógeno, o dos grupos R³ en el mismo anillo arileno conjuntamente o un grupo R³ y un R²¹ en el mismo o diferente anillo arileno forman conjuntamente un grupo ligando divalente unido al grupo arileno en dos posiciones o unen dos anillos arileno diferentes conjuntamente; y

15 R^D es independientemente en cada caso halógeno o un grupo hidrocarbilo o trihidrocarbilsililo de hasta 20 átomos sin contar el hidrógeno, ó 2 grupos R^D conjuntamente son un grupo hidrocarbilenilo, hidrocarbadiilo, dieno, o poli(hidrocarbilsilil)ilileno. Además, pueden estar presentes uno o más cocatalizadores.

20 En otra realización, los interpolímeros de etileno/alfa-olefina pueden producirse mediante polimerización en disolución en un sistema de un solo reactor, por ejemplo un sistema de un solo reactor de tipo bucle, en donde se polimeriza etileno y opcionalmente una o más α-olefinas en presencia de un sistema catalítico que comprende un complejo metálico de un ariloxiéter polivalente en el sistema de un solo reactor de tipo bucle, en donde dicho complejo metálico de un ariloxiéter polivalente corresponde a la fórmula:



en donde M³ es Ti, Hf o Zr, preferiblemente Zr;

25 Ar⁴ es independientemente en cada caso un grupo arilo (C₉-C₂₀)-sustituido, en donde los sustituyentes, independientemente en cada caso, se seleccionan del grupo que consiste en grupos alquilo; cicloalquilo; y arilo; y sus derivados halo-, trihidrocarbilsilil- y halohidrocarbilsilil-sustituidos, con la condición de que al menos un sustituyente carece de coplanaridad con el grupo arilo al que está unido;

30 T⁴ es independientemente en cada caso un grupo (C₂-C₂₀) alquileno, cicloalquileno o cicloalquenileno, o un derivado suyo sustituido de forma inerte;

R²¹ es independientemente en cada caso hidrógeno, halógeno, grupo hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, trihidrocarbilsililhidrocarbilo, alcoxilo o di(hidrocarbilsilil)amino de hasta 50 átomos sin contar el hidrógeno;

35 R³ es independientemente en cada caso hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, trihidrocarbilsililhidrocarbilo, alcoxilo o amino de hasta 50 átomos sin contar el hidrógeno, o dos grupos R³ en el mismo anillo arileno conjuntamente o un grupo R³ y un R²¹ en el mismo o diferente anillo arileno forman conjuntamente un grupo ligando divalente unido al grupo arileno en dos posiciones o unen dos anillos arileno diferentes conjuntamente; y

40 R^D es independientemente en cada caso halógeno o un grupo hidrocarbilo o trihidrocarbilsililo de hasta 20 átomos sin contar el hidrógeno, ó 2 grupos R^D conjuntamente son un grupo hidrocarbilenilo, hidrocarbadiilo, dieno, o poli(hidrocarbilsilil)ilileno. Además, pueden estar presentes uno o más cocatalizadores.

Tales complejos metálicos de ariloxiéter polivalente y sus síntesis se describen en el documento WO 2007/136496 o WO 2007/136497, incorporados en la presente memoria por referencia, usando los procedimientos de síntesis descritos en el documento US-A-2004/0010103, incorporado en la presente memoria por referencia.

El complejo metálico de un ariloxiéter polivalente se puede activar para formar una composición catalítica activa por combinación con uno o más cocatalizadores, preferiblemente un cocatalizador formador de cationes, un ácido de Lewis fuerte, o una combinación de ellos. Los cocatalizadores adecuados para usar incluyen aluminóxanos poliméricos u oligoméricos, especialmente metilaluminóxano, así como compuestos formadores de iones, inertes, compatibles, no coordinantes. Los cocatalizadores ejemplares adecuados incluyen, pero no se limitan a, metilaluminóxano modificado (MMAO), bis(alquilo de sebo hidrogenado)metil, tetrakis(pentafluorofenil)botato(1-) amina (RIBS-2), trietilaluminio (TEA), y sus combinaciones.

En otra realización, los interpolímeros de etileno/alfa-olefina descritos anteriormente se pueden producir mediante polimerización en disolución en un sistema de doble reactor, por ejemplo un sistema de doble reactor de bucle, en donde se polimeriza etileno y opcionalmente una o más α -olefinas en presencia de uno o más sistemas catalíticos. Tales interpolímeros de etileno/alfa-olefina están disponibles comercialmente bajo el nombre comercial ELITE™ de The Dow Chemical Company.

En otra realización, los interpolímeros de etileno/alfa-olefina descritos anteriormente se pueden producir mediante polimerización en disolución en un sistema de un solo reactor, por ejemplo en un sistema de un solo reactor de bucle, en donde se polimeriza etileno y opcionalmente una o más α -olefinas en presencia de uno o más sistemas catalíticos. Tales interpolímeros de etileno/alfa-olefina están disponibles comercialmente bajo el nombre comercial AFFINITY™ de The Dow Chemical Company.

La composición de interpolímero de etileno/alfa-olefina puede comprender además uno o más aditivos. Tales aditivos incluyen, pero no se limitan a, agentes antiestáticos, potenciadores del color, colorantes, lubricantes, cargas, pigmentos, antioxidantes primarios, antioxidantes secundarios, coadyuvantes de procesamiento, estabilizadores para UV, y sus combinaciones. La composición de interpolímero de etileno/alfa-olefina puede contener cualquier cantidad de aditivos. La composición de interpolímero de etileno/alfa-olefina puede comprender desde aproximadamente 0 a aproximadamente 20 por ciento en peso combinado de tales aditivos, basado en el peso de la composición de interpolímero de etileno/alfa-olefina y los uno o más aditivos.

Composición de interpolímero de propileno/ α -olefina

La composición de interpolímero de propileno/ α -olefina comprende un copolímero de propileno/alfa-olefina y/o un terpolímero de propileno/etileno/buteno, y opcionalmente puede comprender además uno o más polímeros, por ejemplo un poli(propileno) copolímero aleatorio (RCP). En una realización particular, el copolímero de propileno/alfa-olefina se caracteriza por tener secuencias de propileno sustancialmente isotácticas. "Secuencias de propileno sustancialmente isotácticas" significa que las secuencias tienen una triada isotáctica (mm) medida por ^{13}C NMR mayor que aproximadamente 0,85; alternativamente, mayor que aproximadamente 0,90; en otra alternativa, mayor que aproximadamente 0,92; y en otra alternativa, mayor que aproximadamente 0,93. Las triadas isotácticas son muy conocidas en la técnica y se describen, por ejemplo, en la patente de U.S. No. 5.504.172 y en la Publicación Internacional No. WO 00/01745, que se refieren a la secuencia isotáctica en términos de una unidad triada en la cadena molecular del copolímero determinada por espectros de ^{13}C NMR.

El copolímero de propileno/alfa-olefina puede tener un índice de fluidez en el intervalo de 0,1 a 500 g/10 minutos, medido de acuerdo con la norma ASTM D-1238 (a 230°C/2,16 Kg). Todos los valores individuales y subintervalos de 0,1 a 0,1 a 500 g/10 minutos se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, el índice de fluidez puede ser de un límite inferior de 0,1 g/10 minutos, 0,2 g/10 minutos, ó 0,5 g/10 minutos a un límite superior de 500 g/10 minutos, 200 g/10 minutos, 100 g/10 minutos, ó 25 g/10 minutos. Por ejemplo, el copolímero de propileno/alfa-olefina puede tener un índice de fluidez en el intervalo de 0,1 a 200 g/10 minutos; o alternativamente, el copolímero de propileno/alfa-olefina puede tener un índice de fluidez en el intervalo de 0,2 a 100 g/10 minutos; o alternativamente, el copolímero de propileno/alfa-olefina puede tener un índice de fluidez en el intervalo de 0,2 a 50 g/10 minutos; o alternativamente, el copolímero de propileno/alfa-olefina puede tener un índice de fluidez en el intervalo de 0,5 a 50 g/10 minutos; o alternativamente, el copolímero de propileno/alfa-olefina puede tener un índice de fluidez en el intervalo de 1 a 50 g/10 minutos; o alternativamente, el copolímero de propileno/alfa-olefina puede tener un índice de fluidez en el intervalo de 1 a 40 g/10 minutos; o alternativamente, el copolímero de propileno/alfa-olefina puede tener un índice de fluidez en el intervalo de 1 a 30 g/10 minutos.

El copolímero de propileno/alfa-olefina tiene una cristalinidad en el intervalo de al menos 1 por ciento en peso (un calor de fusión de al menos 2 Julios/gramo) a 30 por ciento en peso (un calor de fusión menor que 50 Julios/gramo). Todos los valores individuales y subintervalos desde 1 por ciento en peso (un calor de fusión de al menos 2 Julios/gramo) a 30 por ciento en peso (un calor de fusión menor que 50 Julios/gramo) se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, la cristalinidad puede ser de un límite inferior de 1 por ciento en peso (un calor de fusión de al menos 2 Julios/gramo), 2,5 por ciento (un calor de fusión de al menos 4 Julios/gramo), ó 3 por ciento (un calor de fusión de al menos 5 Julios/gramo) a un límite superior de 30 por ciento en peso (un calor de fusión menor que 50 Julios/gramo), 24 por ciento en peso (un calor de fusión menor que 40 Julios/gramo), 15 por ciento en peso (un calor de fusión menor que 24,8 Julios/gramo) ó 7 por ciento en peso (un calor de fusión menor que 11 Julios/gramo). Por ejemplo, el copolímero de propileno/alfa-olefina puede tener una cristalinidad en el intervalo de al menos 1 por ciento en peso (un calor de fusión de al menos 2 Julios/gramo) a 24

por ciento en peso (un calor de fusión menor que 40 Julios/gramo); o alternatively, el copolímero de propileno/alfa-olefina puede tener una cristalinidad en el intervalo de al menos 1 por ciento en peso (un calor de fusión de al menos 2 Julios/gramo) a 15 por ciento en peso (un calor de fusión menor que 24,8 Julios/gramo); o alternatively, el copolímero de propileno/alfa-olefina puede tener una cristalinidad en el intervalo de al menos 1 por ciento en peso (un calor de fusión de al menos 2 Julios/gramo) a 7 por ciento en peso (un calor de fusión menor que 11 Julios/gramo); o alternatively, el copolímero de propileno/alfa-olefina puede tener una cristalinidad en el intervalo de al menos 1 por ciento en peso (un calor de fusión de al menos 2 Julios/gramo) a 5 por ciento en peso (un calor de fusión menor que 8,3 Julios/gramo). La cristalinidad se mide mediante el método de DSC. El copolímero de propileno/alfa-olefina comprende unidades derivadas de propileno y unidades poliméricas derivadas de uno o más comonómeros alfa-olefínicos. Comonómeros ejemplares utilizados para fabricar el copolímero de propileno/alfa-olefina son alfa-olefinas C₂ y C₄ a C₁₀; por ejemplo, alfa-olefinas C₂, C₄, C₆ y C₈.

El copolímero de propileno/alfa-olefina comprende de 1 a 40 por ciento en peso de uno o más comonómeros alfa-olefínicos. Todos los valores individuales y subintervalos de 1 a 40 por ciento en peso se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, el contenido de comonómeros puede ser de un límite inferior de 1 por ciento en peso, 3 por ciento en peso, 4 por ciento en peso, 5 por ciento en peso, 7 por ciento en peso, ó 9 por ciento en peso a un límite superior de 40 por ciento en peso, 35 por ciento en peso, 30 por ciento en peso, 27 por ciento en peso, 20 por ciento en peso, 15 por ciento en peso, 12 por ciento en peso, ó 9 por ciento en peso. Por ejemplo, el copolímero de propileno/alfa-olefina comprende de 1 a 35 por ciento en peso de uno o más comonómeros alfa-olefínicos; o alternatively, el copolímero de propileno/alfa-olefina comprende de 1 a 30 por ciento en peso de uno o más comonómeros alfa-olefínicos; o alternatively, el copolímero de propileno/alfa-olefina comprende de 3 a 27 por ciento en peso de uno o más comonómeros alfa-olefínicos; o alternatively, el copolímero de propileno/alfa-olefina comprende de 3 a 20 por ciento en peso de uno o más comonómeros alfa-olefínicos; o alternatively, el copolímero de propileno/alfa-olefina comprende de 3 a 15 por ciento en peso de uno o más comonómeros alfa-olefínicos.

El copolímero de propileno/alfa-olefina tiene una distribución de pesos moleculares (MWD), definida como el peso molecular medio ponderado dividido por el peso molecular medio numérico (M_w/M_n), de 3,5 o menor; alternatively, 3,0 ó menos; o en otra alternativa, de 1,8 a 3,0.

Tales copolímeros de propileno/alfa-olefina se describen además con detalle en las patentes de U.S. Nos. 6.960.635 y 6.525.157, incorporadas en la presente memoria por referencia. Tales copolímeros de propileno/alfa-olefina están disponibles comercialmente de The Dow Chemical Company, bajo el nombre comercial VERSIFY™, o de ExxonMobil Chemical Company, bajo el nombre comercial VISTAMAXX™.

En una realización, los copolímeros de propileno/alfa-olefina se caracterizan además por comprender (A) entre 60 y menos de 100, preferiblemente entre 80 y 99 y más preferiblemente entre 85 y 99, por ciento en peso de unidades derivadas de propileno, y (B) entre mayor que cero y 40, preferiblemente entre 1 y 20, más preferiblemente entre 4 y 16 e incluso más preferiblemente entre 4 y 15, por ciento en peso de unidades derivadas de al menos una de etileno y/o una α -olefina (C₄-C₁₀); y contener una media de al menos 0,001, preferiblemente una media de al menos 0,005 y más preferiblemente una media de al menos 0,01, ramificaciones de cadena larga/1000 carbonos totales. El máximo número de ramificaciones de cadena larga en el copolímero de propileno/alfa-olefina no es crítico, pero típicamente no excede de 3 ramificaciones de cadena larga/1000 carbonos totales. La expresión ramificación de cadena larga, cuando se usa en la presente memoria con respecto a copolímeros de propileno/alfa-olefina, se refiere a una longitud de cadena de al menos un (1) carbono más que una ramificación de cadena corta, y ramificación de cadena corta, cuando se usa en la presente memoria con respecto a copolímeros de propileno/alfa-olefina, se refiere a una longitud de cadena de dos (2) carbonos menos que el número de carbonos en el comonómero. Por ejemplo, un interpolímero de propileno/1-octeno tiene cadenas principales con ramificaciones de cadena larga de al menos siete (7) carbonos de longitud, pero estas cadenas principales tienen también ramificaciones de cadena corta de solamente seis (6) carbonos de longitud. Tales copolímeros de propileno/alfa-olefina se describen además con detalle en la solicitud de patente provisional de U.S. No. 60/988.999 y en la solicitud de patente internacional No. PCT/US08/082599, cada una de ellas se incorpora en la presente memoria por referencia.

La composición de interpolímero propileno/alfa-olefina puede comprender además uno o más aditivos. Tales aditivos incluyen, pero no están limitados a, agentes antiestáticos, potenciadores del color, colorantes, lubricantes, cargas, pigmentos, antioxidantes primarios, antioxidantes secundarios, coadyuvantes de procesamiento, estabilizadores para UV, y sus combinaciones. La composición de interpolímero de propileno/alfa-olefina puede contener cualquier cantidad de aditivos. La composición de propileno/alfa-olefina puede aceptar de aproximadamente 0 a aproximadamente 20 por ciento en peso combinado de tales aditivos, basado en el peso de la composición de interpolímero de propileno/alfa-olefina y los uno o más aditivos.

Procedimiento para producir la composición sellante

Una o más composiciones de interpolímero de etileno/ α -olefina y una o más composiciones de interpolímero de propileno/ α -olefina, como se describen en la presente memoria, se pueden mezclar mediante cualquier método conocido por una persona de experiencia ordinaria en la técnica que incluye, pero sin limitarse a, mezcla en seco, y

mezcla en estado fundido mediante cualquier equipo adecuado, por ejemplo un extrusor, para producir la composición sellante de la invención.

Aplicaciones de uso final de la composición sellante

5 Las composiciones sellantes según la presente invención se pueden usar en cualquier aplicación de sellado, por ejemplo aplicaciones de envasado de alimentos y artículos artesanales.

10 En una realización, la presente invención proporciona una capa sellante que comprende una composición sellante que comprende: (a) de 70 a 99,5 por ciento en peso de una composición de interpolímero de etileno/ α -olefina, basado en el peso total de la composición sellante, en donde dicha composición de interpolímero de etileno/ α -olefina comprende un interpolímero de etileno/ α -olefina, en donde el interpolímero de etileno/ α -olefina tiene una Constante de Distribución de Comonomero (CDC) en el intervalo de 15 a 250, y una densidad en el intervalo de 0,875 a 0,963 g/cm³, un índice de fluidez (I_2) en un intervalo de 0,2 a 20 g/10 minutos, y frecuencia de ramificación de cadena larga en el intervalo de 0,02 a 3 ramificaciones de cadena larga (LCB) por 1000C; y (b) de 0,5 a 30 por ciento en peso de una composición de interpolímero de propileno/ α -olefina, en donde dicha composición de interpolímero de propileno/ α -olefina comprende un copolímero de propileno/ α -olefina, en donde dicho copolímero de propileno/ α -olefina tiene una cristalinidad en el intervalo de 1 por ciento en peso a 30 por ciento en peso, un calor de fusión en el intervalo de 2 Julios/gramo a 50 Julios/gramo, y un punto de fusión por DSC en el intervalo de 25°C a 110°C.

15 En otra realización alternativa, la presente invención proporciona un artículo que comprende: (1) al menos una capa sellante que comprende una composición sellante que comprende; (a) de 70 a 99,5 por ciento en peso de una composición de interpolímero de etileno/ α -olefina, basado en el peso total de la composición sellante, en donde dicha composición de interpolímero de etileno/ α -olefina comprende un interpolímero de etileno/ α -olefina, en donde el interpolímero de etileno/ α -olefina tiene una Constante de Distribución de Comonomero (CDC) en el intervalo de 15 a 250, y una densidad en el intervalo de 0,875 a 0,963 g/cm³, un índice de fluidez (I_2) en un intervalo de 0,2 a 20 g/10 minutos, y frecuencia de ramificación de cadena larga en el intervalo de 0,02 a 3 ramificaciones de cadena larga (LCB) por 1000C; y (b) de 0,5 a 30 por ciento en peso de una composición de interpolímero de propileno/ α -olefina, en donde dicha composición de interpolímero de propileno/ α -olefina comprende un copolímero de propileno/ α -olefina, y en donde dicho copolímero de propileno/ α -olefina tiene una cristalinidad en el intervalo de 1 por ciento en peso a 30 por ciento en peso, un calor de fusión en el intervalo de 2 Julios/gramo a 50 Julios/gramo, y un punto de fusión por DSC en el intervalo de 25°C a 110°C; y (2) al menos una capa sustrato.

20 En otra realización alternativa, la presente invención proporciona un método para formar un artículo que comprende las etapas de: (1) seleccionar una composición sellante que comprende: (a) de 70 a 99,5 por ciento en peso de una composición de interpolímero de etileno/ α -olefina, basado en el peso total de la composición sellante, en donde dicha composición de interpolímero de etileno/ α -olefina comprende un interpolímero de etileno/ α -olefina, en donde el interpolímero de etileno/ α -olefina tiene una Constante de Distribución de Comonomero (CDC) en el intervalo de 15 a 250, y una densidad en el intervalo de 0,875 a 0,963 g/cm³, un índice de fluidez (I_2) en un intervalo de 0,2 a 20 g/10 minutos, y frecuencia de ramificación de cadena larga en el intervalo de 0,02 a 3 ramificaciones de cadena larga (LCB) por 1000C; y (b) de 0,5 a 30 por ciento en peso de una composición de interpolímero de propileno/ α -olefina, en donde dicha composición de interpolímero de propileno/ α -olefina comprende un copolímero de propileno/ α -olefina, y en donde dicho copolímero de propileno/ α -olefina tiene una cristalinidad en el intervalo de 1 por ciento en peso a 30 por ciento en peso, un calor de fusión en el intervalo de 2 Julios/gramo a 50 Julios/gramo, y un punto de fusión por DSC en el intervalo de 25°C a 110°C; (2) seleccionar al menos una capa de sustrato; (3) aplicar dicha composición sellante a al menos una superficie de al menos una susodicha capa de sustrato; (4) de este modo formar al menos una capa sellante asociada con al menos una superficie de al menos una susodicha capa de sustrato.

25 Las composiciones sellantes de la presente invención han demostrado que mejoran la sellabilidad en caliente y comportamiento del termosellado, incluyendo mayor sellabilidad en caliente y resistencia de sellado en caliente, temperaturas inferiores de termosellado y de iniciación de sellabilidad en caliente, y ampliación de la ventana de sellabilidad en caliente.

Ejemplos

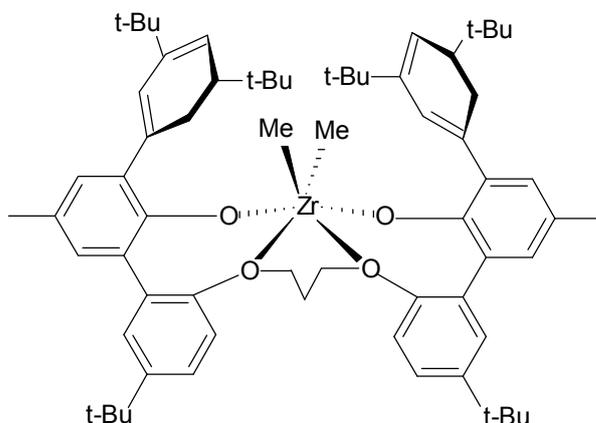
Composición sellante 1 de la invención

30 La composición sellante 1 de la invención comprende (a) 90% en peso de un interpolímero de etileno-octeno (llamado en la presente memoria interpolímero A de etileno-octeno), disponible comercialmente bajo el nombre comercial ELITE™ 5500 G de The Dow Chemical Company, que tiene una densidad de aproximadamente 0,9141 g/cm³, un índice de fluidez (I_2), medido a 190°C y 2,16 kg, de aproximadamente 1,5 g/10 minutos, una relación de índices de fluidez (I_{10}/I_2) de aproximadamente 7,3; y (b) 10% en peso de un interpolímero de propileno-etileno, disponible comercialmente bajo el nombre comercial VERSIFY™ 2200 de The Dow Chemical Company, que tiene un índice de fluidez, medido a 230°C y 2,16 kg, de aproximadamente 2,0 g/10 minutos. Se midieron propiedades adicionales del interpolímero A de etileno-octeno, y se presentan en la Tabla 1.

Composición sellante 2 de la invención

La composición sellante 2 de la invención comprende (a) 90% en peso de un interpolímero de etileno-octeno (llamado en la presente memoria interpolímero B de etileno-octeno), que tiene una densidad de aproximadamente 0,9014 g/cm³, un índice de fluidez (I₂), medido a 190°C y 2,16 kg, de aproximadamente 1,0 g/10 minutos, una relación de índices de fluidez (I₁₀/I₂) de aproximadamente 6,5; y (b) 10% en peso de un interpolímero de propileno-etileno, disponible comercialmente bajo el nombre comercial VERSIFY™ 2200 de The Dow Chemical Company, que tiene un índice de fluidez, medido a 230°C y 2,16 kg, de aproximadamente 2,0 g/10 minutos. Se midieron propiedades adicionales de interpolímero B de etileno-octeno, y se presentan en la Tabla 1.

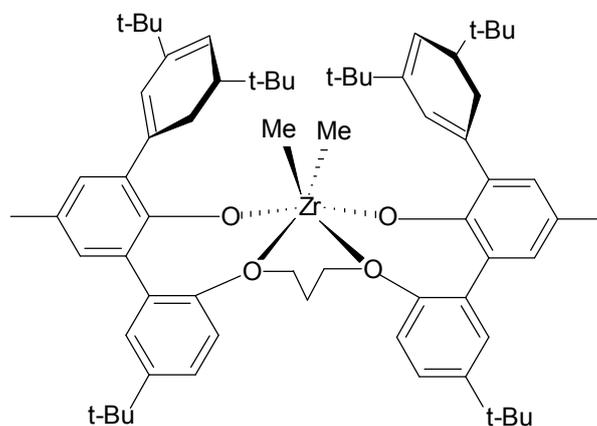
Se preparó interpolímero B de etileno-octeno mediante polimerización en disolución en un sistema de un solo reactor de bucle en presencia de un sistema catalítico basado en zirconio que comprende [2,2''-[1,3-propanodilbis(oxi-κO)]bis[3'',5,5''-tris(1,1-dimetil-etil)-5'-metil[1,1':3',1''-terfenil]-2'-olato-κO]]-dimetil-, (OC-6-33)-zirconio, representado por la fórmula siguiente:



15 Composición sellante 3 de la invención

La composición sellante 3 de la invención comprende (a) 90% en peso de un interpolímero de etileno-octeno (llamado en la presente memoria interpolímero C de etileno-octeno), que tiene una densidad de aproximadamente 0,9029 g/cm³, un índice de fluidez (I₂), medido a 190°C y 2,16 kg, de aproximadamente 0,90 g/10 minutos, una relación de índices de fluidez (I₁₀/I₂) de aproximadamente 10,7; y (b) 10% en peso de un interpolímero de propileno-etileno, disponible comercialmente bajo el nombre comercial VERSIFY™ 2200 de The Dow Chemical Company, que tiene un índice de fluidez, medido a 230°C y 2,16 kg, de aproximadamente 2,0 g/10 minutos. Se midieron propiedades adicionales de interpolímero C de etileno-octeno, y se presentan en la Tabla 1.

Se preparó interpolímero C de etileno-octeno mediante polimerización en disolución en un sistema de dos reactores de bucle en presencia de un sistema catalítico basado en zirconio que comprende [2,2''-[1,3-propanodilbis(oxi-κO)]bis[3'',5,5''-tris(1,1-dimetil-etil)-5'-metil[1,1':3',1''-terfenil]-2'-olato-κO]]-dimetil-, (OC-6-33)-zirconio, representado por la fórmula siguiente:

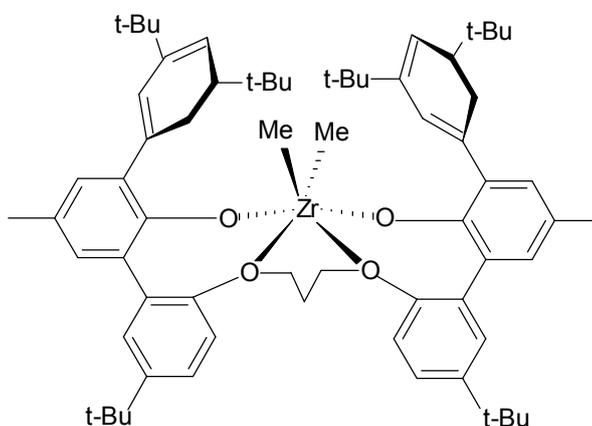


Las condiciones de polimerización para el interpolímero C de etileno-octeno se presentan en las Tablas 2 y 3. Haciendo referencia a las Tablas 2 y 3, MMAO es metilaluminoxano modificado; y RIBS-2 es bis(alquilo de sebo hidrogenado)metil, tetrakis(pentafluorofenil)botato(1-) amina.

Composición sellante 4 de la invención

- 5 La composición sellante 3 de la invención comprende (a) 90% en peso de un interpolímero de etileno-octeno (llamado en la presente memoria interpolímero D de etileno-octeno), que tiene una densidad de aproximadamente 0,9071 g/cm³, un índice de fluidez (I₂), medido a 190°C y 2,16 kg, de aproximadamente 0,84 g/10 minutos, una relación de índices de fluidez (I₁₀/I₂) de aproximadamente 7,3; y (b) 10% en peso de un interpolímero de propileno-etileno, disponible comercialmente bajo el nombre comercial VERSIFY™ 2200 de The Dow Chemical Company, que
10 tiene un índice de fluidez, medido a 230°C y 2,16 kg, de aproximadamente 2,0 g/10 minutos. Se midieron propiedades adicionales de interpolímero D, y se presentan en la Tabla 1.

- Se preparó interpolímero D de etileno-octeno mediante polimerización en disolución en un sistema de dos reactores de bucle en presencia de un sistema catalítico basado en zirconio que comprende [2,2''-[1,3-propanodiilbis(oxi-κO)]bis[3'',5,5''-tris(1,1-dimetiletil)-5'-metil[1,1':3',1''-terfenil]-2'-olato-κO]]-dimetil-, (OC-6-33)-zirconio, representado por la fórmula siguiente:
15



Composición sellante comparativa 1

- La composición sellante comparativa 1 comprende 100% en peso de un interpolímero de etileno-octeno (llamado en la presente memoria interpolímero A de etileno-octeno, como se ha descrito anteriormente en esta memoria), disponible comercialmente bajo el nombre comercial ELITE™ 5500G de The Dow Chemical Company, que tiene una densidad de aproximadamente 0,9141 g/cm³, un índice de fluidez (I₂), medido a 190°C y 2,16 kg, de aproximadamente 1,5 g/10 minutos, una relación de índices de fluidez (I₁₀/I₂) de aproximadamente 7,3. Se midieron propiedades adicionales del interpolímero A de etileno-octeno, y se presentan en la Tabla 1.
20

Composición sellante comparativa 2

- La composición sellante comparativa 2 comprende 100% en peso de un interpolímero de etileno-octeno (llamado en la presente memoria interpolímero E de etileno-octeno), disponible comercialmente bajo el nombre comercial DOWLEX™ 2056 de The Dow Chemical Company, que tiene una densidad de aproximadamente 0,920 g/cm³, un índice de fluidez (I₂), medido a 190°C y 2,16 kg, de aproximadamente 1,0 g/10 minutos. Se midieron propiedades adicionales del interpolímero E de etileno-octeno, y se presentan en la Tabla 1.
25

Composición sellante comparativa 3

- La composición sellante comparativa 3 comprende (a) 90% en peso de un interpolímero de etileno-octeno (llamado en la presente memoria interpolímero E de etileno-octeno, como se ha descrito anteriormente en esta memoria), disponible comercialmente bajo el nombre comercial DOWLEX™ 2056 de The Dow Chemical Company, que tiene una densidad de aproximadamente 0,920 g/cm³, un índice de fluidez (I₂), medido a 190°C y 2,16 kg, de aproximadamente 1,0 g/10 minutos; y (b) 10% en peso de un interpolímero de propileno-etileno, disponible comercialmente bajo el nombre comercial VERSIFY™ 2200 de The Dow Chemical Company, que tiene un índice de fluidez, medido a 230°C y 2,16 kg, de aproximadamente 2,0 g/10 minutos. Se midieron propiedades adicionales del interpolímero E de etileno-octeno, y se presentan en la Tabla 1.
30
35

Composición sellante comparativa 4

5 La composición sellante comparativa 4 comprende 100 por ciento en peso de un interpolímero de etileno-octeno (llamado en la presente memoria interpolímero B de etileno-octeno, como se ha descrito anteriormente en esta memoria), que tiene una densidad de aproximadamente $0,9014 \text{ g/cm}^3$, un índice de fluidez (I_2), medido a 190°C y $2,16 \text{ kg}$, de aproximadamente $1,0 \text{ g/10 minutos}$, una relación de índices de fluidez (I_{10}/I_2) de aproximadamente $6,5$. Se midieron propiedades adicionales de interpolímero B de etileno-octeno, y se presentan en la Tabla 1.

Composición sellante comparativa 5

10 La composición sellante comparativa 5 comprende 100 por ciento en peso de un interpolímero de etileno-octeno (llamado en la presente memoria interpolímero D de etileno-octeno, como se ha descrito anteriormente en esta memoria), que tiene una densidad de aproximadamente $0,9071 \text{ g/cm}^3$, un índice de fluidez (I_2), medido a 190°C y $2,16 \text{ kg}$, de aproximadamente $0,84 \text{ g/10 minutos}$, una relación de índices de fluidez (I_{10}/I_2) de aproximadamente $7,3$. Se midieron propiedades adicionales de interpolímero D de etileno-octeno, y se presentan en la Tabla 1.

Películas 1-4 de tres capas de la invención

15 Las películas 1-4 de tres capas de la invención se fabrican mediante procedimiento de coextrusión. El aparato de fabricación contiene tres extrusores: (1) extrusor 1 que tiene un diámetro de tambor de 25 mm ; (2) extrusor 2 que tiene un diámetro de tambor de 30 mm , y (3) extrusor 3 que tiene un diámetro de tambor de 25 mm , cada uno de los cuales puede fabricar una capa de película. La producción total media de los tres extrusores, dependiente del material, es aproximadamente $10\text{-}15 \text{ kg/hr}$. Cada extrusor tiene un solo husillo de espira estándar transportador. El diámetro de boquilla es 60 mm . La velocidad máxima de despegue es 30 m/min . Las condiciones de extrusión se presentan en las Tablas 4-5.

25 La película 1 de tres capas de la invención comprende: (1) 25 por ciento en peso de una capa exterior, basado en el peso total de la película de tres capas, que se fabricó mediante el extrusor número 1, que comprende Ultramid C33L01; (2) 50 por ciento en peso de una capa interior, basado en el peso total de la película de tres capas, que se fabricó mediante el extrusor número 2, que comprende 90 por ciento en peso de ATTANE™ 4201 y 10 por ciento en peso de AMPLIFY™ GR-205, basado en el peso total de la capa interior; (3) 25 por ciento en peso de composición sellante 1 de la invención, como se ha descrito anteriormente, basado en el peso total de la película de tres capas, que se fabricó mediante el extrusor número 3.

30 La película 2 de tres capas de la invención comprende: (1) 25 por ciento en peso de una capa exterior, basado en el peso total de la película de tres capas, que se fabricó mediante el extrusor número 1, que comprende Ultramid C33L01; (2) 50 por ciento en peso de una capa interior, basado en el peso total de la película de tres capas, que se fabricó mediante el extrusor número 2, que comprende 90 por ciento en peso de ATTANE™ 4201 y 10 por ciento en peso de AMPLIFY™ GR-205, basado en el peso total de la capa interior; (3) 25 por ciento en peso de la composición sellante 2 de la invención, como se ha descrito anteriormente, basado en el peso total de la película de tres capas, que se fabricó mediante el extrusor número 3.

35 La película 3 de tres capas de la invención comprende: (1) 25 por ciento en peso de una capa exterior, basado en el peso total de la película de tres capas, que se fabricó mediante el extrusor número 1, que comprende Ultramid C33L01; (2) 50 por ciento en peso de una capa interior, basado en el peso total de la película de tres capas, que se fabricó mediante el extrusor número 2, que comprende 90 por ciento en peso de ATTANE™ 4201 y 10 por ciento en peso de AMPLIFY™ GR-205, basado en el peso total de la capa interior; (3) 25 por ciento en peso de composición sellante 3 de la invención, como se ha descrito anteriormente, basado en el peso total de la película de tres capas, que se fabricó mediante el extrusor número 3.

45 La película 4 de tres capas de la invención comprende: (1) 25 por ciento en peso de una capa exterior, basado en el peso total de la película de tres capas, que se fabricó mediante el extrusor número 1, que comprende Ultramid C33L01; (2) 50 por ciento en peso de una capa interior, basado en el peso total de la película de tres capas, que se fabricó mediante el extrusor número 2, que comprende 90 por ciento en peso de ATTANE™ 4201 y 10 por ciento en peso de AMPLIFY™ GR-205, basado en el peso total de la capa interior; (3) 25 por ciento en peso de la composición sellante 4 de la invención, como se ha descrito anteriormente, basado en el peso total de la película de tres capas, que se fabricó mediante el extrusor número 3.

50 Las películas 1-4 de tres capas de la invención se probaron para sus propiedades sellantes, y los resultados se presentan en las figuras 23 y 24.

Películas 1-5 comparativas de tres capas

55 Las películas 1-5 comparativas de tres capas se fabricaron mediante procedimiento de coextrusión. El aparato de fabricación contiene tres extrusores: (1) extrusor 1 que tiene un diámetro de tambor de 25 mm ; (2) extrusor 2 que tiene un diámetro de tambor de 30 mm , y (3) extrusor 3 que tiene un diámetro de tambor de 25 mm , cada uno de los cuales puede fabricar una capa de película. La producción total media de los tres extrusores, dependiente del

material, es aproximadamente 10-15 kg/hr. Cada extrusor tiene un solo husillo de espira estándar transportador. El diámetro de boquilla es 60 mm. La velocidad máxima de separación de la línea es 30 m/min. Las condiciones de extrusión se presentan en las Tablas 6-7.

5 La película 1 comparativa de tres capas comprende (1) 25 por ciento en peso de una capa exterior, basado en el peso total de la película de tres capas, que se fabricó mediante el extrusor número 1, que comprende Ultramid C33L01; (2) 50 por ciento en peso de una capa interior, basado en el peso total de la película de tres capas, que se fabricó mediante el extrusor número 2, que comprende 90 por ciento en peso de ATTANE™ 4201 y 10 por ciento en peso de AMPLIFY™ GR-205, basado en el peso total de la capa interior; (3) 25 por ciento en peso de composición sellante comparativa 1, como se ha descrito anteriormente, basado en el peso total de la película de tres capas, que se fabricó mediante el extrusor número 3.

10 La película 2 comparativa de tres capas comprende: (1) 25 por ciento en peso de una capa exterior, basado en el peso total de la película de tres capas, que se fabricó mediante el extrusor número 1, que comprende Ultramid C33L01; (2) 50 por ciento en peso de una capa interior, basado en el peso total de la película de tres capas, que se fabricó mediante el extrusor número 2, que comprende 90 por ciento en peso de ATTANE™ 4201 y 10 por ciento en peso de AMPLIFY™ GR-205, basado en el peso total de la capa interior; (3) 25 por ciento en peso de composición sellante comparativa 2, como se ha descrito anteriormente, basado en el peso total de la película de tres capas, que se fabricó mediante el extrusor número 3.

15 La película 3 comparativa de tres capas comprende: (1) 25 por ciento en peso de una capa exterior, basado en el peso total de la película de tres capas, que se fabricó mediante el extrusor número 1, que comprende Ultramid C33L01; (2) 50 por ciento en peso de una capa interior, basado en el peso total de la película de tres capas, que se fabricó mediante el extrusor número 2, que comprende 90 por ciento en peso de ATTANE™ 4201 y 10 por ciento en peso de AMPLIFY™ GR-205, basado en el peso total de la capa interior; (3) 25 por ciento en peso de composición sellante comparativa 3, como se ha descrito anteriormente, basado en el peso total de la película de tres capas, que se fabricó mediante el extrusor número 3.

20 La película 4 comparativa de tres capas comprende: (1) 25 por ciento en peso de una capa exterior, basado en el peso total de la película de tres capas, que se fabricó mediante el extrusor número 1, que comprende Ultramid C33L01; (2) 50 por ciento en peso de una capa interior, basado en el peso total de la película de tres capas, que se fabricó mediante el extrusor número 2, que comprende 90 por ciento en peso de ATTANE™ 4201 y 10 por ciento en peso de AMPLIFY™ GR-205, basado en el peso total de la capa interior; (3) 25 por ciento en peso de composición sellante comparativa 4, como se ha descrito anteriormente, basado en el peso total de la película de tres capas, que se fabricó mediante el extrusor número 3.

25 La película 5 comparativa de tres capas comprende: (1) 25 por ciento en peso de una capa exterior, basado en el peso total de la película de tres capas, que se fabricó mediante el extrusor número 1, que comprende Ultramid C33L01; (2) 50 por ciento en peso de una capa interior, basado en el peso total de la película de tres capas, que se fabricó mediante el extrusor número 2, que comprende 90 por ciento en peso de ATTANE™ 4201 y 10 por ciento en peso de AMPLIFY™ GR-205, basado en el peso total de la capa interior; (3) 25 por ciento en peso de composición sellante comparativa 5, como se ha descrito anteriormente, basado en el peso total de la película de tres capas, que se fabricó mediante el extrusor número 3.

30 Las películas 1-5 comparativas de tres capas se probaron para sus propiedades sellantes, y los resultados se presentan en las figuras 23 y 24.

Tabla 1

ID de muestra	Interpolímero de etileno-octeno C	Interpolímero de etileno-octeno D	Interpolímero de etileno-octeno E	Interpolímero de etileno-octeno B	Interpolímero de etileno-octeno A
Densidad (g/cm ³)	0,9029	0,9071	---	0,9014	0,9141
I ₂ (g/10 minutos)	0,9	0,8	---	1,0	1,5
I ₁₀ /I ₂	10,7	7,3	---	6,5	7,3
Insaturación/1.000.000C					
vinileno	9	12	49	6	41
trisustituida	2	3	22	0	32
vinilo	38	47	277	25	149
vinilideno	7	6	53	1	30
Insaturación total	55	68	401	32	251
CEF					
Indice de distribución de comonomero	0,911	0,910	0,476	0,956	0,246
Desvest.	9,725	12,332	18,615	6,625	27,884
Semianchura, C	23,568	19,515	22,384	7,537	42,67
Semianchura/Desvest.	2,423	1,582	1,202	1,138	1,530
CDC(Constante de Distribución de Comonomero)	37,6	57,5	39,6	84,0	16,1
% en peso de material que eluye por encima de 94,0°C	0,0%	0,1%	25,2%	0,0%	27,0%
GPC convencional					
M _n	39079	45450	27642	45650	28800
M _w	93498	98850	118042	95860	105100
M _z	173835	184300	357962	162800	374900
M _w /M _n	2,4	2,2	4,3	2,1	3,6
Reología					
Viscosidad (Pa.s)	13236	14378	10455	9372	6256
Pm-GPC	93498	98850	118042	95860	105100
ZSVR	4,2	3,7	1,4	2,7	1,3
DSC					
Tm(°C)	102,1	105,9	---	97,9	120,2
Calor de fusión (J/g)	109	117	---	106	132
% de crist.	37,3%	40,1%	---	36,2%	45,1%

Tabla 2

1. ALIMENTACIONES DE REACTOR	Unidad	Interpolímero de Etileno-Octeno C
Temperatura de Alimentación del Reactor Primario	°C	35,02
Flujo Total de Disolvente del Reactor Primario	kg/hr	479,58
Flujo de Etileno de Nueva Aportación del Reactor Primario	kg/hr	83,35
Flujo Total de Etileno del Reactor Primario	kg/hr	87,17
Tipo de Comonomero Usado		1-octeno
Flujo de Comonomero de Nueva Aportación del Reactor Primario	kg/hr	30,41
Flujo Total de Comonomero del Reactor Primario	kg/hr	47,21
Relación de Comonomero/Olefina del Reactor Primario	%	35,11
Relación de Disolvente/Etileno de Alimentación del Reactor Primario	Relación	5,75
Flujo de Hidrógeno de Nueva Aportación del Reactor Primario	cm ³ estándar/min	2717
Porcentaje en Moles de Hidrógeno del Reactor Primario	% en moles	0,2272
Temperatura de Alimentación del Reactor Secundario	°C	34,55
Flujo Total de Disolvente del Reactor Secundario	kg/hr	190,54
Flujo de Etileno de Nueva Aportación del Reactor Secundario	kg/hr	71,32
Flujo Total de Etileno del Reactor Secundario	kg/hr	72,96
Flujo de Comonomero de Nueva Aportación del Reactor Secundario	kg/hr	0,00
Flujo Total de Comonomero del Reactor Secundario	kg/hr	7,45
Relación de Comonomero/Olefina del Reactor Secundario	%	9,24
Relación de Disolvente/Etileno de Alimentación del Reactor Secundario	Relación	2,67
Flujo de Hidrógeno de Nueva Aportación del Reactor Secundario	cm ³ estándar/min	3029
Porcentaje en Moles de Hidrógeno del Reactor Secundario	% en moles	0,2966
Ubicación de la Inyección de Comonomero de Nueva Aportación	---	Reactor Secundario

Tabla 3

2. REACCION	Unidad	Interpolímero de Etileno-Octeno C
Temperatura de Control del Reactor Primario	°C	150,02
Presión Manométrica del Reactor Primario	kPa	4998,76
Conversión de Etileno en el Reactor Primario	%	94,87
Porcentaje de Sólidos del Reactor Primario	%	20,16
Tiempo de Residencia de Polímero en el Reactor Primario	hr	0,29
Temperatura de Control del Reactor Secundario	°C	190,04
Presión Manométrica del Reactor Secundario	kPa	5000,41
Conversión de Etileno en el Reactor Secundario	%	84,99
Porcentaje de Sólidos del Reactor Secundario	%	23,64
Tiempo de Residencia de Polímero en el Reactor Secundario	hr	0,11
Conversión de Etileno a la Salida	%	92,06
Separación del Reactor Primario	%	58,33
3. CATALIZADOR		
Tipo de Catalizador del Reactor Primario	---	Catalizador Basado en Zirconio
Flujo de Catalizador del Reactor Primario	kg/hr	0,267
Concentración de Catalizador del Reactor Primario	ppm	54,71
Rendimiento Catalítico del Reactor Primario	10 ⁶ Lb	7,76
Peso en Moles de Catalizador-1 del Reactor Primario	Pm	90,86
Relación Molar de Cocatalizador-1 del Reactor Primario	Relación	3,07
Tipo de Cocatalizador-1 del Reactor Primario	---	RIBS-2
Flujo de Cocatalizador-1 del Reactor Primario	kg/hr	0,1224
Concentración de Cocatalizador-1 del Reactor Primario	ppm	4874,87
Relación Molar de Cocatalizador-2 del Reactor Primario	Relación	10,06
Tipo de Cocatalizador-2 del Reactor Primario	---	MMAO
Flujo de Cocatalizador-2 del Reactor Primario	kg/hr	0,1224
Concentración de Cocatalizador-2 del Reactor Primario	ppm	359,47
Tipo de Catalizador del Reactor Secundario	---	Catalizador Basado en Zirconio
Flujo de Catalizador del Reactor Secundario	kg/hr	1,46
Concentración de Catalizador del Reactor Secundario	ppm	54,71
Rendimiento Catalítico del Reactor Secundario	10 ⁶ Lb	1,02
Relación Molar de Cocatalizador-1 del Reactor Secundario	Relación	1,48
Tipo de Cocatalizador-1 del Reactor Secundario	---	RIBS-2
Flujo de Cocatalizador-1 del Reactor Secundario	kg/hr	0,322
Concentración de Cocatalizador-1 del Reactor Secundario	ppm	4874,87
Relación Molar de Cocatalizador-2 del Reactor Secundario	Relación	9,88
Tipo de Cocatalizador-2 del Reactor Secundario	---	MMAO-3A
Flujo de Cocatalizador-2 del Reactor Secundario	kg/hr	0,653
Concentración de Cocatalizador-2 del Reactor Secundario	ppm	359,47
4. POLIMERO		
Area Media de Gel GI200	mm ² /24,6 cm ³	1,46
Area de Gel GI200 de la Desv. Est.	mm ² /24,6 cm ³	2,99

Tabla 4

	Inventiva 1	Inventiva 2	Inventiva 3	Inventiva 4
Abertura de Boquilla (mm)	2,0	2,0	2,0	2,0
BUR (Relación de soplado)	2,5	2,5	2,5	2,5
Espesor (μm)	88,9	88,9	88,9	88,9
Temperatura de Boquilla 5 ($^{\circ}\text{C}$)	231	230	230	231
Temperatura de Boquilla 4 ($^{\circ}\text{C}$)	231	230	230	230
Temperatura de Boquilla 3 ($^{\circ}\text{C}$)	230	230	230	230
Temperatura de Boquilla 2 ($^{\circ}\text{C}$)	231	232	232	232
Temperatura de Boquilla 1 ($^{\circ}\text{C}$)	230	230	230	230
Despegue (m/min)	5	5	5	5,2
Soplador (%)	67	67	68	68
Ancho de película plana (cm)	23,0	23,5	23,5	23,0
Línea de Congelación (cm)	17,27	15,59	15,54	15,54
Producción Total (kg/hr)	5,53	5,49	5,85	6,08

Tabla 5

	Inventiva 1	Inventiva 2	Inventiva 3	Inventiva 4
Extrusor 1				
Temperatura de tambor 1 (°C)	180	180	180	180
Temperatura de tambor 2 (°C)	210	210	210	210
Temperatura de tambor 3 (°C)	230	230	230	230
Temperatura de tambor 4 (°C)	230	230	230	230
Temperatura de adaptador (°C)	230	230	230	230
Temperatura de tubo (°C)	230	230	230	230
Presión (kPa)	9300	11300	9700	9700
Corriente de motor (A)	1,8	2,1	2	2,2
Producción (kg/hr)	3,3	3,2	3,9	4,2
Velocidad de Husillo (rpm)	56	62	67	67
Extrusor 2				
Temperatura de tambor 1 (°C)	195	195	195	196
Temperatura de tambor 2 (°C)	220	220	220	220
Temperatura de tambor 3 (°C)	196	196	196	195
Temperatura de tambor 4 (°C)	194	194	196	194
Temperatura de adaptador (°C)	225	225	225	225
Temperatura de tubo (°C)	225	225	225	225
Presión (kPa)	35200	35400	32100	31100
Corriente de motor (A)	6,6	6,4	6,5	6,2
Producción (kg/hr)	5,9	6,0	6,1	6,1
Velocidad de Husillo (rpm)	72	71	71	71
Extrusor 3				
Temperatura de tambor 1 (°C)	190	190	190	190
Temperatura de tambor 2 (°C)	220	220	220	220
Temperatura de tambor 3 (°C)	186	183	185	184
Temperatura de tambor 4 (°C)	184	184	185	184
Temperatura de adaptador (°C)	225	225	225	225
Temperatura de tubo (°C)	225	225	225	225
Presión (kPa)	20300	26900	21600	22400
Corriente de motor (A)	3,8	4,6	4,0	4,7
Producción (kg/hr)	3,0	2,9	2,9	3,1
Velocidad de Husillo (rpm)	67	67	67	67

Tabla 6

	Comparativa 1	Comparativa 2	Comparativa 3	Comparativa 4	Comparativa 5
Abertura de Boquilla (mm)	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
BUR (Relación de soplado)	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Espesor (μm)	88,9	88,9	88,9	88,9	88,9
Temperatura de Boquilla 5 ($^{\circ}\text{C}$)	230	230	230	230	230
Temperatura de Boquilla 4 ($^{\circ}\text{C}$)	230	230	230	230	230
Temperatura de Boquilla 3 ($^{\circ}\text{C}$)	230	230	230	230	230
Temperatura de Boquilla 2 ($^{\circ}\text{C}$)	232	232	231	232	232
Temperatura de Boquilla 1 ($^{\circ}\text{C}$)	230	230	230	230	230
Despegue (m/min)	5	5	5	5	5,1
Soplador (%)	67	67	67	67	68
Ancho de película plana (cm)	24,0	23,0	23,25	24,0	23,75
Línea de Congelación (cm)	15,24	17,02	17,02	15,62	15,54
Producción Total (kg/hr)	12,5	12,3	12,7	12,2	12,4

Tabla 7

	Comparativa 1	Comparativa 2	Comparativa 3	Comparativa 4	Comparativa 5
Extrusor 1					
Temperatura de tambor 1 (°C)	180	180	180	180	180
Temperatura de tambor 2 (°C)	210	210	210	210	210
Temperatura de tambor 3 (°C)	230	230	230	231	230
Temperatura de tambor 4 (°C)	230	230	230	230	230
Temperatura de adaptador (°C)	230	230	230	230	230
Temperatura de tubo (°C)	230	230	230	230	230
Presión (kPa)	10200	11800	10900	11900	9800
Corriente de motor (A)	1,6	2,5	2	2,5	1,8
Producción (kg/hr)	3,6	3,8	3,9	3,5	3,4
Velocidad de Husillo (rpm)	67	62	62	67	67
Extrusor 2					
Temperatura de tambor 1 (°C)	195	195	195	195	195
Temperatura de tambor 2 (°C)	220	220	220	219	220
Temperatura de tambor 3 (°C)	195	196	194	194	195
Temperatura de tambor 4 (°C)	195	196	195	194	194
Temperatura de adaptador (°C)	225	225	225	225	225
Temperatura de tubo (°C)	225	225	225	225	225
Presión (kPa)	36300	37200	36000	36600	32100
Corriente de motor (A)	6,2	6,6	6,3	6,3	6,3
Producción (kg/hr)	5,9	5,8	5,8	5,7	6,0
Velocidad de Husillo (rpm)	71	71	71	71	71
Extrusor 3					
Temperatura de tambor 1 (°C)	190	190	190	190	190
Temperatura de tambor 2 (°C)	220	220	220	220	220
Temperatura de tambor 3 (°C)	183	184	185	187	186
Temperatura de tambor 4 (°C)	185	184	184	186	186
Temperatura de adaptador (°C)	225	225	225	225	225
Temperatura de tubo (°C)	225	225	225	225	225
Presión (kPa)	20500	24900	24200	28400	20100
Corriente de motor (A)	3,6	4,1	3,7	5,0	4,3
Producción (kg/hr)	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Velocidad de Husillo (rpm)	67	67	67	67	6,7

Métodos de prueba

Estos métodos incluyen los siguientes:

Densidad

- 5 Las muestras que se miden para la densidad se preparan según la norma ASTM D-1928. Las medidas se realizan antes de una hora tras el prensado de las muestras usando la norma ASTM D-792, Método B.

Índice de fluidez

El índice de fluidez (I_2) se mide según la norma ASTM-D 1238, Condición 190°C/12,6 kg, y se presenta en gramos eluidos cada 10 minutos. El índice de fluidez (I_{10}) se mide según la norma ASTM-D 1238, Condición 190°C/10 kg, y se presenta en gramos eluidos cada 10 minutos.

- 10 **Cristalinidad por DSC**

Se puede usar la calorimetría diferencial de barrido (DSC) para medir el comportamiento de fusión y cristalización de un polímero en un amplio intervalo de temperatura. Por ejemplo, para realizar este análisis se usa el TA Instruments Q1000 DSC dotado de un RCS (sistema de enfriamiento refrigerado) y un muestreador automático. Durante la prueba se usa un flujo de gas de purga, de nitrógeno, de 50 ml/min. Cada muestra se presiona en estado fundido en una película fina a aproximadamente 175°C; la muestra fundida se enfría después al aire hasta la temperatura ambiente (~25°C). Del polímero enfriado se extrae una muestra de 3-10 mg, de 6 mm de diámetro, se pesa, se coloca en un recipiente de aluminio ligero (aproximadamente 50 mg), y se cierra engarzado. El análisis se realiza a continuación para determinar sus propiedades térmicas.

- 20 El comportamiento térmico de la muestra se determina aumentando la temperatura de la muestra y disminuyéndola para crear un flujo de calor frente al perfil de temperatura. En primer lugar, la muestra se calienta rápidamente a 180°C y se mantiene isotérmica durante 3 minutos para eliminar su historia térmica. A continuación, la muestra se enfría a -40°C a una velocidad de enfriamiento de 10°C/minuto y se mantiene isotérmica a -40°C durante 3 minutos. La muestra se calienta después a 150°C (esta es la rampa "segunda de calor") a una velocidad de calentamiento de 10°C/minuto. Se registran las curvas de enfriamiento y segundo calentamiento. La curva de enfriamiento se analiza fijando los extremos de la línea de base desde el comienzo de la cristalización hasta -20°C. La curva de calor se analiza fijando los extremos de la línea de base desde -20°C hasta el final de la fusión. Los valores determinados son temperatura pico de fusión (T_m), temperatura pico de cristalización (T_c), calor de fusión (H_f) (en Julios por gramo), y el % de cristalinidad calculado para muestras usando la ecuación apropiada, por ejemplo usando la Ecuación 1 para el interpolímero de etileno/alfa-olefina, como se muestra en la Figura 1.

- 30 De la segunda curva de calor se presentan el calor de fusión (H_f) y la temperatura pico de fusión. De la curva de enfriamiento se determina la temperatura pico de cristalización.

Barrido de frecuencias de espectroscopía mecánica dinámica (DMS)

- 35 Se realizaron barridos de frecuencia a temperatura constante, reología de fusión, usando un reómetro TA Instruments Advanced Rheometric Expansion System (ARES) dotado de placas paralelas de 25 mm bajo una purga de nitrógeno. Los barridos de frecuencia se realizaron a 190°C para todas las muestras a una abertura de 2,0 mm y a una deformación constante de 10%. El intervalo de frecuencias fue de 0,1 a 100 radianes/s. La respuesta a la tensión se analizó en términos de amplitud y fase, a partir de las que se calcularon el módulo de almacenamiento (G'), módulo de pérdida (G'') y viscosidad dinámica de fusión (η^*).

Cromatografía de filtración en gel (GPC)

- 40 Se probaron interpolímeros de etileno/alfa-olefina para determinar sus propiedades mediante GPC, según el procedimiento siguiente. El sistema de GPC consiste en un cromatógrafo Waters (Milford, MA) de alta temperatura a 150°C (otros instrumentos GPC de alta temperatura adecuados incluyen Polymer Laboratories (Shropshire, UK) Model 210 y Model 220) dotado de un refractómetro diferencial incorporado (RI). Los detectores adicionales pueden incluir un detector infrarrojo IR4 de Polymer ChAR (Valencia, España), detector de dispersión de luz láser con doble ángulo, de Precision Detectors (Amherst, MA) Model 2040, y un viscosímetro Viscotek (Houston, TX) 150R de 4 capilares para disoluciones. Una GPC con los dos últimos detectores independientes y al menos uno de los primeros detectores se llama a veces "3D-GPC", mientras que el término "GPC" solo se refiere generalmente a GPC convencional. Dependiendo de la muestra, para fines de cálculo se usa ya sea el ángulo de 15 grados o el ángulo de 90 grados del detector de dispersión de luz. La recogida de datos se realiza usando el software Viscotek TriSEC, Version 3, y un Viscotek Data Manager DM400 de 4 canales. El sistema también está dotado de un dispositivo de desgasificación de disolvente en línea, de Polymer Laboratories (Shropshire, UK). Se pueden usar columnas de GPC de alta temperatura adecuadas, tales como cuatro columnas de 30 cm de longitud Shodex HT803 de 13 micrómetros o cuatro columnas Polymer Labs de 30 cm de empaquetamiento con tamaño de poro mixto de 20 micrómetros (MixA LS, Polymer Labs). El compartimento del carrusel de muestras se hace funcionar a 140°C y el

compartimento de columnas se hace funcionar a 150°C. Las muestras se preparan a una concentración de 0,1 gramos de polímero en 50 mililitros de disolvente. El disolvente cromatográfico y el disolvente de preparación de muestras contienen 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). Ambos disolventes se borbotean con nitrógeno. Las muestras de poli(etileno) se agitan suavemente a 160°C durante cuatro horas. El volumen de inyección es 200 microlitros. El caudal a través del GPC se fija en 1 ml/min.

El conjunto de columnas de GPC se calibra antes de realizar los Ejemplos mediante la preparación de veintidós patrones de poli(estireno) de estrecha distribución de pesos moleculares. El peso molecular (MW) de los patrones varía de 580 a 8.400.000 gramos por mol, y los patrones están contenidos en 6 mezclas cóctel. Cada mezcla de patrones tiene al menos una década de separación entre pesos moleculares individuales. Las mezclas de patrones se compran de Polymer Laboratories (Shropshire, UK). Los patrones de poliestireno se preparan a 0,025 g en 50 mL de disolvente para pesos moleculares iguales o mayores que 1.000.000 gramos por mol y 0,05 g en 50 ml de disolvente para pesos moleculares menores que 1.000.000 gramos por mol. Los patrones de poli(estireno) se disolvieron a 80°C con agitación suave durante 30 minutos. Las mezclas de distribución estrecha de patrones se ejecutan primero y en orden decreciente de componentes de peso molecular más alto para minimizar la degradación. Los pesos moleculares pico de patrones se convierten en M_w de poli(etileno) usando los valores de K y a (a veces llamado α) de Mark-Houwink mencionados más adelante para poli(estireno) y poli(etileno). Ver la sección de Ejemplos para una demostración de este procedimiento. Con 3D-CPG, el peso molecular medio ponderal absoluto (" $M_{w,Abs}$ ") y la viscosidad intrínseca se obtienen también independientemente de patrones de poli(etileno) de distribución estrecha adecuados usando las mismas condiciones mencionadas previamente. Estos patrones de poli(etileno) lineales de distribución estrecha se pueden obtener de Polymer Laboratories (Shropshire, UK; Part No.'s PL2650-0101 and PL2650-0102). El enfoque sistemático para la determinación de desajustes en multi-detectores se realiza de una manera consistente con la publicada por Balke, Mourey, et al. (Mourey and Balke, *Chromatography Polym.*, Chapter 12, (1992)) (Balke, Thitiratsakul, Lew, Cheung, Mourey, *Chromatography Polym.*, Chapter 13, (1992), optimizando los resultados de $\log(M_w)$ y viscosidad intrínseca) con triple detector de poli(estireno) de distribución ancha Dow 1683 (American Polymer Standards Corp.; Mentor, OH) o su equivalente a los resultados de calibración de columna con patrones de distribución estrecha de la curva de calibración de patrones de poli(estireno) de distribución estrecha. Los datos de pesos moleculares, que justifican la determinación de desajustes de volumen detector, se obtienen de una manera consistente con la publicada por Zimm (Zimm, B.H., *J. Chem. Phys.*, 16, 1099 (1948)) y Kratochvil (Kratochvil, P., *Classical Light Scattering from Polymer Solutions*, Elsevier, Oxford, NY (1987)). La concentración global inyectada usada en la determinación del peso molecular se obtiene a partir del área del detector de masas y la constante del detector de masas procedente de un homopolímero de poli(etileno) lineal adecuado, o uno de los patrones de poli(etileno). Los pesos moleculares calculados se obtienen usando una constante de dispersión de luz derivada de uno o más de los patrones de poli(etileno) mencionados y un coeficiente de concentración del índice de refracción, dn/dc , de 0,104. Generalmente, la respuesta del detector de masas y la constante de dispersión de la luz se deben determinar a partir de un patrón lineal con un peso molecular por encima de aproximadamente 50.000 daltons. La calibración del viscosímetro se puede conseguir usando los métodos descritos por el fabricante o alternativamente usando los valores publicados de patrones lineales adecuados tales como Standard Reference Materials (SRM) 1475a, 1482a 1483, o 1484a. Las concentraciones cromatográficas se asumen suficientemente bajas para eliminar aplicar los efectos de los segundos coeficientes viriales (efectos de la concentración en el peso molecular).

g' por 3d-GPC

El índice (g') para el polímero muestra se determina calibrando primeramente los detectores de dispersión de la luz, viscosidad, y concentración como se describe en el método de Gel Permeation Chromatography supra con homopolímero de poli(etileno) SRM 1475a (o una referencia equivalente). Los desajustes de los detectores de dispersión de luz y viscosímetro se determinan con relación al detector de concentración como se describe en la calibración. Las líneas de base se restan de los cromatogramas de dispersión de la luz, viscosímetro, y concentración, y las ventanas de integración se fijan después asegurándose de integrar todo el intervalo de volúmenes de retención de bajo peso molecular en los cromatogramas de dispersión de luz y viscosímetro que indican la presencia de polímero detectable a partir del cromatograma de índices de refracción. Se usa un poli(etileno) homopolímero lineal para establecer una línea de referencia lineal de Mark-Houwink (MH) inyectando una referencia de poli(etileno) de distribución ancha de pesos moleculares, tal como el patrón SRM1475a, calculando el archivo de datos, y registrando la viscosidad intrínseca (IV) y peso molecular (M_w), cada uno derivado de los detectores de dispersión de la luz y viscosidad, respectivamente, y la concentración determinada a partir de la constante de masa del detector RI para cada segmento cromatográfico. Para el análisis de muestras se repite el procedimiento para cada segmento cromatográfico para obtener una línea Mark-Howink de muestra. Téngase en cuenta que para algunas muestras los pesos moleculares inferiores, la viscosidad intrínseca y los datos de peso molecular pueden necesitar ser extrapolados de manera que el peso molecular y viscosidad intrínseca medidos se aproximen asintóticamente a una curva de calibración GPC de homopolímero lineal. Con este fin, muchas muestras de polímero a base de etileno muy ramificado requieren que la línea de referencia lineal se desplace ligeramente para justificar la contribución de ramificación de cadena corta antes de proseguir con el cálculo del índice de ramificación (g') de cadena larga.

Se calcula una g-prima (g_i') para cada segmento cromatográfico (i) de muestra ramificada y midiendo el peso molecular (M_i) según la Ecuación 2, como se muestra en la Figura 2, en donde el cálculo utiliza la $IV_{\text{referencia lineal},j}$ a peso molecular equivalente, M_j , en la muestra de referencia lineal. En otras palabras, el segmento (i) de IV de muestra y el segmento (j) de IV de referencia tienen el mismo peso molecular ($M_i = M_j$). Para simplificar, los segmentos de $IV_{\text{referencia lineal},j}$ se calculan a partir de un ajuste polinómico de quinto orden del gráfico de Mark-Houwink de referencia. La relación IV, o g_i' , se obtiene solamente a pesos moleculares mayores que 3.500 a causa de limitaciones señal-ruido en los datos de dispersión de luz. El número de ramificaciones a lo largo del polímero de muestra (B_n) en cada segmento de datos (i) se puede determinar usando la Ecuación 3, como se muestra en la Figura 3, asumiendo un factor épsilon de 0,75 de blindaje de viscosidad. Finalmente, la cantidad LCBf media por 1000 carbonos del polímero a través de todos los segmentos (i) se puede determinar usando la Ecuación 4, como se muestra en la Figura 4.

Índice de ramificación gpcBR por 3D-GPC

En la configuración 3D-GPC se pueden usar los patrones de poli(etileno) y poli(estireno) para medir las constantes de Mark-Houwink, K y α , independientemente para cada uno de los tipos de polímeros, poli(estireno) y poli(etileno). Estos se pueden usar para refinar los pesos moleculares equivalentes de poli(etileno) según Williams y Ward en la aplicación de los métodos siguientes.

El índice de ramificación gpcBR se determina calibrando primero los detectores de dispersión de luz, viscosidad, y concentración como se ha descrito previamente. Las líneas de base se restan después de los cromatogramas de dispersión de luz, viscosímetro y concentración. Las ventanas de integración se fijan después para asegurar la integración de todo el intervalo de volúmenes de retención de bajo peso molecular en los cromatogramas de dispersión de luz y viscosímetro que indican la presencia de polímero detectable a partir del cromatograma de índices de refracción. Después se usan los patrones de poli(etileno) lineal para establecer las constantes de Mark-Houwink de poli(etileno) y poli(estireno) como se ha descrito previamente. Tras obtener las constantes, los dos valores se usan para construir dos calibraciones ("cc") convencionales de referencia lineal para el peso molecular de poli(etileno) y viscosidad intrínseca de poli(etileno) como una función del volumen de elución, como se muestra en las Ecuaciones 5 y 6, Figuras 5 y 6, respectivamente.

El índice de ramificación gpcBR es un método robusto para la caracterización de ramificación de cadena larga. Ver Ya, Wallace W., "Examples of Using 3D-GPC – TREF for Polyolefin Characterization", *Macromol. Symp.*, 2007, 257, 29-45. El índice evita los cálculos de 3D-GPC segmento por segmento usados tradicionalmente en la determinación de valores de g' y cálculos de frecuencia de ramificación a favor de áreas de detector de polímero y productos escalares de áreas globalmente. A partir de los datos de 3D-GPC, se puede obtener el M_w aparente de la muestra por el detector de dispersión de luz (LS) usando el método de área de pico. El método evita la relación segmento por segmento de la señal del detector de dispersión de luz sobre la señal del detector de concentración como se requiere en la determinación de g' .

El cálculo del área en la Ecuación 7, mostrada en la Figura 7, ofrece más precisión porque como un área total de muestra es mucho menos sensible a la variación causada por el ruido del detector y ajustes de GPC sobre línea de base y límites de integración. Más importante, el cálculo de área de pico no se ve afectada por los desajustes de volumen del detector. Similarmente, la viscosidad intrínseca (IV) de alta precisión de la muestra se obtiene por el método del área indicado en la Ecuación 8, como se muestra en la Figura 8, en donde DP_i representa la señal de presión diferencial monitorizada directamente desde el viscosímetro en línea.

Para determinar el índice de ramificación gpcBR se usa el área de elución de dispersión de luz para el polímero de la muestra para determinar el peso molecular de la muestra. Para determinar la viscosidad intrínseca (IV o $[\eta]$) de la muestra se usa el área de elución del detector de viscosidad para el polímero de la muestra.

Inicialmente, el peso molecular y la viscosidad intrínseca para una muestra patrón de poli(etileno) lineal, tal como SRM1475a o uno equivalente, se determinan usando las calibraciones convencionales tanto para el peso molecular como para la viscosidad intrínseca como una función del volumen de elución, por las Ecuaciones 9 y 10, como se muestran en las Figuras 9 y 10, respectivamente.

La Ecuación 11, como se muestra en la Figura 11, se usa para determinar el índice de ramificación gpcBR, en donde $[\eta]$ es la viscosidad intrínseca medida, $[\eta]_{cc}$ es la viscosidad intrínseca a partir de la calibración convencional, M_w es el peso molecular medio ponderado medido, y $M_{w,cc}$ es el peso molecular medio ponderado de la calibración convencional. El M_w por dispersión de luz (LS) usando la Ecuación 7, como se muestra en la Figura 7, se conoce normalmente como el M_w absoluto; mientras que el $M_{w,cc}$ de la Ecuación 9, como se muestra en la Figura 9, usando la curva de calibración de pesos moleculares por GPC convencional, se conoce a menudo como M_w de cadena polimérica. Todos los valores estadísticos con el subíndice "cc" se determinan usando sus respectivos volúmenes de elución, la calibración convencional correspondiente como se ha descrito previamente, y la concentración (C_i) derivada de la respuesta del detector de masas. Los valores no subindicados son valores medidos basados en el detector de masas, LALLS, y áreas del viscosímetro. El valor de K_{PE} se ajusta de forma iterativa hasta que la muestra de referencia lineal tiene un valor medido gpcBR de cero. Por ejemplo, los valores finales para α y Log K

para la determinación de gpcBR en este caso particular son 0,725 y -3,355, respectivamente, para poli(etileno), y 0,722 y -3,993 para poli(estireno), respectivamente

Una vez que se han determinado los valores de K y α , el procedimiento se repite usando las muestras ramificadas. Las muestras ramificadas se analizan usando las constantes de Mark-Houwink finales como los mejores valores de calibración "cc" y aplicando las Ecuaciones 7-11, como es muestran en las Figuras 7-11, respectivamente.

La interpretación de gpcBR es sencilla. Para polímeros lineales, el gpcBR calculado a partir de la Ecuación 11, como se muestra en la Figura 11, estará cerca de cero puesto que los valores medidos por LS y viscosimetría estarán cerca del patrón de calibración convencional. Para polímeros ramificados, el gpcBR será mayor que cero, especialmente con altos niveles de LCB, porque el M_w del polímero medido será mayor que el $M_{w,cc}$ calculado, y la IV_{cc} calculada será mayor que la viscosidad intrínseca del polímero medida (IV). De hecho, el valor gpcBR representa el cambio de IV fraccionario debido al efecto de contracción del tamaño molecular como resultado de la ramificación polimérica. Un valor gpcBR de 0,5 a 2,0 significaría un efecto de contracción de tamaño molecular de la IV a nivel de 50% y 200%, respectivamente, en comparación con una molécula de polímero lineal de peso equivalente.

Para estos Ejemplos particulares, la ventaja de usar gpcBR en comparación con los cálculos del índice g' y frecuencia de ramificación es debido a la mayor precisión del gpcBR. Todos los parámetros usados en la determinación del índice gpcBR se obtienen con buena precisión y no están afectados perjudicialmente por la baja respuesta del detector 3D-GPC a alto peso molecular del detector de concentración. Los errores en la alineación del volumen detector tampoco afectan a la precisión de la determinación del índice gpcBR. En otros casos particulares, otros métodos para determinar los momentos M_w pueden ser preferibles a la técnica mencionada anteriormente.

Método de CEF

El análisis de distribución de comonomero se realiza con Fraccionamiento por Elución y Cristalización (CEF) (PolymerChar en España) (B Monrabal et al, Macromol. Symp. 257, 71-79 (2.007)). Se usa como disolvente ortodichlorobenceno (ODCB) con 600 ppm de antioxidante hidroxitolueno butilado (BHT). La preparación de las muestras se hace con muestreador automático a 160°C durante 2 horas bajo agitación a 4 mg/ml (a menos que se especifique de otro modo). El volumen de inyección es 300 μ l. El perfil de temperatura del CEF es: cristalización a 3°C/min de 110°C a 30°C, el equilibrio térmico a 30°C durante 5 minutos, elución a 3°C/min de 30°C a 140°C. El caudal durante la cristalización es 0,052 ml/min. El caudal durante la elución es 0,50 ml/min. Los datos se recogen en un punto de datos/segundo.

La columna CEF se envasa por la Dow Chemical Company con cuentas de vidrio a 125 μ m \pm 6% (MO-SCI Specialty Products) con tubo de acero inoxidable de 1/8 pulgadas (0,32 cm). Las cuentas de vidrio se lavan con ácido por MO-SCI Specialty a petición de Dow Chemical Company. El volumen de la columna es 2,06 ml. Se realiza la calibración de la temperatura de la columna usando una mezcla de poli(etileno) Lineal Material de Referencia Estándar NIST 1475a (1,0 mg/ml) y eicosano (2 mg/ml) en ODCB. La temperatura se calibra ajustando la velocidad de calentamiento de elución de manera que el poli(etileno) lineal NIST 1475a tiene una temperatura pico a 101,0°C, y el eicosano tiene una temperatura pico de 30,0°C. La resolución de la columna CEF se calcula con una mezcla de poli(etileno) lineal NIST 1475a (1,0 mg/ml) y hexacontano (Fluka, puro, \geq 97,0%, 1 mg/ml). Se consigue una separación de línea de base de hexacontano y poli(etileno) NIST. El área de hexacontano (de 35,0 a 67,0°C) al área de NIST 1475a de 67,0 a 110,0°C es 50 a 50, la cantidad de fracción soluble por debajo de 35,0°C es $<$ 1,8% en peso. La resolución de la columna CEF se define en la ecuación 12, como se muestra en la Figura 12, en donde la resolución de la columna es 6,0.

Método CDC

La constante de distribución de comonomero (CDC) se calcula a partir del perfil de distribución de comonomero por CEF. CDC se define como el Índice de Distribución de Comonomero dividido por el Factor de Forma de Distribución de Comonomero multiplicando por 100 como se muestra en la Ecuación 13, Figura 13.

El índice de distribución de comonomero representa la fracción de peso total de cadenas poliméricas con el contenido de comonomero que varía desde 0,5 de contenido medio de comonomero (C_{medio}) y 1,5 de C_{medio} de 35,0 a 119,0°C. El Factor de Forma de Distribución de Comonomero se define como una relación de la semianchura del perfil de distribución de comonomero dividido por la desviación estándar del perfil de distribución de comonomero de la temperatura pico (T_p).

La CDC se calcula a partir del perfil de distribución de comonomero por CEF, y la CDC se define como el Índice de Distribución de Comonomero dividido por el Factor de Forma de Distribución de Comonomero multiplicando por 100 como se muestra en la Ecuación 13, Figura 13, y en donde el índice de distribución de comonomero representa la fracción de peso total de cadenas poliméricas con el contenido de comonomero que varía desde 0,5 de contenido medio de comonomero (C_{medio}) y 1,5 de C_{medio} de 35,0 a 119,0°C, y en donde el Factor de Forma de Distribución de Comonomero se define como una relación de la semianchura del perfil de distribución de comonomero dividido por la desviación estándar del perfil de distribución de comonomero de la temperatura pico (T_p).

La CDC se calcula de acuerdo con los siguientes pasos:

- (A) Obtener una fracción en peso a cada temperatura (T) ($w_T(T)$), de 35,0°C a 119,0°C con un aumento escalonado de temperatura de 0,200°C de CEF según la Ecuación 14, como se muestra en la Figura 14;
- 5 (B) Calcular la temperatura media (T_{media}) en la fracción de peso acumulativo de 0,500, según la Ecuación 15, como se muestra en la Figura 15;
- (C) Calcular el correspondiente contenido de comonomero medio en % en moles (C_{medio}) a la temperatura media (T_{media}) usando la curva de calibración de contenido de comonomero según la Ecuación 16, como se muestra en la Figura 16;
- 10 (D) Construir una curva de calibración de contenido de comonomero usando una serie de materiales de referencia con cantidad conocida de contenido de comonomero, es decir, once materiales de referencia con distribución estrecha de comonomero (distribución mono-modal de comonomero en CEF de 35,0 a 119,0°C) con M_w medio ponderado de 35.000 a 115.000 (medido por medio de GPC convencional) con un contenido de comonomero que varía de 0,0% en moles a 7,0% en moles se analizan con CEF en las mismas condiciones experimentales especificadas en las secciones experimentales de CEF;
- 15 (E) Calcular la calibración del contenido de comonomero usando la temperatura pico (T_p) de cada material de referencia y su contenido de comonomero; la calibración se calcula a partir de cada material de referencia como se muestra en la Fórmula 16, Figura 16, en donde: R^2 es la constante de correlación;
- (F) Calcular el Índice de Distribución de Comonomero a partir de la fracción de peso total con un contenido de comonomero que varía de $0,5 \cdot C_{medio}$ a $1,5 \cdot C_{medio}$ y si la T_{media} es mayor que 98,0°C el Índice de Distribución de Comonomero se define como 0,95;
- 20 (G) Obtener la altura máxima de pico a partir del perfil de distribución de comonomero de CEF buscando cada punto de datos para el pico más alto de 35,0°C a 119,0°C (si los dos picos son idénticos, entonces se selecciona el pico de menor temperatura); la semianchura se define como la diferencia de temperaturas entre la temperatura anterior y la temperatura posterior a la mitad de la altura máxima de pico, la temperatura anterior a la mitad del pico máximo se busca hacia delante desde 35,0°C, mientras que la temperatura posterior a la mitad del pico máximo se busca hacia atrás desde 119,0°C, en el caso de una distribución bimodal bien definida en donde la diferencia en las temperaturas de pico es igual o mayor que 1,1 veces la suma de la semianchura de cada pico, la semianchura de la composición polimérica a base de etileno de la invención se calcula como la media aritmética de la semianchura de cada pico; y
- 25 (H) Calcular la desviación estándar de la temperatura ($Desvest$) según la Ecuación 17, como se muestra en la figura 17.
- 30

Método de viscosidad a cizalladura cero por termofluencia

Las viscosidades a cizalladura cero se obtienen por medio de ensayos de termofluencia que se realizan en un reómetro de tensión controlada AR-G2 (TA Instruments; New Castle, Del) usando placas paralelas de 25 mm de diámetro a 190°C. El horno del reómetro se fija a la temperatura de prueba durante al menos 30 minutos antes de poner a cero los accesorios. A la temperatura de prueba se inserta un disco de muestra moldeado por compresión entre las placas y se deja llegar al equilibrio durante 5 minutos. Después se baja la placa superior a 50 μm por encima de la separación de prueba deseada (1,5 mm). Cualquier material superfluo se recorta y la placa superior se baja a la separación deseada. Las medidas se hacen bajo purga de nitrógeno a un caudal de 5 L/min. El tiempo de termofluencia por defecto se fija durante 2 horas.

35

Se aplica una tensión de cizalladura baja constante de 20 Pa para todas las muestras para asegurar que la velocidad de cizalladura de estado estacionario es suficientemente baja para estar en la región Newtoniana. Las velocidades de cizalladura de estado estacionario resultantes son del orden de 10^{-3} s^{-1} para las muestras en este estudio. El estado estacionario se determina tomando una regresión lineal para todos los datos en la última ventana de tiempo del 10% del gráfico de $\log(J(t))$ frente a $\log(t)$, donde $J(t)$ es la capacidad de termofluencia y t es el tiempo de termofluencia. Si la pendiente de la regresión lineal es mayor que 0,97, se considera que se alcanza el estado estacionario, después se detiene el ensayo de termofluencia. En todos los casos de este estudio la pendiente satisface el criterio en 30 minutos. La velocidad de cizalladura del estado estacionario se determina a partir de la pendiente de la regresión lineal de todos los puntos de datos en la última ventana de tiempo del 10% del gráfico de ϵ frente a t , donde ϵ es la deformación. La viscosidad a cizalladura cero se determina a partir de la relación de la tensión aplicada a la velocidad de cizalladura de estado estacionario.

40

45

50

Para determinar si se degrada la muestra durante el ensayo de termofluencia, se realiza una prueba de cizalladura oscilatoria de pequeña amplitud antes y después de la prueba de termofluencia en la misma muestra de 0,1 a 100 rad/s. Los valores complejos de viscosidad de las dos pruebas se comparan. Si la diferencia de los valores de viscosidad a 0,1 rad/s es mayor que 5%, se considera que la muestra se ha degradado durante la prueba de termofluencia, y el resultado se desecha.

55

Relación de viscosidad a cizalladura cero

La relación de viscosidad a cizalladura cero (ZSVR) se define como la relación de la viscosidad a cizalladura cero (ZSV) del polímero de la invención a la ZSV de un material de poli(etileno) lineal con el peso molecular medio ponderado equivalente (M_{w-gpc}) como se indica en la Ecuación 18, como se muestra en la figura 18.

- 5 El valor η_0 (en Pa.s) se obtiene de la prueba de termofluencia a 190°C por medio del método descrito anteriormente. Se sabe que la ZSV de poli(etileno) lineal η_0 tiene una dependencia de ley potencial en su M_w cuando el M_w está por encima del peso molecular crítico M_c . Un ejemplo de tal relación está descrito en Karjala et al. (Annual Technical Conference – Society of Plastics Engineers (2008), 66th, 887-891) como se muestra en la Ecuación 19, como se muestra en la Figura 19, para calcular los valores de ZSVR. Con referencia a la Ecuación 19, como se muestra en la Figura 19, el valor de M_{w-gpc} (g/mol) se determina usando el método GPC como se define inmediatamente a continuación.

Determinación de M_{w-gpc}

- 15 Para obtener los valores de M_{w-gpc} , el sistema cromatográfico consiste en un Polymer Laboratories Model PL-210 o un Polymer Laboratories Model PL-220. Los compartimentos de columnas y carrusel se hacen funcionar a 140°C. Se usan tres columnas Polymer Laboratories 10- μ m Mixed-B con un disolvente de 1,2,4-triclorobenceno. Las muestras se preparan a una concentración de 0,1 g de polímero en 50 mL de disolvente. El disolvente usado para preparar las muestras contiene 200 ppm del antioxidante hidroxitolueno butilado (BHT). Las muestras se prepararon agitando ligeramente durante 4 horas a 160°C. El volumen de inyección usado es 100 microlitros y el caudal es 1,0 ml/min. La calibración de la serie de columnas de GPC se realiza con veintiún patrones de poli(estireno) de distribución estrecha de pesos moleculares, comprados de Polymer Laboratories. Los pesos moleculares pico de patrones de poli(estireno) se convierten en pesos moleculares de poli(etileno) usando la Ecuación 20, como se muestra en la Figura 20.

- 20 Con referencia a la Ecuación 20, como se muestra en la Figura 20, M es el peso molecular, A tiene un valor de 0,4316 y B es igual a 1,0. Se determina un polinomio de tercer orden para construir la calibración logarítmica de pesos moleculares como una función del volumen de elución. Los cálculos de pesos moleculares equivalentes de poli(etileno) se realizan usando el software Viscotek TriSEC Version 3.0. La precisión del peso molecular medio ponderado ΔM_w es excelente en <2,6%.

Método de ^1H NMR

- 30 Se añaden 3,26 g de disolución madre a 0,133 g de muestra de poliolefina en tubo de RMN de 10 mm. La disolución madre es una mezcla de tetracloroetano- d_2 (TCE) y percloroetileno (50:50, peso:peso) con Cr^{3+} 0,001 M. La disolución del tubo se purgó con N_2 durante 5 minutos para reducir la cantidad de oxígeno. El tubo de muestra tapado se deja a temperatura ambiente durante la noche para que se hinche la muestra de polímero. Se disuelve la muestra a 110° C con agitación. Las muestras están exentas de los aditivos que pueden contribuir a insaturación, por ejemplo, agentes de deslizamiento tales como erucamida.

La RMN de ^1H se realiza con una criosonda de 10 mm a 120° C en espectrómetro de Bruker AVANCE de 400 MHz.

- 35 Se realizan dos experimentos para conseguir la insaturación: los experimentos de control y de presaturación doble.

Para el experimento de control, se procesan los datos con función ventana exponencial LB=1 Hz, se corrigió la línea de base de 7 a -2 ppm. La señal de ^1H residual de TCE se fija a 100, la integral I_{total} de -0,5 a 3 ppm se usa como la señal de polímero global en el experimento de control. El número de grupos CH_2 , NCH_2 , en el polímero se calcula como sigue:

40
$$\text{NCH}_2 = I_{\text{total}}/2$$

Para el experimento de presaturación doble, se procesan los datos con función ventana exponencial con LB=1 Hz, se corrigió la línea de base de 6,6 a 4,5 ppm. La señal de ^1H residual de TCE se fija a 100, se integraron las correspondientes integrales para insaturaciones (I_{vinileno} , $I_{\text{trisustituida}}$, I_{vinilo} y $I_{\text{vinilideno}}$) basándose en la región mostrada en la Figura 21. Se calcula el número de unidades de insaturación para vinileno, trisustituida, vinilo y vinilideno:

45
$$\text{N}_{\text{vinileno}} = I_{\text{vinileno}}/2$$

$$\text{N}_{\text{trisustituida}} = I_{\text{trisustituida}}$$

$$\text{N}_{\text{vinilo}} = I_{\text{vinilo}}/2$$

$$\text{N}_{\text{vinilideno}} = I_{\text{vinilideno}}/2$$

Las unidades de insaturación/1.000.000 carbonos se calculan como sigue:

$$N_{\text{vinileno}}/1.000.000C = (N_{\text{vinileno}}/NCH_2)*1.000.000$$

$$N_{\text{trisustituida}}/1.000.000C = (N_{\text{trisustituida}}/NCH_2)*1.000.000$$

$$N_{\text{vinilo}}/1.000.000C = (N_{\text{vinilo}}/NCH_2)*1.000.000$$

$$N_{\text{vinilideno}}/1.000.000C = (N_{\text{vinilideno}}/NCH_2)*1.000.000$$

- 5 El requerimiento para análisis de insaturación por NMR incluye: el nivel de cuantificación es $0,47 \pm 0,02/1.000.000$ carbonos para Vd2 con 200 barridos (menos de 1 hora de adquisición de datos incluyendo el tiempo para realizar el experimento de control) con 3,9% en peso de muestra (para estructura Vd2, ver Macromoleculas, vol. 38, 6988, 2005), criosonda a alta temperatura de 10 mm. El nivel de cuantificación se define como la relación señal a ruido de 10.
- 10 La referencia de desplazamiento químico se fija en 6,0 ppm para la señal 1H de protón residual de TCT-d2. El control se realiza con pulso ZG, TD 32768, NS 4, DS 12, SWH 10,000 Hz, AQ 1,64 s, D1 14s. El experimento de doble presaturación se realiza con una secuencia de pulso modificada, O1P 1,354 ppm, O2P 0,960 ppm, PL9 57db, PL21 70 db, TD 32768, NS 200, DS 4, SWH 10,000 Hz, AQ 1,64s, D1 1s, D13 13s. Las secuencias de pulso modificadas para insaturación con espectrómetro Bruker AVANCE de 400 MHz se muestran en la Figura 22.
- 15 **Sellabilidad en caliente**
- Se realizaron medidas de sellabilidad en caliente en la película usando una máquina de pruebas comercial según la norma ASTM F-1921 (Método B). Antes de la prueba las muestras se acondicionan durante un mínimo de 40 horas a 23°C y 50% de H.R. según la norma ASTM D-618 (Procedimiento A). La prueba de sellabilidad en caliente simula el relleno de material en una bolsa o saco antes de que el sellado haya tenido una oportunidad de que se enfríe completamente.
- 20 Se cortan de la película hojas de dimensiones 21,59 cm por 35,56 cm, con la dirección más larga en la dirección de la máquina. Se cortan de la película tiras de 2,54 cm de ancho y 35,56 cm de largo [las muestras necesitan ser solamente de suficiente longitud para sujetar]. Se realizan pruebas en estas muestras en un intervalo de temperaturas y los resultados se presentan como la carga máxima como una función de la temperatura. Los pasos típicos de temperatura son 5°C o 10°C con 6 repeticiones realizadas a cada temperatura. Los parámetros usados en la prueba son los siguientes:
- 25 Ancho de muestra: 25,4 mm (1,0 pulgada)
 Presión de sellado: $0,275 \text{ N/mm}^2$
 Tiempo de permanencia del sellado: 0,5 s
 Tiempo de demora: 0,1 s
 Velocidad de desprendimiento: 200 mm/s
- 30 Las máquinas Enepay hacen sellados de 1,27 cm. Los datos se presentan como una curva de sellabilidad en caliente en donde la fuerza media de sellabilidad en caliente (N) se representa gráficamente como una función de la temperatura, como se muestra por ejemplo en la Fig. 23. La temperatura de iniciación de sellabilidad en caliente es la temperatura requerida para lograr una fuerza de sellabilidad en caliente mínima predefinida. Esta fuerza está típicamente en el intervalo de 1-2 N, pero variará dependiendo de la aplicación específica. La resistencia final de la sellabilidad en caliente es el pico de la curva de sellabilidad en caliente. El intervalo de sellabilidad en caliente es el intervalo de temperatura en el que la resistencia de sellado excede de la fuerza mínima de sellabilidad en caliente.
- 35 **Termosellado**
- 40 Las medidas de termosellado en la película se realizan en una máquina comercial para pruebas de tracción según la norma ASTM F-88 (Técnica A). La prueba de termosellado es un indicador de la resistencia de sellados (Resistencia de Sellado) en materiales de barrera flexibles. Esta se hace midiendo la fuerza requerida para separar una tira de prueba de material que contiene el sellado e identifica el modo de rotura de la muestra. La Resistencia de Sellado es relevante para la fuerza de apertura e integridad del envase.
- 45 Antes de cortar, las películas se acondicionan durante un mínimo de 40 hr a 23°C($\pm 2^\circ\text{C}$) y 50% ($\pm 5\%$) de H.R. según la norma ASTM D-618 (procedimiento A). Después se cortan hojas de la película en la dirección de la máquina a una longitud de aproximadamente 27,94 cm y una anchura de aproximadamente 21,59 cm. Las hojas se termosellan a través de la dirección de la máquina en un sellador térmico Kop Heat Sealer en un intervalo de temperaturas bajo las condiciones siguientes:
- 50 Presión de sellado: $0,275 \text{ N/mm}^2$
 Tiempo de permanencia del sellado: 0,5 s

El intervalo de temperatura está dado aproximadamente por el intervalo de sellabilidad en caliente (es decir, el intervalo de temperatura en el que se consigue al menos un sellado mínimo de sellabilidad en caliente y antes de la temperatura de perforación).

- 5 Las láminas selladas se acondicionan durante un mínimo de 3 horas a 23° ($\pm 2^\circ\text{C}$) y 50% de H.R. ($\pm 5\%$) antes de cortar en tiras de 2,54 cm de ancho. Después estas tiras se acondicionan más durante un mínimo de 24 horas a 23° ($\pm 2^\circ\text{C}$) y 50% de H.R. ($\pm 5\%$) antes de la prueba.

Para las pruebas, las tiras se cargan en los enganches de una máquina de prueba de tracción a una separación inicial de 2 pulgadas mm y se estiran a una velocidad de separación de tiras de 25,4 cm/min a 23° ($\pm 2^\circ\text{C}$) y 50% de H.R. ($\pm 5\%$). Las tiras se prueban sin apoyo. Se realizan seis pruebas repetidas para cada temperatura de sellado.

- 10 Los datos se representan como fuerza máxima en la rotura, la fuerza media de desprendimiento (como se muestra en la Figura 24), y el modo de rotura.

La presente invención se puede realizar en otras formas sin apartarse del espíritu y atributos esenciales de la misma, y, en consecuencia, debe hacerse referencia a las reivindicaciones adjuntas, más que a la memoria descriptiva anterior, como indicativas del alcance de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Una composición sellante que comprende:

5 (a) de 70 a 99,5 por ciento en peso de una composición de interpolímero de etileno/ α -olefina, basado en el peso total de la composición sellante, en donde dicha composición de interpolímero de etileno/ α -olefina comprende un interpolímero de etileno/ α -olefina, en donde el interpolímero de etileno/ α -olefina tiene una Constante de Distribución de Comonomero (CDC) en el intervalo de 15 a 250, una densidad en el intervalo de 0,875 a 0,963 g/cm³, un índice de fluidez (I_2) en un intervalo de 0,2 a 20 g/10 minutos, y frecuencia de ramificación de cadena larga en el intervalo de 0,02 a 3 ramificaciones de cadena larga (LCB) por 1000C; y

10 (b) de 0,5 a 30 por ciento en peso de una composición de interpolímero de propileno/ α -olefina, basado en el peso total de la composición sellante, en donde dicha composición de interpolímero de propileno/ α -olefina comprende un copolímero de propileno/ α -olefina o un terpolímero de propileno/etileno/buteno, en donde dicho copolímero de propileno/ α -olefina tiene una cristalinidad en el intervalo de 1 por ciento en peso a 30 por ciento en peso, un calor de fusión en el intervalo de 2 Julios/gramo a 50 Julios/gramo, y un punto de fusión por DSC en el intervalo de 25°C a 110°C.

15 2. Un método para producir una composición sellante que comprende las etapas de

seleccionar una composición de interpolímero de etileno/ α -olefina, basada en el peso total de la composición sellante, en donde dicha composición de interpolímero de etileno/ α -olefina comprende un interpolímero de etileno/ α -olefina, en donde el interpolímero de etileno/ α -olefina tiene una Constante de Distribución de Comonomero (CDC) en el intervalo de 15 a 250, y una densidad en el intervalo de 0,875 a 0,963 g/cm³, un índice de fluidez (I_2) en un intervalo de 0,2 a 20 g/10 minutos, y frecuencia de ramificación de cadena larga en el intervalo de 0,02 a 3 ramificaciones de cadena larga (LCB) por 1000C; y

20 seleccionar una composición de interpolímero de propileno/ α -olefina, en donde dicha composición de interpolímero de propileno/ α -olefina comprende un copolímero de propileno/ α -olefina o un terpolímero de propileno/etileno/buteno, en donde dicho copolímero de propileno/ α -olefina tiene una cristalinidad en el intervalo de 1 por ciento en peso a 30 por ciento en peso, un calor de fusión en el intervalo de 2 Julios/gramo a 50 Julios/gramo, y un punto de fusión por DSC en el intervalo de 25°C a 110°C.

mezclar dicha composición de interpolímero de etileno/ α -olefina y dicha composición de interpolímero de propileno/ α -olefina;

30 formar de este modo una composición sellante que comprende de 70 a 99,5 por ciento en peso de dicha composición de interpolímero de etileno/ α -olefina y de 0,5 a 30 por ciento en peso de dicha composición de interpolímero de propileno/ α -olefina.

3. Una capa sellante que comprende una composición sellante que comprende:

35 (a) de 70 a 99,5 por ciento en peso de una composición de interpolímero de etileno/ α -olefina, basado en el peso total de la composición sellante, en donde dicha composición de interpolímero de etileno/ α -olefina comprende un interpolímero de etileno/ α -olefina, en donde el interpolímero de etileno/ α -olefina tiene una Constante de Distribución de Comonomero (CDC) en el intervalo de 15 a 250, y una densidad en el intervalo de 0,875 a 0,963 g/cm³, un índice de fluidez (I_2) en un intervalo de 0,2 a 20 g/10 minutos, y frecuencia de ramificación de cadena larga en el intervalo de 0,02 a 3 ramificaciones de cadena larga (LCB) por 1000C; y

40 (b) de 0,5 a 30 por ciento en peso de una composición de interpolímero de propileno/ α -olefina, en donde dicha composición de interpolímero de propileno/ α -olefina comprende un copolímero de propileno/ α -olefina o un terpolímero de propileno/etileno/buteno, en donde dicho copolímero de propileno/ α -olefina tiene una cristalinidad en el intervalo de 1 por ciento en peso a 30 por ciento en peso, un calor de fusión en el intervalo de 2 Julios/gramo a 50 Julios/gramo, y un punto de fusión por DSC en el intervalo de 25°C a 110°C.

4. Un artículo que comprende

45 al menos una capa sellante que comprende una composición sellante que comprende;

50 (a) de 70 a 99,5 por ciento en peso de una composición de interpolímero de etileno/ α -olefina, basado en el peso total de la composición sellante, en donde dicha composición de interpolímero de etileno/ α -olefina comprende un interpolímero de etileno/ α -olefina, en donde el interpolímero de etileno/ α -olefina tiene una Constante de Distribución de Comonomero (CDC) en el intervalo de 15 a 250, y una densidad en el intervalo de 0,875 a 0,963 g/cm³, un índice de fluidez (I_2) en un intervalo de 0,2 a 20 g/10 minutos, y frecuencia de ramificación de cadena larga en el intervalo de 0,02 a 3 ramificaciones de cadena larga (LCB) por 1000C; y

- (b) de 0,5 a 30 por ciento en peso de una composición de interpolímero de propileno/ α -olefina, en donde dicha composición de interpolímero de propileno/ α -olefina comprende un copolímero de propileno/ α -olefina o un terpolímero de propileno/etileno/buteno, en donde dicho copolímero de propileno/ α -olefina tiene una cristalinidad en el intervalo de 1 por ciento en peso a 30 por ciento en peso, un calor de fusión en el intervalo de 2 Julios/gramo a 50 Julios/gramo, y un punto de fusión por DSC en el intervalo de 25°C a 110°C; y
- 5 al menos una capa de sustrato.
5. Un método para formar un artículo que comprende las etapas de:
- seleccionar una composición sellante que comprende:
- 10 (a) de 70 a 99,5 por ciento en peso de una composición de interpolímero de etileno/ α -olefina, basado en el peso total de la composición sellante, en donde dicha composición de interpolímero de etileno/ α -olefina comprende un interpolímero de etileno/ α -olefina, en donde el interpolímero de etileno/ α -olefina tiene una Constante de Distribución de Comonomero (CDC) en el intervalo de 15 a 250, y una densidad en el intervalo de 0,875 a 0,963 g/cm³, un índice de fluidez (I_2) en un intervalo de 0,2 a 20 g/10 minutos, y frecuencia de ramificación de cadena larga en el intervalo de 0,02 a 3 ramificaciones de cadena larga (LCB) por 1000C; y
- 15 (b) de 0,5 a 30 por ciento en peso de una composición de interpolímero de propileno/ α -olefina, en donde dicha composición de interpolímero de propileno/ α -olefina comprende un copolímero de propileno/ α -olefina o un terpolímero de propileno/etileno/buteno, en donde dicho copolímero de propileno/ α -olefina tiene una cristalinidad en el intervalo de 1 por ciento en peso a 30 por ciento en peso, un calor de fusión en el intervalo de 2 Julios/gramo a 50 Julios/gramo, y un punto de fusión por DSC de 25°C a 110°C;
- 20 seleccionar al menos una capa de sustrato;
- aplicar dicha composición sellante a al menos una superficie de al menos una susodicha capa de sustrato;
- formar de este modo al menos una capa sellante asociada con al menos una superficie de al menos una susodicha capa de sustrato.
- 25 6. Cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicho interpolímero de etileno/ α -olefina comprende menos de 120 unidades de insaturación total/1.000.000C.
7. Cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde dicha composición sellante tiene una resistencia de termosellado medida en Newtons, en una estructura de película de tres capas, igual o mayor que $[(0,7053(T)) - (47,521)] \times 4,448$, en donde T es la temperatura de sellado en el intervalo de 68 a 74°C, en donde la resistencia de termosellado se mide mediante un instrumento de termosellado W Kopp a una temperatura en el intervalo de 68°C a 74°C.
- 30 8. Cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde dicha composición sellante tiene una resistencia de termosellado medida en Newtons, en una estructura de película de tres capas, igual o mayor que $[(0,6322(T)) - (41,0429)] \times 4,448$, en donde T es la temperatura de sellado en el intervalo de 65 a 72°C, en donde la resistencia de termosellado se mide mediante un instrumento de termosellado W Kopp a una temperatura en el intervalo de 65°C a 72°C.
- 35 9. Cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicha composición sellante tiene una resistencia de fuerza de sellabilidad en caliente (N de fuerza), en una estructura de película de tres capas, igual o mayor que $[(-4,1540)(10^{-6})(T^4) + (1,2797)(10^{-3})(T^3) - (1,4144)(10^{-1})(T^2) + (6,7463)(T) - 117,390]$, en donde T es la temperatura de la prueba de sellabilidad en caliente en °C en el intervalo de 50 a 105°C, en donde la sellabilidad en caliente se mide mediante un instrumento de sellabilidad en caliente Enepay a una temperatura en el intervalo de 50°C a 105°C.
- 40 10. Cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicho interpolímero de etileno/ α -olefina tiene una relación de viscosidad a cizalladura cero (ZSVR) en el intervalo de mayor que 2,1 a 7,0
11. Cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicho interpolímero de etileno/ α -olefina tiene insaturación trisustituída en el intervalo de menor que 20 unidades/1.000.000C.
- 45 12. Cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicho interpolímero de etileno/ α -olefina tiene insaturación vinilénica en el intervalo de menor que 20 unidades/1.000.000C.
13. Cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicho interpolímero de etileno/ α -olefina tiene una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) en el intervalo de 2,0 a 5,0.
14. Cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicho interpolímero de etileno/ α -olefina tiene una relación de índices de fluidez (I_{10}/I_2) en el intervalo de 5 a 15.

15. Cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicho interpolímero de etileno/ α -olefina tiene una cristalinidad en el intervalo de menor que 80 por ciento medida mediante DSC.

$$\% \text{ de cristalinidad} = ((H_i)/(292 \text{ J/g})) \times 100$$

Ecuación 1

Fig. 1

$$g_i' = (IV_{\text{Muestra},i} / IV_{\text{referencia lineal},j})$$

Ecuación 2

Fig. 2

$$\left[\frac{IV_{\text{Muestra},i}}{IV_{\text{referencia_lineal},j}} \right]_{M_i=j}^{1,33} = \left[\left(1 + \frac{B_{n,i}}{7} \right)^{1/2} + \frac{4 B_{n,i}}{9 \pi} \right]^{-1/2}$$

Ecuación 3

Fig. 3

$$LCBf = \frac{\sum_{M=3500}^i \left(\frac{B_{n,i}}{M_i / 14000} c_i \right)}{\sum c_i}$$

Ecuación 4

Fig. 4

$$M_{PE} = \left(\frac{K_{PS}}{K_{PE}} \right)^{1/\alpha_{PE+1}} \cdot M_{PS}^{\alpha_{PS+1}/\alpha_{PE+1}}$$

Ecuación 5

Fig. 5

$$[\eta]_{PE} = K_{PS} \cdot M_{PS}^{\alpha+1} / M_{PE}$$

Ecuación 6

Fig. 6

$$M_w = \sum_i w_i M_i = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) M_i = \frac{\sum_i C_i M_i}{\sum_i C_i} = \frac{\sum_i LS_i}{\sum_i C_i} = \frac{\text{Area LS}}{\text{Area Conc.}}$$

Ecuación 7

Fig. 7

$$IV = [\eta] = \sum_i w_i IV_i = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) IV_i = \frac{\sum_i C_i IV_i}{\sum_i C_i} = \frac{\sum_i DP_i}{\sum_i C_i} = \frac{\text{Area DP}}{\text{Area Conc.}}$$

Ecuación 8

Fig. 8

$$M_{w,cc} = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) M_i = \sum_i w_i M_i$$

Ecuación 9

Fig. 9

$$[\eta]_{cc} = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) IV_i = \sum_i w_i IV_i$$

Ecuación 10

Fig. 10

$$gpcBR = \left[\left(\frac{[\eta]_{cc}}{[\eta]} \right) \left(\frac{M_w}{M_{w,cc}} \right)^{\alpha_{PE}} - 1 \right]$$

Ecuación 11

Fig. 11

$$Resolución = \frac{Temperatura\ Pico\ de\ NIST\ 1475a - Temperatura\ Pico\ de\ Hexacontano}{Semianchura\ de\ NIST\ 1475a + Semianchura\ de\ Hexacontano}$$

Ecuación 12

Fig. 12

$$CDC = \frac{\text{Indice de Distribución de Comonomero}}{\text{Factor de Forma de Distribución de Comonomero}} = \frac{\text{Indice de distribución de Comonomero}}{\text{Semianchura/Desv.Est.}} * 100$$

Ecuación 13

Fig. 13

$$\int_{35}^{119,0} w_T(T) dT = 1$$

Ecuación 14

Fig. 14

$$\int_{35}^{T_{media}} w_T(T) dT = 0,5$$

Ecuación 15

Fig. 15

$$\ln(1 - \text{contenido comonomero}) = -\frac{207,26}{273,12 + T} + 0,5533$$

$$R^2 = 0,997$$

Ecuación 16

Fig. 16

$$Desvest. = \sqrt{\sum_{35,0}^{119,0} (T - T_p)^2 * w_T(T)}$$

Ecuación 17

Fig. 17

$$ZSVR = \frac{\eta_{0B}}{\eta_{0L}}$$

Ecuación 18

Fig. 18

$$\eta_{0L} = 2,29 \times 10^{-15} M_{w-gpc}^{3,65}$$

Ecuación 19

Fig. 19

$$M_{poli(etileno)} = A(M_{poli(estireno)})^B$$

Ecuación 20

Fig. 20

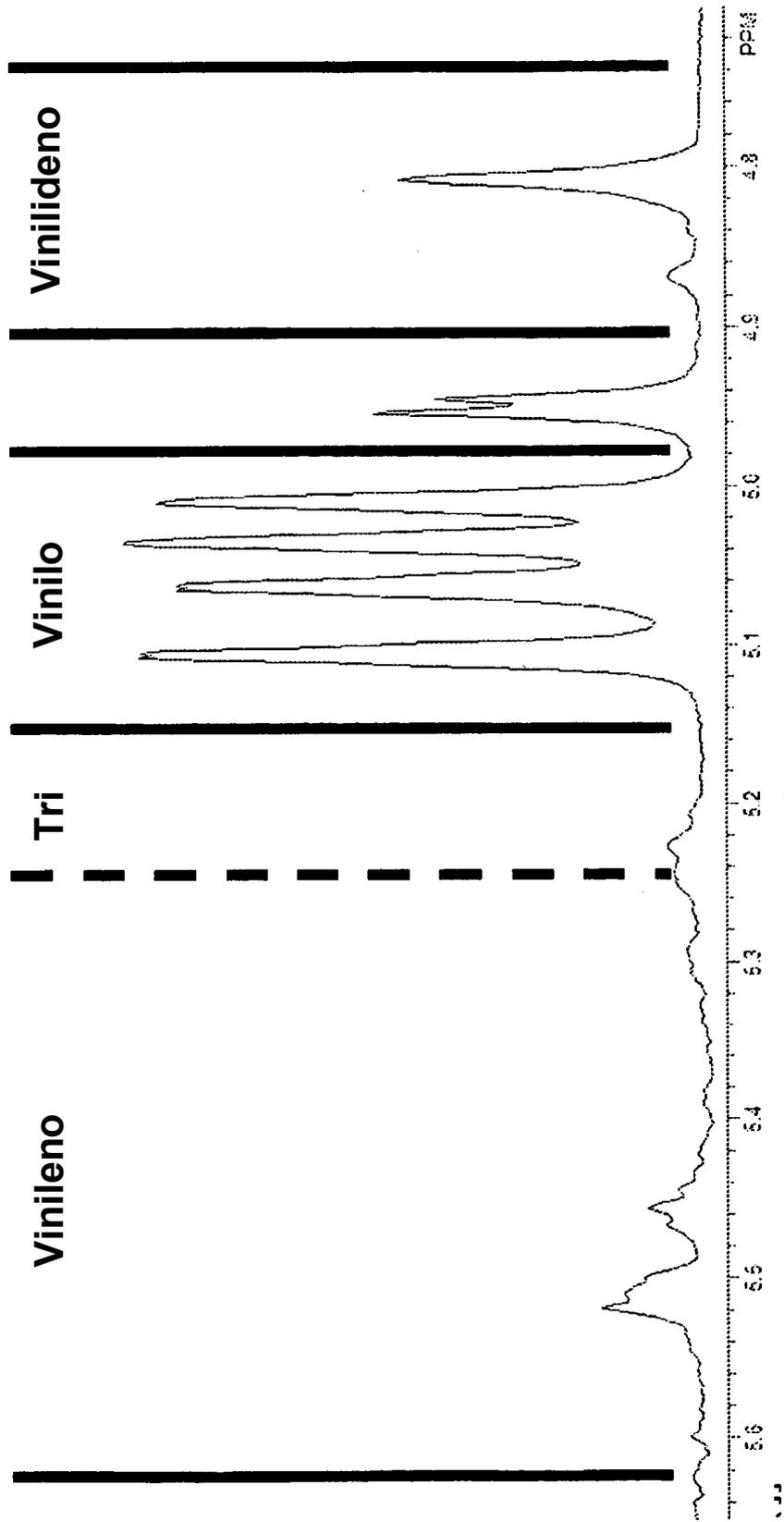


Fig. 21

;lclprf2_zz
relaciones prosol=<lcnmr>
#incluye <Avance.incl>
"dl2=20u"
"dll=4u"
1 ze
dl2 pl21:f2
2 30m
dl3
dl2 pl9:fl
dl cw.fl ph29 cw:f2 ph29
dll do:fl do:f2
dl2 pll:fl
pl phl
go=2 ph31
30m mc #0 to 2 F0(zd)
salida
phl=0 2 2 0 1 3 3 1
ph29=0
ph31=0 2 2 0 1 3 3 1

Fig. 22

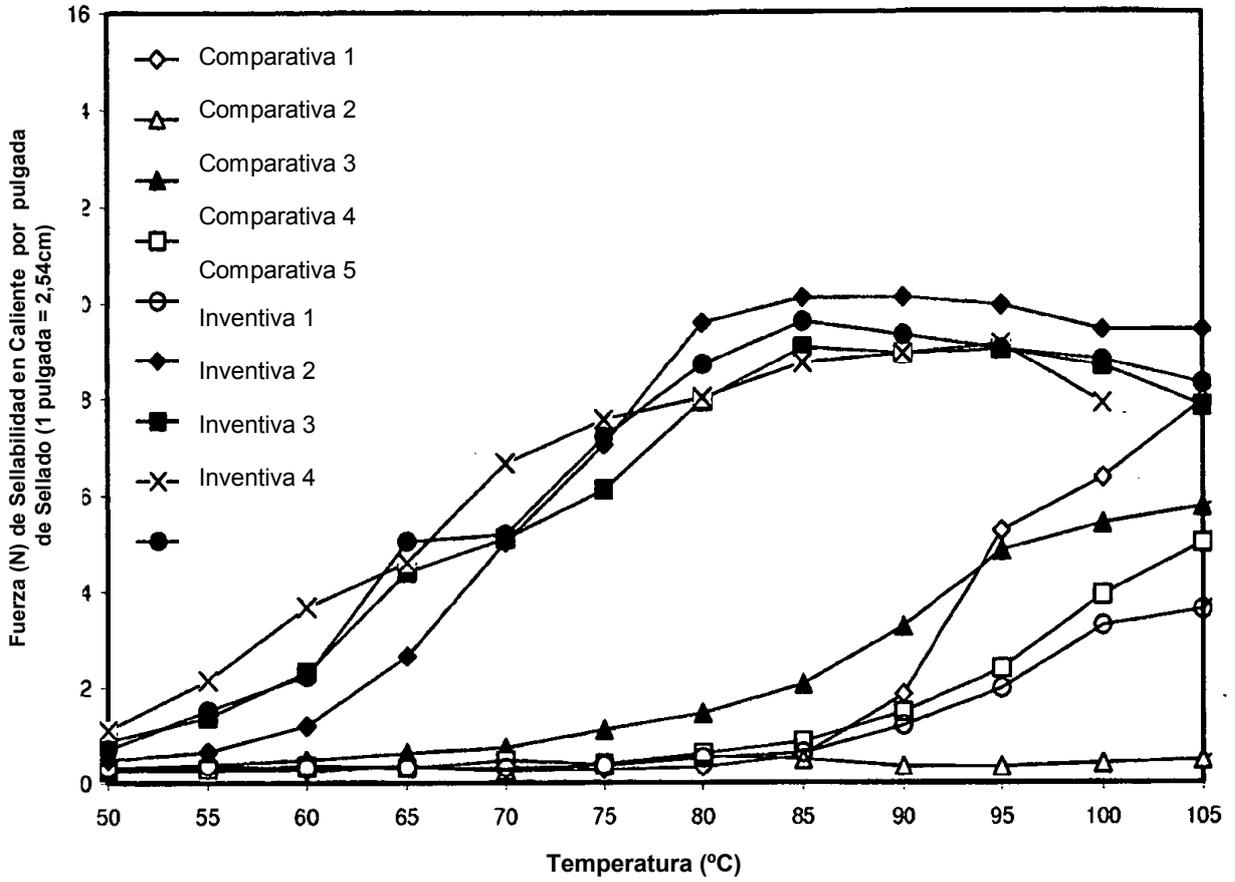


Fig. 23

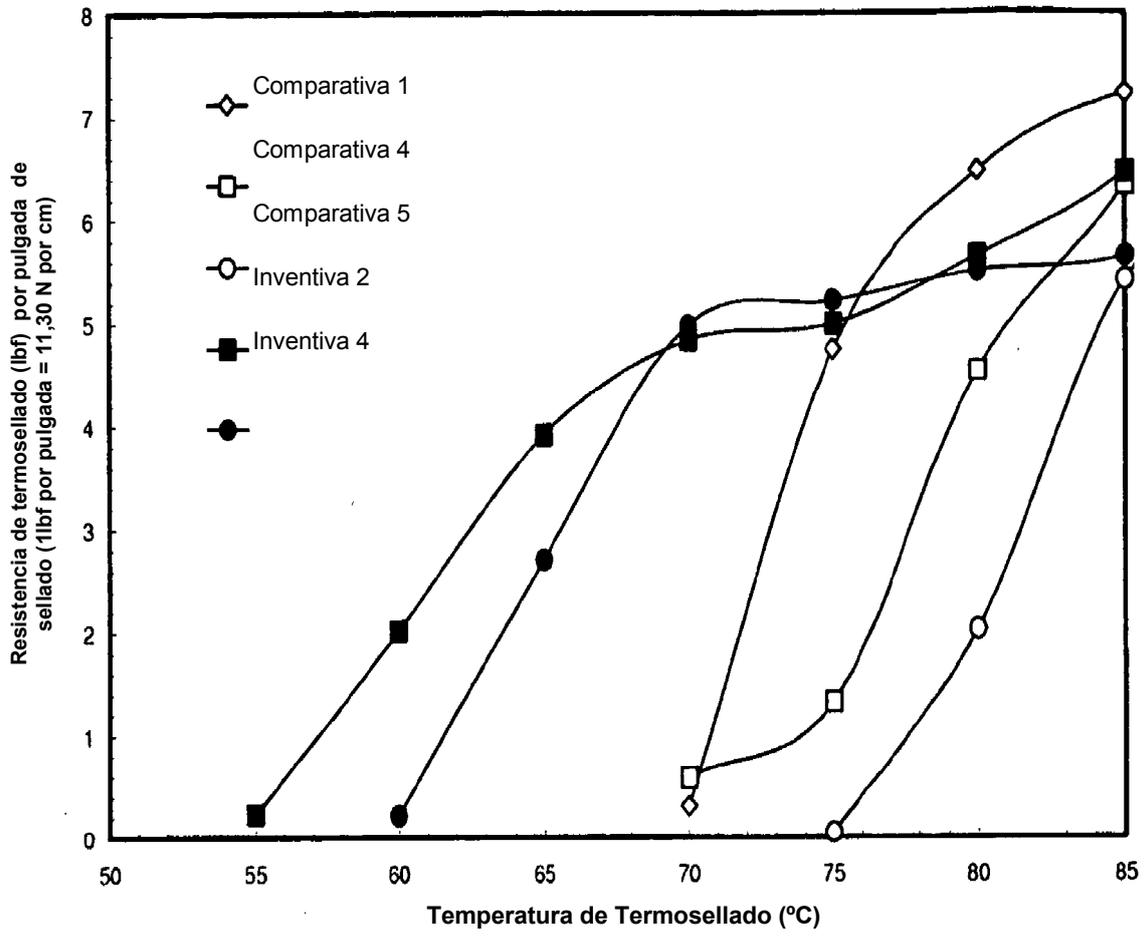


Fig. 24