

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 530 226**

51 Int. Cl.:

**C08L 23/14** (2006.01)  
**C08L 23/04** (2006.01)  
**C08L 23/16** (2006.01)  
**C08L 23/18** (2006.01)  
**C08J 5/18** (2006.01)  
**C08J 3/24** (2006.01)  
**C08J 3/28** (2006.01)  
**B32B 27/32** (2006.01)  
**B32B 27/08** (2006.01)  
**B32B 3/24** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.07.2009 E 09790316 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.12.2014 EP 2300530**

54 Título: **Películas reticuladas y artículos preparados a partir de las mismas**

30 Prioridad:

**15.07.2008 US 80830 P**

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

**27.02.2015**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ZUERCHER, KARL y  
ULTSCH, STEFAN**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 530 226 T3**

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

**DESCRIPCIÓN**

Películas reticuladas y artículos preparados a partir de las mismas

**ANTECEDENTES**

- 5 La invención proporciona películas poliméricas reticuladas, estratificados, membranas u otros artículos poliméricos, que muestran resistencia térmica (termoestabilidad) similar al caucho y estabilidad dimensional superior al punto de fusión del polímero, manteniendo a la vez propiedades de termosellado.
- 10 Las películas o artículos termoplásticos tienen un uso limitado a temperaturas elevadas, debido al respectivo comportamiento de fusión de sus componentes poliméricos. Los termoplásticos típicamente se reticulan para mejorar su resistencia térmica, haciendo posible su uso a una temperatura superior a la de fusión. Sin embargo, cuando el polímero se reticula se pierden las propiedades de termosellado y las propiedades de soldadura.
- La patente de EE.UU. 4.851.290 describe una película termoplástica irradiada de tres capas que comprende una capa central de nailon 6.12 o nailon 6.66, y capas externas que comprenden una mezcla de 50-75 por ciento de polietileno o EVA, y 25-50 por ciento de un adhesivo de polietileno modificado o adhesivo de EVA modificado.
- 15 La patente de EE.UU. 5.055.328 describe un artículo de forma tubular, formado por una película termosellable diferencialmente reticulada. La película multicapa contiene al menos dos capas, una capa interna y una capa externa. La capa interna, es una capa termosellable que contiene un inhibidor de reticulación antioxidante, en una cantidad suficiente para inhibir la reticulación de esa capa mediante irradiación. Tras exponer la película multicapa a la radiación, la capa externa se reticula en mayor medida que la primera capa termosellable.
- 20 La solicitud de patente europea EP-0597502 A2 describe una película o bolsa termoplástica y termoretráctil, que contiene al menos un copolímero homogéneo de etileno y alfa olefina, con una densidad de al menos 0,90 g/cc. Las películas orientadas se describen como poseedoras de características ópticas mejoradas y resistencia al impacto mejorada. Un copolímero homogéneo de etileno y alfa olefina puede estar presente en una película monocapa, bien sea solo o en una mezcla, o puede incluirse en una o más capas de una película multicapa.
- 25 La solicitud de patente del Reino Unido GB-1480204 describe una película polimérica estratificada, que comprende lo siguiente: (a) una película de nailon, (b) una película de un polímero de mono-alfa olefina que es reticulable mediante radiación, y (c) una capa adhesiva, que comprende un polímero orgánico, dispuesto entre estas películas, teniendo el polímero unidades derivadas de olefina reticulables como el componente principal del mismo. El ensamblado estratificado se reticula hasta un punto equivalente a una dosis de radiación absorbida por al menos 6 megarads, para cada una de las películas especificadas (a) y (b) y capa (c). El nailon puede ser policaproamida, polihexametilen adipamida, polihexametilen sebacamida, policaprilamida, poliundecanamida o polidodecanamida. El polímero de mono-alfa olefina puede ser polietileno, polipropileno, polibuteno-1, o un copolímero de etileno y acetato de vinilo. El adhesivo polimérico puede ser un homopolímero, un copolímero, un terpolímero, un copolímero de bloque, un copolímero de injerto, o un copolímero ionomérico.
- 30
- 35 La patente internacional publicada n.º WO 2006/031172 describe una cinta adhesiva que tiene las siguientes capas: una primera capa con una superficie orientada hacia afuera de polipropileno (PP); una primera capa adhesiva, una capa central de un polímero barrera al oxígeno, una segunda capa adhesiva, una segunda capa con una superficie orientada hacia afuera de polipropileno (PP).
- 40 Películas, artículos y/o composiciones de reología modificada adicionales se describen en los siguientes documentos: EP 0577432 A1, US 4.283.630, GB 2.233.934 A, US 4.064.296, GB 2.099.755 A, US 4.240.993, GB 1.383.556, US 4.246.709, GB 2.083.403 A, WO 96/33923, WO 97/22536, US 2006/0003123, US 2006/0000545, US 2006/0032120, US 2006/0003122, EP 1216146 B1, WO 96/38288, WO 98/18841, WO 95/32095, WO 98/32795, WO 02/24803, WO 05/056670, y WO 06/124396.
- 45 Ninguna de las técnicas convencionales proporcionan películas poliméricas y artículos que tengan características que se correspondan con un artículo termoestable/reticulado, que mantengan a su vez soldabilidad y sellabilidad. Por lo tanto, existe la necesidad de obtener películas poliméricas y artículos, que sean dimensionalmente estables por encima del punto de fusión del polímero, y que mantengan las propiedades de termosellado y/o termosoldadura. En particular, existe la necesidad de obtener películas reticuladas con resistencia térmica termoestable (sin fundir), propiedades mecánicas mejoradas y resistencia a la perforación mejorada. Además, existe la necesidad de obtener dichas películas reticuladas, que mantengan propiedades de termosellado y termosoldadura, mientras mantienen su
- 50 estabilidad dimensional durante la etapa de sellado o soldadura. Existe una necesidad adicional de obtener dichas películas reticuladas, con una ventana de termosellado amplia y fiable, que se pueda utilizar en aplicaciones de llenado y procesamiento a alta temperatura, en esterilización por calor o radiación, y en aplicaciones de películas estiradas o retractiles. Algunas de estas necesidades y otras han sido satisfechas por la siguiente invención.

## COMPENDIO DE LA INVENCION

La invención proporciona una película que comprende, al menos, una capa formada a partir de una composición, que comprende los siguientes componentes:

A) al menos un interpolímero de etileno,  $\alpha$ -olefina y dieno, y

5 B) al menos un polímero seleccionado del grupo que consiste en un interpolímero de propileno/etileno y un interpolímero de propileno/ $\alpha$ -olefina; en donde, la película se reticula utilizando radiación y/o productos químicos.

## BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

La Figura 1, representa la resistencia media de termosellado (según los ensayos de deslaminación del sellado (DOS) y rotura del sellado (BAS)) frente a una dosis de haz de electrones (E-Beam) de una película formada, a partir  
10 de una composición que comprende el polímero E62.

La Figura 2, representa la ventana de termosellado (según los ensayos de deslaminación del sellado (DOS) y rotura del sellado (BAS)) para una determinada dosis de haz de electrones (E-Beam) de una película formada, a partir de una composición que comprende el polímero E62.

La Figura 3, representa la resistencia media del termosellado (según los ensayos de deslaminación del sellado (DOS) y rotura del sellado (BAS)) frente a una dosis de haz de electrones (E-Beam) de una película formada a partir  
15 de una composición que comprende el polímero E54.

La Figura 4, representa la ventana de termosellado (según los ensayos de deslaminación del sellado (DOS) y rotura del sellado (BAS)) para una determinada dosis de haz de electrones (E-Beam) de una película formada a partir de una composición que comprende el polímero E54.

La Figura 5, representa la resistencia media de termosellado (según los ensayos de deslaminación del sellado (DOS) y rotura del sellado (BAS)) frente a una dosis de haz de electrones (E-Beam) de una película formada a partir  
20 de una composición que comprende el polímero P30.

La Figura 6, representa la ventana de termosellado (según los ensayos de deslaminación del sellado (DOS) y rotura del sellado (BAS)) para una determinada dosis de haz de electrones (E-Beam) de una película formada a partir de  
25 de una composición que comprende el polímero P30.

La Figura 7, representa la resistencia media de termosellado (según los ensayos de deslaminación del sellado (DOS) y rotura del sellado (BAS)) frente a una dosis de haz de electrones (E-Beam) de una película formada a partir de una composición que comprende el polímero E20.

La Figura 8, representa la ventana de termosellado (según los ensayos de deslaminación del sellado (DOS) y rotura del sellado (BAS)) para una determinada dosis de haz de electrones (E-Beam) de una película formada a partir de  
30 de una composición que comprende el polímero E20.

La Figura 9, representa un diseño de extrusión directa de membranas flexibles retardantes de llamas.

## DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

Como se analizó antes, la invención proporciona, en un primer aspecto, una película que comprende al menos una  
35 capa formada a partir de una composición, que comprende los siguientes componentes:

A) al menos

ii) un interpolímero de etileno,  $\alpha$ -olefina y dieno, y

B) al menos un polímero seleccionado del grupo que consiste en un interpolímero de propileno y etileno o un interpolímero de propileno y  $\alpha$ -olefina; en donde, la película se reticula utilizando radiación y/o productos químicos.

40 En un segundo aspecto, se proporciona una película perforada, que comprende al menos tres capas, una capa interna y dos capas externas, y en donde al menos una capa comprende una película según la invención; y en donde, cuando la película se expone a una temperatura elevada, la al menos una capa interna se reblandece o funde hasta un punto, en que tras la exposición a una fuerza de compresión, un número suficiente de perforaciones se sellan en la capa interna, para impartir a la composición de la película una barrera a la humedad aumentada, y

45 en donde, las capas de la composición de la película tiene perforaciones con un centro común, y en donde la película se reticula utilizando radiación y/o agentes químicos.

Las siguientes realizaciones se refieren a cualquiera de las películas anteriores, según sea aplicable.

## ES 2 530 226 T3

- 5 En una realización, el Componente B es un interpolímero de propileno y etileno que tiene una densidad de 0,86 g/cc a 0,93 g/cc, preferiblemente de 0,86 g/cc a 0,90 g/cc. En una realización, el interpolímero de propileno y etileno tiene un índice de fluidez en masa fundida (MFR) de 2 g/10 min a 30 g/10 min, preferiblemente de 5 g/10 min a 30 g/10 min. En una realización, el interpolímero de propileno y etileno tiene un índice de fluidez en masa fundida (MFR) de 5 g/10 min a 12 g/10 min.
- 10 En una realización, el Componente B es un interpolímero de propileno y etileno, y en donde el interpolímero de propileno y etileno comprende de 70 a 96 por ciento en peso de propileno polimerizado, basado en el peso total del interpolímero, y de 4 a 30 por ciento en peso de etileno polimerizado, basado en el peso total del interpolímero. En una realización adicional, el interpolímero de propileno y etileno tiene una densidad de 0,86 g/cc a 0,93 g/cc, preferiblemente de 0,86 g/cc a 0,90 g/cc. En una realización, el interpolímero de propileno y etileno tiene un índice de fluidez en masa fundida (MFR) de 2 g/10 min a 30 g/10 min, preferiblemente de 5 g/10 min a 30 g/10 min. En una realización, el interpolímero de propileno y etileno tiene un índice de fluidez en masa fundida (MFR) de 5 g/10 min a 12 g/10 min.
- 15 En una realización, el Componente B es un interpolímero de propileno y  $\alpha$ -olefina que tiene una densidad de 0,86 g/cc a 0,93 g/cc, preferiblemente de 0,86 g/cc a 0,90 g/cc. En una realización, el interpolímero de propileno y  $\alpha$ -olefina tiene un índice de fluidez en masa fundida (MFR) de 2 g/10 min a 30 g/10 min, preferiblemente de 5 g/10 min a 30 g/10 min. En una realización, el interpolímero de propileno y  $\alpha$ -olefina tiene un índice de fluidez en masa fundida (MFR) de 5 g/10 min a 12 g/10 min.
- 20 En una realización, el Componente B es un interpolímero de propileno y  $\alpha$ -olefina, y en donde el interpolímero de propileno y  $\alpha$ -olefina comprende de 70 a 96 por ciento en peso de propileno polimerizado, basado en el peso total de interpolímero, y de 4 a 30 por ciento en peso de  $\alpha$ -olefina polimerizada, basado en peso total de interpolímero. En una realización adicional, el interpolímero de propileno y  $\alpha$ -olefina tiene una densidad de 0,86 g/cc a 0,93 g/cc, preferiblemente de 0,86 g/cc a 0,90 g/cc. En una realización, el interpolímero de propileno y  $\alpha$ -olefina tiene un índice de fluidez en masa fundida (MFR) de 2 g/10 min a 30 g/10 min, preferiblemente de 5 g/10 min a 30 g/10 min. En una realización, el interpolímero de propileno y  $\alpha$ -olefina tiene un índice de fluidez en masa fundida (MFR) de 5 g/10 min a 12 g/10 min.
- 25 En una realización, el Componente B está presente en una cantidad de 5 a 50 por ciento en peso, preferiblemente de 10 a 40 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición.
- 30 En una realización, el Componente A está presente en una cantidad de 50 a 95 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición. En una realización, el Componente A está presente en una cantidad de 60 a 95 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición. En una realización, el Componente A está presente en una cantidad de 70 a 95 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición.
- 35 En una realización, el Componente A está presente en una cantidad superior a 50 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición, el Componente B está presente en una cantidad inferior a 50 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición.
- 40 En una realización, el Componente A está presente en una cantidad de 50 a 60 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición, y el Componente B está presente en una cantidad de 40 a 50 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición.
- 45 El Componente A es un interpolímero de etileno,  $\alpha$ -olefina y dieno. En una realización, el interpolímero de etileno,  $\alpha$ -olefina y dieno tiene una densidad de 0,85 g/cc a 0,91 g/cc. En una realización, el interpolímero de etileno,  $\alpha$ -olefina y dieno tiene una densidad de 0,86 g/cc a 0,90 g/cc. En una realización, el interpolímero de etileno,  $\alpha$ -olefina y dieno tiene un índice de fusión (I2) de 0,5 g/10 min a 40 g/10 min. En una realización, el interpolímero de etileno,  $\alpha$ -olefina y dieno tiene un índice de fusión de 0,5 g/10 min a 10 g/10 min. En una realización, el interpolímero de etileno,  $\alpha$ -olefina y dieno tiene un índice de fusión de 0,5 g/10 min a 5 g/10 min.
- 50 En una realización, el Componente A y el Componente B comprenden más de 40 por ciento en peso, preferiblemente más de 50 por ciento en peso del peso total de la película.
- 55 En una realización, el Componente A y el Componente B comprenden más de 80 por ciento en peso, preferiblemente más de 90 por ciento en peso del peso total de la película.
- En una realización, una composición además comprende al menos un aditivo. En una realización adicional, el al menos un aditivo se selecciona del grupo que consiste en cargas, retardantes de llamas, colorantes, estabilizantes, coadyuvantes de procesamiento y combinaciones de los mismos.
- En una realización, una composición comprende además una carga. En una realización adicional, la carga se selecciona de carbonato de calcio, trihidrato de aluminio, hidroxido de magnesio, sulfato de bario, talco o sílice.
- En una realización, una composición, y preferiblemente una composición de película del primer aspecto, comprende además un segundo polímero basado en etileno. En una realización, el segundo polímero basado en etileno tiene

- una densidad de 0,85 g/cc a 0,91 g/cc. En una realización, el segundo polímero basado en etileno tiene una densidad de 0,86 g/cc a 0,90 g/cc. En una realización, el segundo polímero basado en etileno tiene un índice de fusión (I<sub>2</sub>) de 0,5 g/10 min a 40 g/10 min. En una realización, el segundo polímero basado en etileno tiene un índice de fusión (I<sub>2</sub>) de 0,5 g/10 min a 20 g/10 min. En una realización, el segundo polímero basado en etileno tiene un índice de fusión (I<sub>2</sub>) de 0,5 g/10 min a 5 g/10 min.
- 5 En una realización, la película se reticula utilizando radiación por haz de electrones a una dosis de 5 kGy a 400 kGy (1 kGy = 1 kJ/kg = 0,1 MRAD). En una realización adicional, la dosis de radiación es de 50 kGy a 200 kGy.
- 10 En una realización, la película se reticula con una radiación por haz de electrones, ajustada a un voltaje de 50 keV a 5 MeV. En una realización adicional, la película se reticula con una radiación por haz de electrones, ajustada a un voltaje de 200 keV a 2 MeV.
- 15 En una realización, la película se reticula con una radiación y a un nivel de 5 kGy a 400 kGy. En una realización adicional, la película se reticula con una radiación y a un nivel de 50 kGy a 200 kGy.
- En una realización, la película se reticula químicamente con un agente reticulante. En una realización adicional, el agente reticulante es un agente de curado de azufre, un compuesto azo, un silano, o un peróxido. En una realización adicional, el agente reticulante es un agente de curado de azufre, un silano, o un peróxido. En una realización adicional, el agente reticulante es un silano, o un peróxido.
- 20 En una realización, la película tiene un espesor de 50 μm (micrómetros) a 5.000 μm (micrómetros), preferiblemente de 50 μm (micrómetros) a 1.000 μm (micrómetros), más preferiblemente de 50 μm (micrómetros) a 500 μm (micrómetros), y aún más preferiblemente de 50 μm (micrómetros) a 200 μm (micrómetros).
- 25 En una realización, una película según la invención tiene una profundidad de reticulación de 50 por ciento, o inferior, del espesor total de la película, como se determinó mediante el voltaje por haz de electrones, el espesor de la película y la densidad de la película. El espesor de la película se puede medir utilizando un instrumento micrómetro. La densidad de una película se define mediante su composición polimérica.
- En una realización, una película según la invención tiene un espesor total de película de 50 μm (micrómetros) a 500 μm (micrómetros), preferiblemente de 50 μm (micrómetros) a 200 μm (micrómetros), y tiene una profundidad de reticulación de 50 por ciento, o inferior, del espesor total de la película,
- 30 En una realización, la película tiene un valor de alargamiento termoestable de 10 por ciento a 200 por ciento, preferiblemente de 50 a 100 por ciento.
- En una realización, la película tiene un valor de alargamiento termoestable de 0 por ciento a 200 por ciento, preferiblemente de 20 a 100 por ciento.
- 35 En una realización, la película tiene una resistencia del sellado de 2 N/15mm a 20 N/15mm. En una realización, la película tiene una resistencia del sellado de 2 N/15mm a 10 N/15mm. En una realización, la película tiene una resistencia del sellado de 5 N/15mm a 20 N/15mm.
- En una realización, la película tiene una resistencia del sellado mayor que, o igual a, 10 N/15 mm, preferiblemente mayor que, o igual a, 20 N/15 mm.
- En una realización, la película se forma mediante un procedimiento de película soplada.
- En una realización, la película se forma mediante un procedimiento de película moldeada.
- En una realización, la película se forma mediante un procedimiento de extrusión.
- En una realización, la película no está orientada.
- 40 En una realización, la película consiste en una capa.
- En una realización, la película comprende al menos dos capas.
- En una realización, la película comprende al menos una capa formada a partir de un material no tejido, un material tejido, una segunda composición polimérica, papel, cartón o papel de aluminio.
- En otra realización, la película según la invención consiste en tres capas.
- 45 En una realización, la película según la invención comprende al menos una capa formada a partir de un material no tejido, un material tejido, una segunda composición polimérica, papel, cartón o papel de aluminio.
- En una realización, la película según la invención comprende al menos cuatro capas. En una realización adicional, al menos una capa se forma a partir de un material no tejido, un material tejido, una segunda composición polimérica, papel, cartón o papel de aluminio.

En una realización, la película según la invención, comprende además una capa, que comprende GPPS, HIPS, ABS, SAN, nailon, copolímeros de bloque de estireno, o una mezcla de los mismos.

En una realización según el segundo aspecto, la barrera a la humedad de la composición de la película se determina usando el ensayo de presión de agua por cabeza hidrostática según la norma ISO 1420A1.

- 5 En una realización según el segundo aspecto, cada una de las capas externas son adyacentes a una superficie de la capa interna.

En una realización según el segundo aspecto, al menos una capa interna tiene un punto de reblandecimiento Vicat de al menos 20°C inferior a los respectivos puntos de reblandecimiento, de las al menos dos capas externas.

- 10 En una realización según el segundo aspecto, la exposición a la temperatura elevada y la exposición a la fuerza de compresión tienen lugar de manera simultánea.

En una realización según el segundo aspecto, las perforaciones son de tamaños que son, individualmente, menores que, o iguales a, 100 µm (micrómetros).

En una realización según el segundo aspecto, las perforaciones son de tamaños que son, individualmente, mayores que, o iguales a, 1 µm (micrómetro).

- 15 El Componente A, puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

El Componente B, puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

- 20 Una composición de películas puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

Una película según la invención, que incluye una película perforada, puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

La invención también proporciona un artículo que comprende una película según la invención.

- 25 En una realización, el artículo es una lámina, una moqueta, un adhesivo, un revestimiento de cable, un cable, una tela revestida, un recambio automotriz, un componente de calzado, un revestimiento, un artículo revestido, un artículo estratificado, un estratificado de espuma, una piel automotriz, un artículo de cuero, un artículo de construcción de cubiertas de techos, una membrana impermeabilizante, un cuero artificial, un césped artificial, bienes de consumo duraderos, un componente de ordenador, un cinturón, una fibra, o una tela.

- 30 En una realización, el artículo es una capa de unión entre láminas extrudidas, una capa de unión entre películas extrudidas, una capa de unión entre perfiles extrudidos, una capa de unión entre películas moldeadas, o capa de unión entre perfiles moldeados.

La invención también proporciona un paquete que comprende una película según la invención.

La invención también proporciona una geomembrana que comprende una película según la invención.

- 35 La invención también proporciona una estructura estratificada que comprende una película según la invención. En una realización, la estructura estratificada además comprende al menos otra capa en forma de espuma. En una realización, la estructura estratificada además comprende al menos otra capa en forma de tela. En una realización, la estructura estratificada además comprende al menos otra capa en forma de material no tejido. En una realización, la estructura estratificada además comprende al menos otra capa en forma de papel o de cartón. Una estructura estratificada puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

- 40 La invención también proporciona un artículo de calzado que comprende una película según la invención. En una realización, el artículo de calzado se selecciona del grupo que consiste en suela de zapato, media suela de zapato, suela unitaria de zapato, un artículo sobremoldeado, un artículo de cuero natural, un artículo de cuero sintético, un artículo estratificado, un artículo revestido, una bota, una sandalia, calzado para el agua, un calzado de plástico, y combinaciones de los mismos.

- 45 La invención también proporciona una película estampada que comprende una película según la invención, y un diseño estampado. En una realización, el diseño estampado se forma a partir de tinta curable por radiación. En una realización, el diseño estampado se forma por la vaporización y deposición de al menos un metal. En una realización adicional, el metal es aluminio.

- 50 Polímero basado en propileno

- 5 Los polímeros basados en propileno adecuados en las composiciones según la invención comprenden propileno, y típicamente, etileno y/o uno o más comonómeros insaturados. Los polímeros basados en propileno incluyen interpolímeros basados en propileno. El interpolímero basado en propileno puede ser un copolímero aleatorio o de bloque, o un terpolímero basado en propileno. Preferiblemente, el polímero basado en propileno es un interpolímero basado en propileno.
- 10 Los comonómeros insaturados incluyen,  $\alpha$ -olefinas  $C_4$ - $C_{20}$ , especialmente  $\alpha$ -olefinas  $C_4$ - $C_{12}$  tales como 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno y similares; diolefinas  $C_4$ - $C_{20}$ , preferiblemente 1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, norbornadieno, 5-etiliden-2-norborneno (ENB) y dicitopentadieno; compuestos aromáticos de vinilo  $C_8$ - $40$ , que incluyen estireno, o-, m-, y p-metilestireno, divinilbenceno, vinilbifenilo, vinilnaftaleno; y compuestos aromáticos de vinilo  $C_8$ - $40$  sustituidos con halógeno, tales como cloroestireno y fluoroestireno.
- 15 Los comonómeros adecuados para polimerizar con el propileno incluyen etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-unideceno, 1-dodeceno, así como 4-metil-1-penteno, 4-metil-1-hexeno, 5-metil-1-hexeno, vinilciclohexano y estireno. Los comonómeros preferidos incluyen etileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno y más preferiblemente etileno.
- Los interpolímeros de propileno de esta invención incluyen propileno/etileno, propileno/etileno/1-buteno, propileno/etileno/ENB, propileno/etileno/1-hexeno, propileno/etileno/1-octeno.
- 20 Los polímeros basados en propileno incluyen polímeros VERSIFY (The Dow Chemical Company), polímeros VISTAMAXX (ExxonMobil Chemical Co.), polímeros LICOCENE (Clariant), polímeros EASTOFLEX (Eastman Chemical Co.), polímeros REXTAC (Hunstman), y polímeros VESTOPLAST (EVONIK), TAFCELEN de Sumitomo, TAFMER XM de Mitsui, ADSYL/ADFLEX de Basell, WINTEC de JPP. Los polímeros basados en propileno adecuados, incluyen los descritos en la solicitud de patente provisional de EE.UU. n.º 60/988999 (presentada el 19 de Noviembre de 2007; ahora PCT/US08/082599).
- 25 Los interpolímeros basados en propileno de esta invención comprenden típicamente unidades derivadas de propileno, en una cantidad de al menos 60, preferiblemente de al menos 70 y más preferiblemente de al menos 80, por ciento en peso del interpolímero en base al peso total del interpolímero. El porcentaje en peso de un monómero o comonómero se puede determinar mediante métodos conocidos en la técnica, que incluyen los métodos FTIR y NMR (p. ej.,  $^{13}C$  NMR). La cantidad típica de unidades derivadas de etileno en interpolímeros de propileno y etileno es de al menos 1, y más preferiblemente de al menos 4 por ciento en peso, y la cantidad máxima de unidades derivadas de etileno presentes en estos interpolímeros no excede típicamente de 30, preferiblemente no excede de 25 y más preferiblemente no excede de 20, por ciento en peso del interpolímero (en base al peso total del interpolímero).
- 30 En una realización, el interpolímero basado en propileno tiene un índice de fluidez en masa fundida (MFR) mayor que, o igual a, 0,1, preferiblemente mayor que, o igual a, 0,2, más preferiblemente mayor que, o igual a, 0,5 g/10 min, y aún más preferiblemente mayor que, o igual a, 2 g/10 min. En otra realización, el interpolímero basado en propileno tiene un índice de fluidez en masa fundida (MFR) menor que, o igual a, 100 g/10 min, preferiblemente menor que, o igual a, 50, más preferiblemente menor que, o igual a, 30 g/10 min, y aún más preferiblemente menor que, o igual a, 12 g/10 min. El MFR se mide según el método ASTM D-1238 (2,16 kg, 230°C). En una realización preferida, el interpolímero basado en propileno es un interpolímero de propileno y etileno.
- 35 En otra realización, el interpolímero basado en propileno tiene un índice de fluidez en masa fundida (MFR) de 0,1 a 100 g/10 min, preferiblemente de 0,5 a 50 g/10 min, y más preferiblemente de 2 a 30 g/10 min, y aún más preferiblemente de 5 a 12 g/10 min. Todos los valores individuales y subintervalos de 0,1 a 100 g/10 min, están incluidos en la presente memoria y se dan a conocer en la presente memoria. El MFR se mide según ASTM D-1238 (2,16 kg, 230°C). En una realización preferida, el interpolímero basado en propileno es un interpolímero de propileno y etileno.
- 40 En una realización, el interpolímero basado en propileno tiene una densidad menor que, o igual a, 0,93 g/cc (cc =  $cm^3$ ) preferiblemente menor que, o igual a, 0,92 g/cc, y más preferiblemente menor que, o igual a, 0,91 g/cc. En otra realización, el interpolímero basado en propileno tiene una densidad mayor que, o igual a, 0,83 g/ $cm^3$ , preferiblemente mayor que, o igual a, 0,84 g/ $cm^3$  y más preferiblemente mayor que, o igual a, 0,85 g/ $cm^3$ . En una realización preferida, el interpolímero basado en propileno es un interpolímero de propileno y etileno.
- 45 En una realización el interpolímero basado en propileno tiene una distribución de pesos moleculares menor que o igual a, 6, preferiblemente menor que, o igual a, 5,5, y más preferiblemente menor que, o igual a, 5. En otra realización, la distribución de pesos moleculares es mayor que, o igual a, 2, preferiblemente mayor que, o igual a, 2,5, más preferiblemente mayor que, o igual a, 3. En una realización preferida, el interpolímero basado en propileno es un interpolímero de propileno y etileno.
- 50 En una realización, el peso molecular medio ponderal ( $M_w$ ) del interpolímero basado en propileno de esta invención es de 30.000 a 1.000.000. La distribución de pesos moleculares ( $M_w/M_n$ ) del interpolímero basado en propileno es
- 55

típicamente de 2 a 6. En una realización preferida, el interpolímero basado en propileno es un interpolímero de propileno y etileno.

En una realización, el interpolímero basado en propileno tiene un porcentaje de cristalinidad menor que, o igual a, 50 por ciento, preferiblemente menor que, o igual a, 40 por ciento, y más preferiblemente menor que, o igual a, 35 por ciento, como se midió mediante DSC. Preferiblemente, estos polímeros tienen un porcentaje de cristalinidad de 2 por ciento a 50 por ciento, incluyendo todos los valores individuales y los subintervalos de 2 por ciento a 50 por ciento. Dichos valores individuales y subintervalos se describen en esta memoria.

En una realización, los interpolímeros basado en propileno se caracterizan porque tienen al menos una, preferiblemente más de una, de las siguientes propiedades: (i) picos de  $^{13}\text{C}$  RMN correspondientes a un regio-error a aproximadamente 14,6 y aproximadamente 15,7 ppm, los picos de intensidad aproximadamente igual, (ii) un índice de asimetría,  $S_x$ , mayor que aproximadamente -1,20, (iii) una curva de DSC con un valor  $T_{me}$  que permanece esencialmente igual, y un valor de  $T_{Max}$  que disminuye según aumenta la cantidad de comonomero (es decir, unidades derivadas de etileno y/o el o los comonomeros insaturados) en el interpolímero, y (iv) un patrón de difracción de rayos X que indica más cristales de forma gamma que un interpolímero comparable preparado con un catalizador de Ziegler-Natta. Preferiblemente, el interpolímero basado en propileno es un interpolímero de propileno y etileno. Se aprecia que en la propiedad (i) la distancia entre los dos picos de  $^{13}\text{C}$  RMN es de aproximadamente 1,1 ppm. Estos interpolímeros basados en propileno se fabrican usando un catalizador de ligando de heteroarilo, centrado en metal, no metaloceteno. Por lo general, los interpolímeros de esta realización se caracterizan por al menos una, preferiblemente al menos dos, más preferiblemente al menos tres y aún más preferiblemente las cuatro, de estas propiedades.

En una realización, el interpolímero basado en propileno comprende al menos 50 por ciento en peso de propileno (en base a la cantidad total de monómeros polimerizados) y al menos 5 por ciento en peso de etileno (en base a la cantidad total de monómero polimerizado), y tiene picos de  $^{13}\text{C}$  NMR, que corresponden a un regio-error, a aproximadamente 14,6 y 15,7 ppm, y los picos son aproximadamente de la misma intensidad (por ejemplo, véase la patente de EE.UU. n.º 6.919.407, columna 12, línea 64 a columna 15, línea 51).

Con respecto a la propiedad de rayos X del subpárrafo (iv) anterior, un interpolímero "comparable" es uno que tiene la misma composición monomérica dentro de 10% en peso, y el mismo  $M_w$  (peso molecular medio ponderal) dentro de 10 por ciento en peso. Por ejemplo, si un interpolímero de propileno/etileno/1-hexeno de la invención es de 9% en peso de etileno y 1% en peso de 1-hexeno, y tiene un  $M_w$  de 250.000, luego un polímero comparable tendría de 8,1 a 9,9% en peso de etileno, de 0,9 a 1,1% en peso de 1-hexeno y un  $M_w$  de 225.000 a 275.000, y se prepara con un catalizador de Ziegler-Natta.

Como se analizó anteriormente, en una realización, los interpolímeros basados en propileno se pueden preparar usando un catalizador de ligando heteroarilo, centrado en metal, en combinación con uno o más activadores, por ejemplo, un alumoxano. En ciertas realizaciones, el metal es uno o más de hafnio y/o circonio. Más específicamente, en ciertas realizaciones del catalizador, se ha encontrado que se prefiere el uso de un metal de hafnio, comparado con un metal de circonio, para los catalizadores de ligando heteroarilo. Los catalizadores, en ciertas realizaciones, son composiciones que comprenden el ligando y precursor del metal y, opcionalmente, pueden incluir adicionalmente un activador, una combinación de activadores o un paquete activador. Las estructuras de catalizadores y ligandos asociados adecuados, se describen en la patente de EE.UU. n.º 6.919.407, columna 16, línea 6 a columna 41, línea 23. Se describen condiciones de polimerización adecuadas en la patente de EE.UU. n.º 6.919.407, columna 41, línea 23 a columna 45, línea 43.

Un interpolímero basado en propileno puede tener una combinación de dos o más realizaciones adecuadas, como se describe en la presente memoria.

Un interpolímero de propileno y  $\alpha$ -olefina puede tener una combinación de dos o más realizaciones adecuadas, como se describe en la presente memoria.

Un interpolímero de propileno y etileno puede tener una combinación de dos o más realizaciones adecuadas, como se describe en la presente memoria.

#### Polímeros basados en etileno

Los polímeros basados en etileno incluyen polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno lineal de ultra baja densidad (ULDPE), polímeros de etileno lineales homogéneamente ramificados, y polímeros de etileno sustancialmente lineales homogéneamente ramificados (es decir, polímeros de etileno de cadena larga homogéneamente ramificados).

El polietileno de alta densidad (HDPE), útil como resina de poliolefina, tiene típicamente una densidad de 0,95 a 0,97 g/cc. Se pueden obtener diversos tipos de marcas comerciales de HDPE fácilmente en el mercado. Otros polímeros de etileno adecuados incluyen polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y polietileno de ultra baja densidad (ULDPE). Típicamente, el polietileno de baja densidad (LDPE) se fabrica a alta

presión, usando condiciones de polimerización por radicales libres. El polietileno de baja densidad tiene típicamente una densidad de 0,91 a 0,94 g/cc.

El polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) se caracteriza porque tiene poca, o ninguna, cantidad de ramificaciones de cadena larga, en contraste con el LDPE convencional. Los procedimientos para producir LLDPE son bien conocidos en la técnica, y están disponibles calidades comerciales de esta poliolefina. Por lo general, el LLDPE se produce en reactores de lecho fluidizado en fase gaseosa o en reactores de procedimiento en disolución en fase líquida, usando un sistema catalítico Ziegler-Natta.

El polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), el polietileno de ultra baja densidad (ULDPE), interpolímeros de etileno lineal homogeneamente ramificados, e interpolímeros de etileno sustancialmente lineal homogeneamente ramificados, tienen típicamente cada uno, al menos una  $\alpha$ -olefina. El término "interpolímero" usado en la presente memoria, indica que el polímero puede ser un copolímero, un terpolímero o cualquier polímero que tenga más de un monómero polimerizado. Los monómeros copolimerizados de manera útil con etileno para preparar el interpolímero incluyen las  $\alpha$ -olefinas  $C_3$ - $C_{20}$ , más preferiblemente  $\alpha$ -olefinas  $C_3$ - $C_{10}$ , y especialmente propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4- metil-1-penteno, 1-hepteno y 1-octeno. Los comonómeros especialmente preferidos incluyen propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

Ejemplos comerciales de interpolímeros basados en etileno adecuados incluyen ENGAGE, ATTANE, AFFINITY, DOWLEX, ELITE, todos disponibles de The Dow Chemical Company; EXCEED y EXACT disponibles de Exxon Chemical Company; y polímeros TAFMER disponibles de the Mitsui Chemical Company.

Los términos "homogéneo" y "homogéneamente ramificado" se usan en referencia a un interpolímero de etileno y  $\alpha$ -olefina, donde el comonómero de  $\alpha$ -olefina está distribuido aleatoriamente dentro de una molécula de polímero dada y todas las moléculas de polímero tienen la misma o sustancialmente la misma relación de etileno a comonómero. Entre los intermolímeros de etileno lineales homogéneamente ramificados se incluyen los polímeros de etileno que carecen de ramificaciones de cadena larga (o cantidades medibles de ramificaciones de cadena larga), pero presentan ramificaciones de cadena corta, obtenidas a partir del comonómero polimerizado en el interpolímero y que están distribuidas homogéneamente, tanto en la misma cadena del polímero como entre diferentes cadenas del polímero. Es decir, los interpolímeros de etileno lineal homogéneamente ramificados carecen de ramificaciones de cadena larga, justo como es el caso de los polímeros de polietileno lineal de baja densidad o polímeros de polietileno lineal de alta densidad, preparados usando procedimientos de polimerización con distribución uniforme de ramificaciones. Los ejemplos comerciales de interpolímeros de etileno y  $\alpha$ -olefina lineales homogéneamente ramificados, incluyen los polímeros TAFMER suministrados por Mitsui Chemical Company, y los polímeros EXACT suministrados por ExxonMobil Chemical Company.

Como se analizó antes, los interpolímeros de etileno lineal homogéneamente ramificados tienen una estructura polimérica lineal, ramificaciones de cadena larga no medibles, y una distribución de pesos moleculares estrecha. Dichos polímeros son típicamente interpolímeros de etileno y al menos un comonómero de  $\alpha$ -olefina de 3 a 20 átomos de carbono, y son preferiblemente copolímeros de etileno con una  $\alpha$ -olefina  $C_3$ - $C_{10}$ , y son más preferiblemente copolímeros de etileno con propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno o 1-octeno, y aún más preferiblemente, propileno, 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno. Esta clase de polímeros la describe, por ejemplo, Elston en la patente de EE.UU. n.º 3.645.992, y se han desarrollado posteriores procedimientos para producir dichos polímeros, usando catalizadores metaloceno, como se muestra, por ejemplo, en los documentos EP 0 129 368; EP 0 260 999; U.S. 4.701.432; U.S. 4.937.301; US 4.935.397; U.S. 5.055.438; y WO 90/07526. Los polímeros se pueden preparar por medio de procesos convencionales de polimerización (por ejemplo, en fase gas, en suspensión, en disolución, y a presión elevada).

Los interpolímeros de etileno sustancialmente lineales homogéneamente ramificados se describen en las patentes de EE.UU. n.ºs 5.272.236; 5.278.272; 6.054.544; 6.335.410 y 6.723.810. Los interpolímeros de etileno sustancialmente lineales, son aquellos en los que el comonómero se distribuye aleatoriamente dentro de una molécula de interpolímero determinada y en los que sustancialmente todas las moléculas de interpolímero tienen la misma o sustancialmente la misma relación de etileno/comonómero dentro de ese interpolímero. Además, los interpolímeros de etileno sustancialmente lineales son interpolímeros de etileno homogéneamente ramificados que tienen ramificaciones de cadena larga. Las ramificaciones de cadena larga tienen la misma distribución de comonómeros que la estructura del polímero, y pueden tener aproximadamente la misma longitud de la estructura del polímero. "Sustancialmente lineal," típicamente, hace referencia a un polímero que está sustituido, por término medio, con de 0,01 ramificaciones de cadena larga por 1.000 carbonos en total a 3 ramificaciones de cadena larga por 1.000 carbonos en total. La longitud de una ramificación de cadena larga es mayor que la longitud de carbono de una ramificación de cadena corta, formada a partir de la incorporación de un comonómero en la estructura del polímero. Los ejemplos comerciales de polímeros sustancialmente lineales incluyen los polímeros ENGAGE y los polímeros AFFINITY (ambos disponibles en The Dow Chemical Company).

En contraste con la expresión "polímero de etileno sustancialmente lineal", la expresión "polímero de etileno lineal" significa que el polímero carece de ramificaciones de cadena larga medibles o demostrables, es decir, el polímero está sustituido con un promedio inferior a 0,01 ramificaciones de cadena larga por 1.000 carbonos en total.

Los interpolímeros de etileno esencialmente lineales forman una clase única de polímeros de etileno homogéneamente ramificados. Difieren esencialmente de la clase bien conocida de interpolímeros convencionales de etileno lineal, homogéneamente ramificados, descritos por Elston en la Patente de EE.UU. 3.645.992 y, además, no son de la misma clase que los polímeros de etileno lineales "polimerizados con catalizador de Ziegler-Natta", heterogéneos, convencionales (por ejemplo, polietileno de ultrabaja densidad (ULDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) o polietileno de alta densidad (HDPE), preparados, por ejemplo, usando la técnica descrita por Anderson *et al.*, en la patente de EE.UU. 4.076.698); ni son de la misma clase que los polietilenos altamente ramificados, iniciados por radicales libres, a alta presión, tales como, por ejemplo, polietileno de baja densidad (LDPE), copolímeros de etileno-ácido acrílico (EAA) y copolímeros de etileno y acetato de vinilo (EVA).

"Ramificaciones de cadena larga (LCB)" pueden determinarse mediante técnicas convencionales conocidas en la industria, tal como espectroscopia de resonancia magnética nuclear  $^{13}\text{C}$  ( $^{13}\text{C}$  RMN) usando, por ejemplo, el método de Randall (Rev. Micromole. Chem. Phys., C29 (2 y 3), 1989, pp. 285-297). Otros dos métodos son la cromatografía de permeación en gel, acoplado con un detector de dispersión de luz láser de ángulo bajo (GPC-LALLS) y cromatografía de permeación en gel, acoplado con un detector viscosímetro diferencial (GPC-DV). El uso de estas técnicas para la detección de ramificaciones de cadena larga y las teorías subyacentes, ha sido bien documentado en la bibliografía. Véase, por ejemplo, Zimm, G.H. y Stockmayer, W.H., J. Chem. Phys., 17,1301 (1949) y Rudin, A., *Modern Methods of Polymer Characterization*, John Wiley & Sons, New York (1991) pp.103-112

Los polímeros de etileno homogéneamente ramificados útiles en la presente invención tendrán, preferiblemente, un único pico de fusión, como se midió usando calorimetría diferencial de barrido (DSC), en contraste con los polímeros de etileno homogéneamente ramificados, que tienen dos o más picos de fusión, debido a la amplia distribución de las ramificaciones de los polímeros de etileno homogéneamente ramificados.

En una realización preferida de la invención, el polímero basado en etileno es un interpolímero de etileno y  $\alpha$ -olefina, que comprende al menos una  $\alpha$ -olefina.

Los comonómeros incluyen, propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno, dienos no conjugados, polienos, butadienos, isoprenos, pentadienos, hexadienos (por ejemplo, 1,4-hexadieno), octadienos, estireno, estireno halo sustituido, estireno alquil sustituido, tetrafluoroetileno, vinilbenciclobuteno, compuestos nafténicos, cicloalquenos (por ejemplo, ciclohexeno, cicloocteno) y mezclas de los mismos. Típicamente, el etileno se copolimeriza con una  $\alpha$ -olefina  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{20}$ , y preferiblemente con una  $\alpha$ -olefina  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{10}$ . Los comonómeros preferidos incluyen propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno, y más preferiblemente incluyen propeno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

Copolímeros ilustrativos, que contienen sólo etileno polimerizado y una  $\alpha$ -olefina, incluyen copolímeros de etileno y propileno (EP), copolímeros de etileno y buteno (EB), copolímeros de etileno y hexeno (EH), copolímeros de etileno y octeno (EO), y terpolímeros de etileno, propileno y octeno. Los copolímeros preferidos incluyen copolímeros de EP, EB, EH y EO.

En una realización, los interpolímeros de etileno y  $\alpha$ -olefina tienen una distribución de pesos moleculares ( $M_w/M_n$ ) menor que, o igual a, 10, y preferiblemente menor que, o igual a, 5.

En una realización, los interpolímeros de etileno y  $\alpha$ -olefina tienen una distribución de pesos moleculares de 1,1 a 5, y más preferiblemente de 1,5 a 4, o de 1,5 a 3. Todos los valores individuales y subintervalos de 1 a 5, se incluyen en la presente memoria y se describen en la misma.

En una realización, los polímeros basados en etileno, y preferiblemente los interpolímeros de etileno y  $\alpha$ -olefina, tienen un índice de fusión,  $I_2$ , menor que, o igual a, 40 g/10 min, preferiblemente menor que, o igual a, 20 g/10 min y más preferiblemente menor que, o igual a, 10 g/10 min, o menor que, o igual a, 5 g/10 min, como se midió mediante el método ASTM 1238, con las siguientes condiciones 190°C/2,16 kg.

En una realización, los polímeros basados en etileno, y preferiblemente los interpolímeros de etileno y  $\alpha$ -olefina, tienen un índice de fusión,  $I_2$ , mayor que, o igual a, 0,1 g/10 min, preferiblemente mayor que, o igual a, 0,2 g/10 min y más preferiblemente mayor que, o igual a, 0,5 g/10 min, como se midió mediante el método ASTM 1238, con las siguientes condiciones 190°C/2,16 kg.

En una realización, el interpolímero de etileno y  $\alpha$ -olefina tiene un índice de fusión ( $I_2$ ) de 0,1 g/10 min a 40 g/10 min, o de 0,5 g/10 min a 10 g/10 min, o de 0,5 g/10 min a 5 g/10 min, como se determinó usando el método ASTM D-1238 (190°C, 2,16 kg de carga). Todos los valores individuales y los subintervalos de 0,1 g/10 min a 40 g/10 min se incluyen en esta memoria y se describen en esta memoria.

En una realización, el interpolímero de etileno y  $\alpha$ -olefina tiene una densidad menor que, o igual a, 0,965 g/cc (cc =  $\text{cm}^3$ ), preferiblemente menor que, o igual a, 0,955 g/cc, y más preferiblemente menor que, o igual a, 0,950 g/cc. En otra realización, el interpolímero de etileno y  $\alpha$ -olefina tiene una densidad mayor que, o igual a, 0,850 g/cc, preferiblemente mayor que, o igual a, 0,900 g/cc, y más preferiblemente mayor que, o igual a, 0,910 g/cc.

En una realización, el interpolímero de etileno y  $\alpha$ -olefina tiene una densidad menor que, o igual a, 0,930 g/cc, preferiblemente menor que, o igual a, 0,920 g/cc, y más preferiblemente menor que, o igual a, 0,910 g/cc. En otra realización, el interpolímero de etileno y  $\alpha$ -olefina tiene una densidad mayor que, o igual a, 0,860 g/cc, preferiblemente mayor que, o igual a, 0,865 g/cc, y más preferiblemente mayor que, o igual a, 0,870 g/cc.

- 5 En una realización, el interpolímero de etileno y  $\alpha$ -olefina tiene una PRR (como se describe a continuación) menor que, o igual a, 4 g/cc, preferiblemente menor que, o igual a, 3 g/cc, y más preferiblemente menor que, o igual a, 2 g/cc.

En una realización, el interpolímero de etileno y  $\alpha$ -olefina tiene una PRR mayor que, o igual a, 8, y preferiblemente mayor que, o igual a, 12.

- 10 La viscosidad interpolimérica se mide convenientemente en Poise (dina-segundo/centímetro cuadrado (d-s/cm<sup>2</sup>)) a velocidades de cizalla dentro del intervalo de 0,1-100 radianes por segundo (rad/s) y a 190°C, en atmósfera de nitrógeno, usando un espectrómetro mecánico dinámico (tal como un RMS-800 o ARES de Rheometrics), con barrido dinámico realizado de 0,1 a 100 rad/s. Las viscosidades a 0,1 rad/s y 100 rad/s pueden representarse, respectivamente, como  $V_{0,1}$  y  $V_{100}$ , con una relación de las dos designada como RR y expresada como  $V_{0,1}/V_{100}$ . El valor PRR se calcula por la fórmula:
- 15

$$\text{PRR} = \text{RR} + [3.82 - \text{interpolymer Mooney Viscosity (ML}_{1+4} \text{ at 125°C)}] \times 0.3.$$

La determinación de PRR se describe en la patente de EE.UU. n.º 6.680.361.

Un polímero basado en etileno puede tener una combinación de dos o más realizaciones adecuadas, como se describe en la presente memoria.

- 20 Un interpolímero de etileno y  $\alpha$ -olefina puede tener una combinación de dos o más realizaciones adecuadas, como se describe en la presente memoria.

Interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina/dieno y caucho de etileno/propileno

- 25 Los interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina/dieno tienen polimerizado etileno en los mismos, al menos una  $\alpha$ -olefina (por ejemplo, un monómero de  $\alpha$ -olefina C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>), y un dieno (por ejemplo, un monómero de dieno C<sub>4</sub>-C<sub>40</sub>). La  $\alpha$ -olefina puede ser, o bien un compuesto alifático o bien un compuesto aromático, y puede contener insaturación vinílica o un compuesto cíclico, tal como estireno, p-metil estireno, ciclobuteno, ciclopenteno, y norborneno, incluyendo norborneno sustituido en la posición 5 y 6 con grupos hidrocarbilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>. La  $\alpha$ -olefina es preferiblemente un compuesto alifático C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, preferiblemente un compuesto alifático C<sub>3</sub>-C<sub>16</sub>, y más preferiblemente un compuesto alifático C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>. Los monómeros etilénicamente insaturados preferidos incluyen 4-vinilciclohexeno, vinilciclohexano,
- 30 alfa-olefinas alifáticas C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> (especialmente propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-deceno y 1-dodeceno). Una alfa-olefina alifática C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> más preferida se selecciona del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, y más preferiblemente propileno. En una realización preferida, el interpolímero de etileno y  $\alpha$ -olefina es un interpolímero EPDM. En una realización adicional, el dieno es 5-etilideno-2-norbomeno (ENB).

- 35 En una realización, el interpolímero de etileno,  $\alpha$ -olefina y dieno de la presente invención tiene un contenido en C<sub>2</sub> de 51 a 95 por ciento en peso, y lo más preferiblemente de 55 a 90 por ciento en peso, o de 60 a 90 por ciento en peso, en base al peso total del interpolímero. Los interpolímeros también contienen al menos una  $\alpha$ -olefina, y preferiblemente propileno, típicamente en una concentración de 5 a 49 por ciento en peso, y lo más preferiblemente de 10 a 45 por ciento en peso, o de 10 a 40 por ciento en peso, en base al peso total del interpolímero.

- 40 En una realización, el interpolímero contiene un dieno no conjugado, y el contenido en dieno no conjugado es preferiblemente de 0,5 a 25 por ciento en peso; más preferiblemente de 1 a 20 por ciento en peso, y lo más preferiblemente de 2 a 10 por ciento en peso, en base al peso total del interpolímero. En otra realización, puede incorporarse simultáneamente más de un dieno, por ejemplo, 1,4-hexadieno y ENB, estando la incorporación total de dieno dentro de los límites especificados antes.

- 45 En una realización, el monómero de dieno es una diolefina no-conjugada que se utiliza convencionalmente como sitio de curado para la reticulación. La diolefina no conjugada puede ser un dieno hidrocarbonado C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub> de cadena lineal, cadena ramificada o cíclica. Son dienos no conjugados ilustrativos los dienos acíclicos de cadena lineal tales como 1,4-hexadieno y 1,5-heptadieno; dienos acíclicos de cadena ramificada tales como 5-metil-1,4-hexadieno, 2-metil-1,5-hexadieno, 6-metil-1,5-heptadieno, 7-metil-1,6-octadieno, 3,7-dimetil-1,6-octadieno, 3,7-dimetil-1,7-octadieno, 5,7-dimetil-1,7-octadieno, 1,9-decadieno e isómeros mixtos de dihidromirceno; dienos alicíclicos de un anillo tales como 1,4-ciclohexadieno, 1,5-ciclooctadieno y 1,5-ciclododecadieno; dienos de anillos condensados y puente alicíclicos de múltiples anillos tales como tetrahidroindeno, metiltetrahidroindeno; alqueni-, alquiliden-, cicloalqueni- y cicloalquiliden-norbornenos tales como 5-metilen-2-norborneno (MNB), 5-etiliden-2-norborneno (ENB), 5-vinil-2-norborneno, 5-propenil-2-norborneno, 5-isopropiliden-2-norborneno, 5-(4-ciclopentenil)-2-norborneno
- 55 y 5-ciclohexiliden-2-norborneno. El dieno es preferiblemente un dieno no conjugado seleccionado del grupo que

consiste en ENB, dicitopentadieno, 1,4-hexadieno, 7-metil-1,6-octadieno, y preferiblemente, ENB, dicitopentadieno y 1,4-hexadieno, más preferiblemente ENB y dicitopentadieno, y aún más preferiblemente ENB.

5 En una realización, el dieno es preferiblemente un dieno conjugado seleccionado del grupo que consiste en 1,3-pentadieno, 1,3-butadieno, 2-metil-1,3-butadieno, 4-metil-1,3-pentadieno, o 1,3-ciclopentadieno. El contenido en monómero diénico, tanto si comprende un dieno conjugado, un dieno no conjugado o ambos, entra dentro de los límites especificados anteriormente para dienos no conjugados.

10 Aunque los interpolímeros de etileno y  $\alpha$ -olefina preferidos están sustancialmente exentos de cualquier monómero diénico que induzca típicamente RCL, puede incluirse dicho monómero si los costes son aceptables y las propiedades deseables de los interpolímeros, tales como procesabilidad, resistencia y alargamiento de tracción, no se degradan a un nivel inaceptable. Dichos monómeros diénicos incluyen dicitopentadieno, NBD, metilnorbornadieno, vinilnorborneno, 1,6-heptadieno, 1,7-octadieno y 1,9-decadieno. Cuando se añaden, dichos monómeros se añaden típicamente en una cantidad dentro del intervalo de más de 0 a 3% en peso, más preferiblemente de 0,01 a 2% en peso, en base al peso total de los monómeros polimerizados.

15 Los interpolímeros preferidos de la presente invención han polimerizado en los mismos etileno, al menos una  $\alpha$ -olefina, y 5-etiliden-2-norborneno (ENB). Las  $\alpha$ -olefinas preferidas incluyen propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, y lo más preferiblemente propileno. En una realización preferida, el interpolímero ha polimerizado en el mismo etileno, propileno y 5-etilideno-2-norborneno (ENB).

En una realización, la cantidad de ENB en el interpolímero es de 0,5 a 15 por ciento en peso, preferiblemente de 1 a 10 por ciento en peso, y más preferiblemente de 2 a 8 por ciento en peso, en base al peso total del interpolímero.

20 En general, la polimerización puede realizarse en condiciones bien conocidas en la técnica anterior para reacciones de polimerización de tipo Ziegler-Natta o Kaminsky-Sinn, es decir, temperaturas de 0°C a 250°C, preferiblemente de 30°C a 200°C, y presiones desde la atmosférica a 10.000 atmósferas. Las polimerizaciones también pueden realizarse según los procedimientos descritos en la solicitud de patente europea EP0775718A. Las polimerizaciones pueden realizarse usando una polimerización en fase gaseosa o en suspensión, o combinaciones de las mismas.

25 La polimerización puede realizarse preferiblemente mediante un catalizador de sitio único (metalloceno o catalizador de geometría restringida), que produce un producto relativamente libre de gel y de poco olor. Los catalizadores adecuados para usar en la presente memoria, incluyen preferiblemente catalizadores de geometría restringida, como se describe en la patente de EE.UU. n.ºs 5.272.236 y 5.278.272. Los catalizadores de polimerización de olefinas de metal de transición de monociclopentadienilo dado a conocer en la patente de EE.UU. n.º 5.026.798, también son adecuados como catalizadores de la invención.

30 Los ejemplos preferidos de interpolímeros para usar en la invención incluyen polímeros NORDEL IP disponibles de The Dow Chemical Company.

35 En una realización de la invención, el interpolímero de etileno,  $\alpha$ -olefina y dieno tienen una distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) de 1,1 a 5, y más preferiblemente de 1,2 a 4, y lo más preferiblemente de 1,5 a 3. Todos los valores individuales y subintervalos de 1,1 a 5 se incluyen en la presente memoria y se describen en la misma. En una realización preferida, el interpolímero de etileno y  $\alpha$ -olefina es un interpolímero de etileno,  $\alpha$ -olefina y dieno (EPDM).

40 En una realización, el interpolímero de etileno,  $\alpha$ -olefina y dieno tiene una densidad mayor que, o igual a, 0,820 g/cc, preferiblemente mayor que, o igual a, 0,830 g/cc, y más preferiblemente mayor que, o igual a, 0,840 g/cc. En una realización preferida, el interpolímero de etileno y  $\alpha$ -olefina es un interpolímero de etileno,  $\alpha$ -olefina y dieno (EPDM).

En una realización, el interpolímero de etileno,  $\alpha$ -olefina y dieno tiene una densidad menor que, o igual a, 0,960 g/cc, preferiblemente menor que, o igual a, 0,930 g/cc, y más preferiblemente menor que, o igual a, 0,910 g/cc. En una realización preferida, el interpolímero de etileno,  $\alpha$ -olefina y dieno es un interpolímero EPDM.

45 En una realización, el interpolímero de etileno,  $\alpha$ -olefina y dieno tiene un viscosidad Mooney, ML(1+4) a 125°C, mayor que 60, o mayor que 70, o mayor que 80, o mayor que 90, o mayor que 100. La viscosidad Mooney del polímero se refiere a la viscosidad del polímero "puro" en ausencia de separación agente y aceite. En una realización preferida, el interpolímero es un interpolímero EPDM.

En una realización, el interpolímero de etileno,  $\alpha$ -olefina tiene un viscosidad Mooney, ML(1+4) a 125°C, de 60 a 200, o de 80 a 180, o de 100 a 160. En una realización preferida, el interpolímero es un interpolímero EPDM.

50 En una realización, el interpolímero de etileno,  $\alpha$ -olefina y dieno tiene un viscosidad Mooney, ML(1+4) a 125°C, menor que, o igual a, 150, menor que, o igual a, 140, o menor que, o igual a, 130, o menor que, o igual a, 120, o menor que, o igual a, 100. En una realización preferida, el interpolímero es un interpolímero EPDM.

El componente de mejora de reticulación también puede ser un caucho de etileno y propileno (EPR). En otra realización, el EPR tiene una densidad de 0,810 a 0,960 g/cc, preferiblemente de 0,820 a 0,950 g/cc, y

- preferiblemente de 0,840 a 0,930 g/cc, y más preferiblemente de 0,860 a 0,910 g/cc (ASTM D-792-00). En otra realización, el EPR tiene una densidad mayor que, o igual a, 0,820 g/cc, preferiblemente mayor que, o igual a, 0,83 g/cc, y más preferiblemente mayor que, o igual a, 0,840 g/cc. En otra realización, el EPR tiene una densidad menor que, o igual a, 0,960 g/cc, preferiblemente menor que, o igual a, 0,930 g/cc, y más preferiblemente menor que, o igual a, 0,910 g/cc.
- 5 Un interpolímero de etileno,  $\alpha$ -olefina y dieno puede tener una combinación de dos o más realizaciones, como se describe en la presente memoria.
- Un caucho de propileno y etileno puede tener una combinación de dos o más realizaciones, como se describe en la presente memoria.
- 10 Polímero basado en olefina
- El polímero basado en olefina puede seleccionarse de polímeros basados en olefinas C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>, y preferiblemente polímeros basados en olefinas C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>, que incluyen homopolímeros e interpolímeros. Ejemplos de polímeros de monoolefina isotácticos y sindioatácticos están comercialmente disponibles.
- Aditivos
- 15 Una composición para fabricar películas puede contener uno o más aditivos. Los aditivos incluyen antioxidantes; modificadores de la tensión superficial; agentes antibloqueo; plastificantes; aceites de procesamiento, agentes reticulantes, dispersantes, agentes de soplado, estabilizantes frente a rayos UV, agentes antimicrobianos, tales como compuestos organometálicos, isotiazolones, organoazufres y mercaptanos; antioxidantes tales como compuestos fenólicos, aminas secundarias, fosfitos y tioésteres; agentes antiestáticos tales como compuestos de amonio cuaternario, aminas y compuestos etoxilados, propoxilados o de glicerol; cargas y agentes de refuerzo, tal
- 20 como negro de carbono, carbonatos de metal, tal como carbonato de calcio, sulfatos de metal, tal como sulfato de calcio, talco, arcilla, hidróxido de magnesio, trihidrato de aluminio u otros retardantes de llamas, o fibras de vidrio o grafito; estabilizantes hidrolíticos; lubricantes tales como ácidos grasos, alcoholes grasos, ésteres, amidas grasas, estearatos metálicos, ceras parafínicas y microcristalinas, siliconas y ésteres de ácido ortofosfórico; neutralizadores
- 25 de ácido o eliminadores de halógeno tales como óxido de zinc; agentes de desmoldeo tales como sólidos de partículas finas o en polvo, jabones, ceras, siliconas, poliglicoles y ésteres complejos tales como triestearato de trimetilolpropano o tetraestearato de pentaeritritol; pigmentos, tintes y colorantes; estabilizadores térmicos tales como mercaptidas de organoestaño, un éster octílico del ácido tioglicólico y un carboxilato de bario o cadmio;
- 30 estabilizadores a la luz ultravioleta usados en forma de amina impedida, o-hidroxifenilbenzotriazol, 2-hidroxi-4-alcoxibenzofenona, salicilato, cianoacrilato, quelato de níquel y malonato de bencilideno y oxalanilida; neutralizadores de ácido; y zeolitas, tamices moleculares y otros desodorantes conocidos.
- Otros aditivos incluyen aditivos contra rayado/rozamiento, tales como polidimetilsiloxano (PDMS) o polidimetilsiloxano funcionalizado o IRGASURF® SR 100 (disponible en Ciba Specialty Chemicals) o formulaciones
- 35 contra rayado/rozamiento que contienen erucamida; Los polidimetilsiloxanos funcionalizados incluyen polidimetilsiloxano funcionalizado con hidroxilo, polidimetilsiloxano funcionalizado con amina, polidimetilsiloxano funcionalizado con vinilo, polidimetilsiloxano funcionalizado con arilo, polidimetilsiloxano funcionalizado con alquilo, polidimetilsiloxano funcionalizado con carboxilo, polidimetilsiloxano funcionalizado con mercaptano y derivados de los mismos. Un experto en la técnica puede determinar fácilmente las cantidades necesarias de aditivos, en base a la aplicación implicada.
- 40 En una realización preferida, la composición para fabricar películas no contiene un polímero polar, tal como una poliamida, un poliéster, un etileno-alcohol vinílico, un poliuretano o un ácido poliláctico.
- En una realización preferida, una película no contiene un acrilato, tal como copolímero de etileno y acrilato de metilo, copolímero de etileno y acrilato de etilo o copolímero de etileno y acrilato de butilo.
- 45 En una realización preferida, una película no contiene copolímero de etileno y acetato de vinilo, copolímero de etileno y ácido acrílico o copolímero de etileno y ácido metacrílico.
- En una realización preferida, una película no contiene un ionómero, tal como uno o más ionómeros SURLYN disponibles de DuPont.
- En una realización preferida, una película no contiene un cloruro de polivinilo (PVC) o un copolímero de cloruro de vinilideno (PVDC).
- 50 En una realización preferida, una película no contiene un polímero basado en etileno injertado, por ejemplo, un polímero basado en etileno injertado con anhídrido maleico, y no contiene un polímero basado en propileno injertado, por ejemplo, un polímero basado en propileno injertado con anhídrido maleico.
- En una realización preferida, una película no contiene un copolímero de olefina/vinil aromático.
- Una película puede tener una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

Procedimiento para formar las películas o los estratificados de la invención

5 La invención proporciona películas de una capa o de múltiples capas, las cuales pueden formarse mediante extrusión por soplado, revestimiento por extrusión, o laminación por extrusión (tal como materiales basados en red intercalada), y otros procedimientos. Una película multicapa puede comprender películas poliméricas, materiales poliméricos no tejidos, materiales tejidos o productos basados en pulpa o papel, u hojas metálicas que incluyen películas poliméricas metalizadas (estratificados).

10 Una película según la invención se puede preparar eligiendo los polímeros termoplásticos o mezclas adecuados para preparar cada capa; formar una película de cada capa, y cuando la película contiene más de una capa, unir las capas, moldear por soplado, coextrudir, o moldear por colada una o más capas. Convenientemente, las capas de la película se unen continuamente por el área interfacial entre películas (capas de película).

15 Los estratificados fabricados, bien sea por medios de termolaminación, revestimiento por extrusión y/o laminación por extrusión, combinan polímero fundido (revestimiento por fusión) o superficie de película polimérica fundida (termolaminación) bajo presión, con una gama de materiales basados en red que incluyen películas poliméricas, materiales poliméricos no tejidos, materiales tejidos, telas, papel y cartón, hojas metálicas o películas poliméricas metalizadas. En general, la invención no se limita a películas, sino que también es útil, por ejemplo, para recipientes moldeados por soplado, partes moldeadas por inyección, membranas revestidas de tejido, y similares.

20 Para cada capa, típicamente, es adecuado para la extrusión mezclar los componentes y cualquier aditivo adicional, tales como agentes deslizantes, antibloqueantes y auxiliares de procesamiento de polímeros. La mezcla de extrusión se debe llevar a cabo de una manera tal, que se consiga un grado de dispersión adecuado. Los parámetros de la mezcla de extrusión variarán necesariamente dependiendo de los componentes. Sin embargo, típicamente la deformación total del polímero, esto es, el grado de mezcla, es importante y se controla, por ejemplo, mediante el diseño del husillo y la temperatura de fusión. La temperatura de fusión durante la formación de la película dependerá de los componentes de la película.

25 Tras mezclar la mezcla de extrusión, se forma una estructura de película. Las estructuras de la película se pueden hacer por técnicas de fabricación convencionales, por ejemplo, extrusión de burbuja, procedimientos de orientación biaxial (tales como procedimientos de armazón tendedor o de doble burbuja), extrusión de masa fundida/lámina, extrusión directa de membrana, coextrusión y laminación. Se describen procedimientos de extrusión de burbuja convencionales (también conocidos como procedimientos de película soplada en caliente), por ejemplo, en *The Encyclopedia of Chemical Technology*, Kirk-Othmer, Tercera Edición, John Wiley & Sons, Nueva York, 1981, Vol. 16, pp. 416-417 y Vol. 18, pp. 191-192. También se pueden usar procedimientos de fabricación de película de orientación biaxial, tal como se describen en el procedimiento de "doble burbuja" de la patente de EE.UU. A n.º 3.456.044 (Pahlke) y los procedimientos descritos en la patente de EE.UU. A n.º 4.352.849 (Mueller), en las patentes de EE.UU. A n.ºs 4.820.557 y 4.837.084 (ambos a Warren), en la patente de EE.UU. A n.º 4.865.902 (Golike et al.), en la patente de EE.UU. A n.º 4.927.708 (Herran et al.), en la patente de EE.UU. A n.º 4.952.451 (Mueller) y en las patentes de EE.UU. A n.ºs 4.963.419 y 5.059.481 (ambas de Lustig et al.), para hacer las nuevas estructuras de películas de esta invención.

35

La temperatura del fundido durante la formación de la película varía dependiendo de los componentes de la película. Por lo general, la temperatura del fundido es de 175°C a 300°C, preferiblemente de 185°C a 240°C, y lo más preferiblemente de 195°C a 220°C.

40 Se pueden unir láminas de película mediante termosellado o mediante el uso de un adhesivo, siendo preferiblemente mediante termosellado. El termosellado se puede realizar usando técnicas convencionales, que incluyen barra caliente, soldadura lateral, soldadura ultrasónica, u otros mecanismos térmicos alternativos.

45 Las películas de los procedimientos anteriormente mencionados, se pueden hacer en cualquier espesor dependiendo de la aplicación. En una realización, la películas tienen un espesor total de 25 a 5.000, µm (micrómetros), preferiblemente de 25 a 1.500 µm (micrómetros), y más preferiblemente de 25 a 500 µm (micrómetros).

50 En una realización preferida, la película de la invención tiene un contenido en gel mayor que 30 por ciento en peso, preferiblemente mayor que 40 por ciento en peso, y más preferiblemente mayor que 50 por ciento en peso, en base al peso de la película. El contenido en gel puede determinarse sumergiendo la película en refluj de xileno durante 12 horas, como se describe en ASTM D 2765-90, método B. El polímero insoluble se aísla, seca y pesa. El polímero insoluble se representa como el porcentaje de contenido en gel. Se realizan correcciones para el peso conocido de cualquier componente o componentes no poliméricos.

Aplicaciones

55 La invención proporciona un artículo que comprende al menos un componente formado por la película según la invención. Las composiciones según la invención son adecuadas para estratificados, láminas extrudidas, adhesivos, y capas de unión entre láminas extrudidas, capas de unión entre láminas moldeadas, capas de unión entre películas y capas de unión entre perfiles. Artículos adicionales incluyen un componente de moqueta; un adhesivo; una tela;

una dispersión; un revestimiento de cable; un cable; una vestimenta de protección; un revestimiento; un artículo revestido; cuero artificial; césped artificial; fibras; y cubiertas (por ejemplo, cubiertas de techo, geomembranas y cubiertas de túnel).

5 La invención también proporciona diversas películas (por ejemplo, películas sopladas, películas moldeadas, películas extrudidas) que comprenden al menos un componente formado a partir de la película según la invención.

La invención proporciona un paquete, que comprende al menos un componente formado por la película según la invención.

La invención también proporciona una geomembrana, que comprende al menos un componente formado a partir de la película según la invención. .

10 La invención proporciona una estructura estratificada, que comprende al menos un componente formado a partir de la película según la invención. En una realización, una de las capas está en forma de una espuma. En otra realización, una de las capas está en forma de una tela, un material no tejido, o papel.

15 La invención también proporciona películas estratificadas perforadas, las cuales, tras exponerlas a una temperatura elevada y a una fuerza de compresión, forman una barrera a la humedad, por ejemplo, en términos de transporte de agua, en forma predominantemente líquida, a través de las perforaciones de la película. Las películas pueden utilizarse en diversos embalajes, y en particular, para embalajes flexibles. Los embalajes formados a partir de las películas se pueden rellenar eficazmente, en condiciones presurizadas, con materiales en polvo.

20 La configuración de las perforaciones dentro de una película puede variar, y dependerá del uso final de la película. Las láminas de la película pueden tener perforaciones en áreas designadas dentro de la lámina. Las áreas designadas pueden ser de cualquier tamaño y forma. Dentro de estas áreas designadas, la perforación puede existir con diversas configuraciones, que incluyen gradientes de tamaño de perforación a lo largo de un particular eje de un área, gradientes de densidad de perforación a lo largo de un particular eje de un área, y gradientes de perforación de diferentes formas y/o tamaños.

#### Definiciones

25 El término "composición," como se usa en la presente memoria, incluye una mezcla de materiales que comprenden la composición, así como productos de reacción y productos de descomposición formados a partir de los materiales de la composición.

30 Los términos "mezcla" o "mezcla polimérica," como se usan en esta memoria, quieren decir una mezcla de dos o más polímeros. Dicha mezcla puede ser miscible o no (sin fases separadas a nivel molecular). Dicha mezcla puede tener o no separación de fases. Dicha mezcla puede contener o no, una o más configuraciones de dominio, determinadas por espectroscopia de transmisión de electrones, dispersión de la luz, dispersión de rayos X y otros métodos conocidos en la técnica.

35 El término "polímero", según se usa en la presente memoria, se refiere a un compuesto polimérico preparado por medio de polimerización de monómeros, del mismo tipo o de tipos diferentes. Por lo tanto, el término genérico polímero incluye el término homopolímero, empleado para referirse a polímeros preparados a partir de un solo tipo de monómero y el término interpolímero como se define a continuación en la presente memoria. Las expresiones "polímero de etileno/ $\alpha$ -olefina" y "polímero de propileno/ $\alpha$ -olefina" son indicativas de interpolímeros como se describe posteriormente.

40 El término "interpolímero," como se usa en esta memoria, se refiere a polímeros preparados por la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. El término genérico interpolímero incluye así copolímeros, empleado usualmente para hacer referencia a polímeros preparados a partir de dos monómeros diferentes, y polímeros preparados a partir de más de dos tipos diferentes de monómeros.

45 La expresión "polímero basado en olefina", según se usa en la presente memoria, se refiere a un polímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad en peso mayoritaria de monómero de olefina, por ejemplo, etileno o propileno (basado en el peso del polímero) y opcionalmente puede comprender uno o más comonómeros.

La expresión "polímero basado en olefina  $C_4$ - $C_{10}$ ", según se usa en la presente memoria, se refiere a un polímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad en peso mayoritaria de un monómero de olefina  $C_4$ - $C_{10}$ , por ejemplo, 1-buteno o 1-octeno (basado en el peso del polímero) y opcionalmente puede comprender uno o más comonómeros.

50 La expresión "polímero basado en etileno", según se usa en la presente memoria, se refiere a un polímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad en peso mayoritaria de etileno (basado en el peso total del polímero), y opcionalmente puede comprender uno o más comonómeros.

La expresión, "interpolímero de etileno y  $\alpha$ -olefina" según se usa en la presente memoria, se refiere a un interpolímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad en peso mayoritaria de etileno (basado en el peso total del interpolímero), y al menos una  $\alpha$ -olefina.

5 La expresión, "interpolímero de etileno,  $\alpha$ -olefina y dieno" según se usa en la presente memoria, se refiere a un interpolímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad en peso mayoritaria de etileno (basado en el peso total del interpolímero), al menos una  $\alpha$ -olefina, y al menos un monómero de dieno.

La expresión "polímero basado en propileno", según se usa en la presente memoria, se refiere a un polímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad en peso mayoritaria de propileno (basado en el peso total del polímero), y opcionalmente puede comprender uno o más comonómeros.

10 La expresión, "interpolímero de propileno y  $\alpha$ -olefina" según se usa en la presente memoria, se refiere a un interpolímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad en peso mayoritaria de propileno (basado en el peso total del interpolímero), y a menos una  $\alpha$ -olefina.

15 La expresión "interpolímero de propileno y etileno", según se usa en la presente memoria, se refiere a un polímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad en peso mayoritaria de monómero de propileno (basado en el peso total del interpolímero), y opcionalmente puede comprender uno o más comonómeros.

20 No se pretende que los términos "comprender", "incluir", "tener" y sus derivados excluyan la presencia de ningún componente, etapa o procedimiento adicional, tanto si se describe específicamente como si no. Por el contrario, la expresión "que consiste esencialmente en" excluye del alcance de cualquier relación de hechos posterior cualquier otro componente, etapa o procedimiento, excepto aquellos que no son esenciales para el funcionamiento. La expresión "que consiste en" excluye cualquier componente, etapa o procedimiento que no se indique o enumere específicamente.

#### Métodos de ensayo

La densidad se determina de acuerdo con el procedimiento de la Sociedad Americana para Ensayos y Materiales (ASTM) procedimiento ASTM D792-00.

25 El índice de fusión ( $I_2$ ) de los polímeros basados en etileno se midió según el procedimiento ASTM D-1238-04, con las siguientes condiciones: 190°C/2,16 kg. También se puede usar ASTM D-1238-04 para medir el índice de fusión de otros polímeros, como se indica en este procedimiento de ensayo. El índice de fluidez en masa fundida (MFR) de los polímeros basados en propileno, se midió según el procedimiento ASTM D-1238-04, con las siguientes condiciones de ensayo: 230°C/2,16 kg.

30 La viscosidad Mooney del interpolímero, MV, (ML 1+4 a 125°C) se midió según el procedimiento ASTM D1646-04.

#### Ensayo de termoestabilidad para películas, laminados y estratificados

35 El ensayo de termoestabilidad mide la resistencia térmica y el grado de reticulación. La muestra se calienta por encima del o de los puntos de fusión, del o de los polímeros cristalinos, bajo una carga en peso. Las muestras reticuladas sostendrán la carga y sólo se extenderán hasta cierto porcentaje (el valor de termoestabilidad [%]). Cuanto más bajo es el valor de termoestabilidad, más alto es el nivel de reticulación.

40 El método de ensayo de termoestabilidad aplicado a películas sometidas a ensayo se deriva del procedimiento BS EN 60811-2-1:1998. El método de ensayo de termoestabilidad aplicado, cumple al alargar el procedimiento BS diseñado para aplicaciones estructurales, por ejemplo, cables; sin embargo, el método se ajustó para permitir el ensayo de materiales basados en red de bajo espesor que incluyen películas, estratificados o membranas. Se aplicaron las siguientes condiciones de ensayo.

Los cortes transversales de las muestras, como se define por los espesores de película medidos (en micrómetros) veces la anchura de la muestra (en mm), se expusieron a una carga de peso equivalente a 0,2 N/mm<sup>2</sup>, según el método descrito en BS EN 60811-2-1:1998.

45 La temperatura normal de ensayo de poliolefinas usada en la industria es 200°C. Está muy por encima de la temperatura de fusión cristalina de poliolefinas y es, por tanto, representativa para describir la existencia de un red reticulada tridimensional. Según los requisitos de formulación específicos y posible uso, la temperatura de ensayo puede disminuirse o incrementarse, así como el tiempo de ensayo y la carga de ensayo, más allá de las condiciones descritas en la norma anterior.

50 Las dimensiones de las muestras de películas y estratificados de ensayo, se eligieron para que fueran de "20-25 mm de ancho" y "140 mm de largo." La termoestabilidad se determinó midiendo el alargamiento entre las dos marcas de ensayo, cada una a una distancia de 15 mm del centro de la tira de ensayo (distancia total = 30 mm), cargada con la tensión especificada.

## ES 2 530 226 T3

El tiempo de exposición a temperatura y tensión mecánica se ajustó a diez minutos según la norma. Este tiempo puede ajustarse, dependiendo del espesor de la muestra. Se aseguran condiciones de ensayo estables, tan pronto las probetas de ensayo alcanzan la temperatura de ensayo deseada. Los ensayos iniciales de las muestras se llevaron a cabo durante todo un día, después de su producción y/o tratamiento de reticulación.

### 5 Resistencia del termosellado y resistencia del sellado al pelado

La resistencia del termosellado y la resistencia del sellado al pelado forman parte del ensayo de termosellado descrito, aplicándose las siguientes condiciones de ensayo en un termosellador de laboratorio, por ejemplo, un termosellador KOPP.

Descripción del equipo de ensayo:

### 10 Dos barras de termosellado: una barra estacionaria, y una barra móvil con control de presión. Las barras de termosellado están revestidas típicamente con TELFON, y se calientan eléctricamente.

Preparación de las muestras:

### 15 Se colocaron dos muestras de red una encima de la otra de manera que, las superficies a sellar quedaran una en frente de la otra. El par de muestras de red a sellar se emparejaron entre películas de PET de "23 µm (micrómetros) de espesor", para prevenir que se pegaran a las barras de sellado calientes.

Se recogieron muestras de las siguientes dimensiones en cada condición de ensayo.

Ancho = 15 mm

Longitud = 50 mm

Número de muestras = 5

### 20 Ciclo de sellado:

Ancho de la barra de sellado = 5 mm

Presión de la barra de sellado = 0,5 N/mm<sup>2</sup>

Tiempo de sellado = 0,5 seg

Temperatura de la barra de sellado = variable °C

### 25 La evaluación de la resistencia del termosellado y del sellado al pelado, se midió separando las muestras termoselladas en un equipo de ensayo de tracción, el cual registró los siguientes parámetros.

La velocidad de cabezal transversal = 127 mm/seg

Fuerza de sellado / pelado (N)

Mediciones medias calculadas

### 30 Clasificación de la fractura del sellado / del sellado por pelado - véase la Tabla 1

Tabla 1

Tipo de fractura del sellado / sellado por pelado (comportamiento frente a la deslaminación)	Clasificación
Deslaminación	Ni la resistencia del sellado ni la resistencia al pelado se refiere a una resistencia inferior a 0,3N
Deslaminación del sellado	resistencia al pelado
Rotura en el sellado *	Resistencia del sellado
(*) Resistencia del sellado superior a la resistencia de la película	

Ensayo de termosoldadura

La soldadura de polímeros se refiere al procedimiento de combinar (unir) superficies de materiales bajo presión y temperatura, en el que se requiere usualmente una fusión parcial o completa de los componentes a combinar. La soldadura de polímeros requiere compatibilidad de los pares de materiales para combinarlos. El termosellado descrito en la presente memoria es una especie de soldadura. Las fuentes de calor para la soldadura o sellado se pueden proporcionar mediante aire caliente, conducción de calor, irradiación infrarroja, fricción mecánica, exposición ultra sónica, o alta frecuencia. Los sistemas de termo soldadura, por ejemplo, los sistemas portátiles como TRIAC-S de LEISTER (Suiza), son de uso común para la soldadura de membranas en el sector de la construcción. Para olefinas termoplásticas, se toman temperaturas de ajuste en el intervalo de 280 a 400°C para termosoldadura. El método común de ensayo para olefinas, es limpiar las superficies de la muestra con acetona y luego soldar las muestras en una anchura de 5 cm. Se cortaron tiras de muestra de "1,5 cm de ancho por 150 mm de largo" perpendicularmente a la junta soldada, y sobre la junta (membranas unidas en corriente solapada en el medio de la tira). Después de 24 horas de almacenamiento en condiciones ambientales naturales, se realizaron ensayos de tracción/desgarramiento sobre las tiras soldadas. Por lo tanto, los requisitos para aplicaciones en el sector de la construcción, es que el fallo de la muestra se produzca en el área de la lámina y no en el área de la soldadura. No se tolera el pelado de la junta.

#### GPC

Las distribuciones de pesos moleculares para las resinas basadas en etileno pueden determinarse con un sistema cromatográfico que consiste en un Modelo PL-210 o un Modelo PL-220 de Polymer Laboratories. Los compartimentos de columna y carrusel funcionan a 140°C. Las columnas son tres columnas Mixed-B de 10 µm (micrómetros) de Polymer Laboratories. El disolvente es 1,2,4-triclorobenceno. Las muestras se preparan a una concentración de 0,1 gramos de polímero en 50 mililitros de disolvente. El disolvente usado para preparar las muestras contiene 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). Las muestras se preparan agitando ligeramente durante dos horas a 160°C. El volumen de inyección es 100 microlitros y el caudal es de 1,0 mililitro/minuto.

Se realiza un ajuste polinomial de quinto orden de la calibración de la columna de cromatografía de exclusión molecular (GPC) con 21 patrones de poliestireno con una estrecha distribución de pesos moleculares, con pesos moleculares que varían de 580 a 8.400.000, dispuestos en seis mezclas de "cóctel", con al menos una decena de separación entre pesos moleculares individuales. Los patrones se adquieren de Polymer Laboratories (UK). Los patrones de poliestireno se preparan a 0,025 gramos en 50 mililitros de disolvente para los pesos moleculares iguales o mayores que 1.000.000 y a 0,05 gramos en 50 mililitros de disolvente para los pesos moleculares menores de 1.000.000. Los patrones de poliestireno se disuelven a 80°C con agitación suave durante 30 minutos. Las mezclas de patrones estrechos se pasan primero con el fin de disminuir los componentes de mayor peso molecular para minimizar la degradación. Los pesos moleculares del pico estándar de poliestireno se convierten en pesos moleculares de polietileno usando la siguiente ecuación (como se describe en Williams y Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)):

$$M_{\text{polyethylene}} = A \times (M_{\text{polystyrene}})^B,$$

en donde M es el peso molecular, A presenta un valor de 0,4315 y B es igual a 1,0. Se llevan a cabo cálculos de peso molecular equivalente de poli(etileno) usando software Viscotek TriSEC Versión 3.0. Los pesos moleculares para polímeros basados en polipropileno se pueden determinar usando relaciones de Mark-Houwink de acuerdo con ASTM D6474.9714-1, donde, para poliestireno,  $a = 0,702$  y  $\log K = -3,9$  y para polipropileno,  $a = 0,725$  y  $\log K = -3,721$ . Para muestras basadas en polipropileno, los compartimentos de columna y carrusel se hacen funcionar a 160°C.

#### DSC

Se puede usar calorimetría diferencial de barrido (DSC) para medir la cristalinidad en muestras basadas en etileno (PE) y muestras basadas en propileno (PP). Se prensa una muestra en una película fina a una temperatura de 190°C. Se pesan aproximadamente de 5 a 8 mg de muestra de película y se colocan en una cubeta de DSC. La tapa se ajusta en la cubeta para asegurar una atmósfera cerrada. La cubeta de muestra se coloca en una célula de DSC, y después se calienta a una velocidad de aproximadamente 10°C/min, hasta una temperatura de 180°C para PE (230°C para PP). La muestra se mantiene a esta temperatura durante tres minutos. Después, la muestra se enfría a una velocidad de 10°C/min hasta -60°C para PE (-40°C para PP), y se mantiene isotérmicamente a esa temperatura durante tres minutos. La muestra se calienta luego a una velocidad de 10°C/min hasta que se funde por completo (segundo calentamiento). El porcentaje de cristalinidad se calcula dividiendo el calor de fusión ( $H_f$ ), determinado a partir de la segunda curva de calentamiento, por un calor de fusión teórico de 292 J/g para PE (165 J/g, para PP) y multiplicando esta cantidad por 100 (por ejemplo, % de cristalinidad =  $(H_f / 292 \text{ J/g}) \times 100$ ).

El punto o los puntos de fusión ( $T_m$ ) de los polímeros se pueden determinar a partir de la segunda curva de calentamiento obtenida de DSC, como se describió anteriormente. La temperatura de cristalización ( $T_c$ ) se puede determinar a partir de la primera curva de enfriamiento.

Las películas y procedimientos de esta invención y su uso se describen más completamente en los siguientes ejemplos.

## ES 2 530 226 T3

### Parte experimental

Las siguientes resinas se utilizaron individualmente, o como un componente de composición, en las composiciones experimentales. Estas resinas forman composiciones preferiblemente con uno o más estabilizantes y/o antioxidantes.

5 D56 es un copolímero basado en etileno lineal de baja densidad, preparado utilizando un catalizador de tipo Ziegler-Natta, y un procedimiento de polimerización en disolución. Este copolímero tiene una densidad de 0,917-0,921 g/cc (ASTM D792-00) y un índice de fusión ( $I_2$ ) de 0,9-1,2 g/10 min (190°C/2,16 kg, ASTM D1238-04). Comonomero = 1-octeno.

10 E62 es un copolímero basado en etileno (material compuesto) mejorado con una densidad de 0,939-0,943 g/cc (ASTM D792-00). Comonomero = 1-octeno.

E54 es un copolímero basado en etileno (material compuesto) mejorado con una densidad de 0,914-0,918 g/cc (ASTM D792-00) y un índice de fusión ( $I_2$ ) de 0,8-1,2 g/10 min (190°C/2,16 kg, ASTM D1238-04). Comonomero = 1-octeno.

15 P30 es un copolímero de propileno y etileno con una densidad global de 0,87-0,89 g/cc (ASTM D792-00) y un índice de fluidez en masa fundida (MFR) de 6,4-9,6 g/10 min (230°C/2,16 kg, ASTM D1238-04). Comonomero = etileno.

E20 es un terpolímero de etileno, propileno y ENB con un índice de fusión ( $I_2$ ) global de 0,75-1 g/10 min (190°C/2,16 kg, ASTM D1238-04).

Se utilizaron las siguientes composiciones para preparar las películas de ensayo.

Composición 1: 100 por ciento en peso de E62

20 Composición 2: 100 por ciento en peso de E54

Composición 3: 100 por ciento en peso de P30

Composición 4: 90 por ciento en peso de D56 y 10 por ciento en peso de E20

25 Las condiciones de fabricación de la película son como sigue: Las composiciones de muestras individuales se extrudieron a través de una extrusora de un solo husillo de 60 mm (NOKIA NM B60-30D) en un cabezal de película soplada, con un diámetro de boquilla de 200 mm, y una abertura de boquilla de 0,25 mm. Las condiciones de producción de películas se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2 - Condiciones para la producción de películas

	Unidad	Composición 1:	Composición 2:	Composición 3:	Composición 4:
Producción de la extrusora	Kg/h	90	90	70	90
Relación de soplado:	-	2,5	2,5	2,5	2,5
Velocidad de bobinado	m/min	20,3	20,8	16,8	20,8
Espesor de la Película	$\mu\text{m}$ (micrómetros)	50	50	50	50

Los ajustes de temperatura fueron como sigue, para las composiciones 1, 2 y 4:

30 Zonas del cilindro [degC]: 60, 180, 200, 210, 210,

Adaptador y cambiador de pantalla [degC]: 210, 210, 210, 210, y

Zonas de la boquilla [degC]: 210, 210, 215, 215.

Los ajustes de temperatura fueron como sigue, para la Composición 3:

## ES 2 530 226 T3

Zonas del cilindro [degC]: 50, 150, 170, 170, 170,

Adaptador y cambiador de pantalla [degC]: 170, 170, 170, 170, y

Zonas de la boquilla [degC]: 170, 170, 170, 170.

5 Después de la producción de la película, se cortaron muestras de láminas rectangulares y se reticularon con radiación por haz de electrones (e-beam) en una unidad de radiación de laboratorio de ENERGY Science Incorporated. El voltaje del haz de electrones se ajustó a 150 KeV, y el tiempo de exposición se ajustó a los siguientes niveles de dosis de radiación: 50, 100, 150 y 200 kGy (1 kGy = 0,1 MRAD). Alternativamente, para artículos con forma tridimensional, puede usarse la radiación  $\gamma$  que tiene mayores profundidades de penetración.

10 Cada película se sometió a ensayo de termoestabilidad. Las condiciones y resultados se muestran en las tablas 3 y 4.

Tabla 3 - Ensayo de termoestabilidad (ISO 60811-2-1)

Espesor de la muestra	50	$\mu\text{m}$
Anchura de la muestra	25	mm
Corte transversal	1,25	$\text{mm}^2$
Ajuste de temperatura	200	degC
Tiempo de aplicación de la carga	5	min
Peso/Carga	0,2	MPa
O,	25	g
Distancia de marcador	30	mm

Tabla 4: Termoestabilidad

Película/Composición	Dosis [kGy]	Ensayo 1 Alargamiento.* [mm]	Ensayo 2 Alargamiento.* [mm]	Ensayo 3 Alargamiento.* [mm]	Alarg. Avg.** [mm]	Termoestabilidad*** [%] 200°C
E62/1	100	66	68	68	67	124
	150	44	48	48	47	56
	200	42	43	38	41	37
E54/2	100	41	40	40	40	34
	150	35	38	37	37	22
	200	34	34	38	35	18
P30/3	100	Estado fundido	Estado fundido	Sin ensayo	ND	NM
	150	Sin ensayo	Sin ensayo	Sin ensayo		
	200		Sin ensayo	Sin ensayo		

Película/Composición	Dosis [kGy]	Ensayo 1 Alargamiento.* [mm]	Ensayo 2 Alargamiento.* [mm]	Ensayo 3 Alargamiento.* [mm]	Alarg. Avg.** [mm]	Termoestabilidad*** [%] 200°C
(90% en peso de D56 y 10% en peso de E20)/4	100	38	38	38	38	27
	150	36	36	36	36	20
	200	36	36	38	37	22

\*Alargamiento = longitud inicial (30 mm) más cantidad de alargamiento

\*\*Alargamiento medio

\*\*\* Porcentaje de termoestabilidad =  $[(\text{alargamiento medio} - 30 \text{ mm})/30 \text{ mm}] \times 100$

NA = No se aplica

"NM" = no medido;

5 Los resultados muestran una resistencia al calor mejorada debido a la reticulacion, como lo indica la retención de resistencia mecánica (alargamiento) a la temperatura de ensayo de termoestabilidad de 200°C. La red intermolecular, generada por la reticulación, previene la fusión del material, y produce características similares al caucho. Cuanto mayor es la red intermolecular, menor es el alargamiento a la temperatura de ensayo. Las mejoras de las propiedades, incluyen mayor resistencia térmica con una buena sellabilidad térmica (inesperada para olefinas altamente reticuladas). Las películas tienen buena resistencia térmica como productos reticulados. Un resumen de las propiedades de termosellado se muestra en la Tabla 5.

Tabla 5: Resumen de termosellado

Composición	Referencia de termosellado	Deslaminación del sellado	Rotura en el sellado
1	Figuras 1-2	Parcial	Parcial
2	Figuras 3-4	Parcial	Parcial
3	Figuras 5-6	No aplicable	Intervalo completo
4	Figuras 7-8	Parcial	Parcial

10 Los resultados de los ensayos de termosellado se muestran en las figuras 1-8 y se resumen en la anterior Tabla 5. La Figura 1, muestra la resistencia media del termosellado para una película soplada de 50 µm (micrómetros) formada a partir de E62. La Figura 2, muestra la deslaminación del sellado (DOS) y la rotura del sellado (BAS) para esta película.

15 La Figura 3, muestra la resistencia media del termosellado para una película soplada de 50 µm (micrómetros) formada a partir de E54. La Figura 4, muestra la deslaminación del sellado (DOS) y la rotura del sellado (BAS) para esta película.

20 La Figura 5, muestra la resistencia media del termosellado para una película soplada de 50 µm (micrómetros) formada a partir de P30. La Figura 6, muestra la deslaminación del sellado (DOS) y la rotura del sellado (BAS) para esta película.

La Figura 7, muestra la resistencia media del termosellado para una película soplada de 50 µm (micrómetros) formada a partir de la composición de E56 (90% en peso) y de E20 (10% en peso). La Figura 8, muestra la deslaminación del sellado (DOS) y la rotura del sellado (BAS) para esta película.

25 En otro estudio, las formulaciones mostradas en la Tabla 6 se extrudieron para formar membranas y láminas flexibles.

Los componentes de formulaciones enumerados en la Tabla 6 son como sigue:

- N25P: Terpolímero de etileno-propileno-ENB (ML 1+4 @ 125°C de 21 a 29) de The DOW Chemical Company
- PE42: Copolímero de propileno-etileno (densidad de 0,874-0,878 g/cc; MFR de 21-29 g/10 min) de The DOW Chemical Company
- IRGANOX B225: Estabilizante fenólico de proceso de CIBA Geigy AG
- CHIMASORB 2020: Estabilizante a la luz de amina impedida de CIBA Geigy AG
- KRONOS 2020: Dióxido de titanio de KRONOS International, Inc.
- MARTINAL OL-104 LEO: Retardante de llamas de trihidrato de aluminio de Martinswerk GmbH

10 Tabla 6: Formulación para estudios de membrana de extrusión directa.

FORMULACIONES en [phr]	Polímeros			ADITIVOS					ADITIVOS [phr]		
	N25P	PE42	POLÍMEROS = 100 PHR	IRGANOX B225	CHIMASORB 2020	KRONOS 2020	MAR-TINAL 102 (Retardante de llamas)	OL LEO de			
1	70,0	30,0	100	0,30	0,75	2,0	90,0		93		
2	70,0	30,0	100	0,30	0,75	2,0			3		
3	60,0	40,0	100	0,30	0,75	2,0	90,0		93		
FORMULACIONES en % en peso]											
1				36,3	15,5		0,2	0,4	1,0	46,6	100
2				67,9	29,1		0,3	0,7	1,9		100
3				31,1	0,332 (20,7)		0,2	0,4	1,0	46,6	100

15 Estas formulaciones se procesaron con extrusión directa en una extrusora de doble husillo co-rotantes para formar membranas flexibles de 1,5 mm de espesor. La Figura 9, muestra el diseño de la alimentación y formación de composiciones en la extrusora. Los polímeros y estabilizantes se alimentaron a la primera tolva de una extrusora de doble husillo de 60 mm, con una relación L/D de 42 D. A continuación, se alimentó trihidrato de aluminio en polvo que fluía libremente, mediante una extrusora de alimentación lateral al interior del polímero fundido y se mezcló intensamente. Después de purgar, se alimentó el fundido polimérico mediante una bomba a través de una boquilla de abertura plana de 700 mm y se conformó sobre una pila calandrada de tres rodillos.

20 Los ajustes de procedimiento y los parámetros de procedimiento de estos estudios, se proporcionan en las tablas 7A y 7B. Estas formulaciones se procesaron fácilmente.

Tabla 7A: Ajustes de la máquina

Velocidad de husillo [rpm]	Producción total [kg/h]	Bomba de engranaje de velocidad de husillo [rpm]	Temperatura del cilindro zona 1 [°C]	Temperatura del cilindro zona 2 - Bomba de engranaje [°C]	Temperatura de la bomba de engranaje [°C]	Temperatura del adaptador de boquilla [°C]	Temperatura de la boquilla 1-3 [°C]

Velocidad de husillo [rpm]	Producción total [kg/h]	Bomba de engranaje de velocidad de husillo [rpm]	Temperatura del cilindro zona 1 [°C]	Temperatura del cilindro zona 2 - Bomba de engranaje [°C]	Temperatura de la bomba de engranaje [°C]	Temperatura del adaptador de boquilla [°C]	Temperatura de la boquilla 1-3 [°C]
100	250	43	24	180	200	180	190

Tabla 7B: Respuesta del procedimiento

Torsión del husillo %	Carga del motor [KW]	Temperatura de fusión. calibre de fusión de la máquina [°C]	Temperatura de fusión. termo-par IR [°C]	Presión en la punta del husillo [kPa] ([bar])	Presión en la bomba de engranaje [kPa] ([bar])	Presión en la boquilla [kPa] ([bar])
75	25	184	200	4.500 (45)	500 (5)	118,00 (118)

5 Después de la producción de la membrana, se cortaron muestras de láminas rectangulares de "28 cm por 20 cm" y se reticularon utilizando radiación por haz de electrones (e-beam) bajo diversas condiciones. La Tabla 8, proporciona una vista general del ensayo de radiación, y de los resultados de termosellado y soldadura.

10 La radiación se realizó utilizando dos unidades de haz de electrones con diferentes condiciones de radiación. En Leoni-Studer AG (Koelliken Switerland), el voltaje de haz de electrones se ajustó a un nivel de 1 MeV (1.000 keV) para asegurar una radiación y reticulación constante sobre el espesor de la membrana. El tiempo de exposición al haz de electrones se ajustó en modo de lograr dosis de radiación de 25 a 125 kGy.

15 Muestras seleccionadas fueron radiadas por ENERGY SCIENCE, a un voltaje ajustado a 175 keV. El tiempo de exposición se ajustó en modo de lograr dosis de radiación de 100 a 200 kGy. Este ajuste representa un aspecto interesante, como que el voltaje de radiación de 175 keV no será suficiente para proporcionar una penetración completa de las membranas por parte de los haces de electrones, sino sólo hasta aproximadamente la mitad de la membrana. Esto da como resultado una densidad de reticulación variable en función de los espesores de lámina, lo que significa que se logra una superficie altamente reticulada mientras que el fondo de la membrana permanece sin reticular, es decir, termoplástico. Se encontró que las membranas radiadas en estas condiciones muestran excelente resistencia térmica en la superficie, en combinación con un excelente comportamiento de soldadura cuando se suelda la superficie reticulada radiada con la superficie termoplástica. Otro beneficio de dicho haz de electrones de bajo voltaje es que el tratamiento de radiación puede realizarse de manera favorable, en línea con un procedimiento de conformación de membrana utilizando instalaciones de haz de electrones de bajo coste.

20 La Tabla 8, también muestra los resultados obtenidos del ensayo de termoestabilidad. Como se esperaba, las muestras obtenidas a partir de material virgen, no se funden y no muestran termoestabilidad. Al aumentar la dosis de radiación [kGy] las muestras exhiben mayor resistencia térmica o nivel de reticulación, expresado por menores valores de termoestabilidad. Es evidente, que las muestras con mayor contenido en EPDM muestran una mayor respuesta de reticulación a la radiación. La cantidad de reticulación en las formulaciones de la invención, puede ajustarse mediante el nivel de reticulación y también mediante la formulación. También se observa, que incluso con cargas de material de relleno de hasta 90 phr, la reticulación tiene lugar a velocidades elevadas y con buena capacidad de ajuste.

30 La última columna de la Tabla 8, proporciona los resultados de los ensayos de termosoldadura. Las láminas de muestra se soldaron con calor, según la práctica común en el sector de la construcción, con un sistema de termosoldadura LEISTER TRIAC-S. Las superficies de las láminas de muestra, se limpiaron previamente con acetona y se soldaron con calor utilizando una boquilla amplia de 20 mm, a una temperatura ajustada del soldador de 320°C. Las muestras se almacenaron en condiciones ambientales naturales durante 24 horas, y se cortaron piezas de ensayo de "1,5 cm de ancho" perpendiculares a la junta de soldadura y se sometieron a ensayo de tracción. Las muestras se calificaron como satisfactorias, como es práctica común en aplicaciones del sector de la construcción, cuando el fallo de las muestras tuvo lugar fuera de la junta soldada (rotura del sellado).

35 La Tabla 8 muestra, para las formulaciones con una relación N25/P42 de 60/40, que las propiedades de soldadura son excelentes en cualquiera de las condiciones de radiación elegidas. Aunque las formulaciones muestran la termoestabilidad de materiales termoestables, aún se pueden termosoldar con excelente resistencia de soldadura. Las formulaciones con una relación N25/P42 de 70/30, muestran buena soldabilidad hasta una radiación de 50 kGy. Por encima de esta dosis, la reticulación de la red intermolecular se vuelve muy densa, como también lo indica los

## ES 2 530 226 T3

resultados de termoestabilidad, y las formulaciones pierden soldabilidad. Estos resultados definen la ventana procesamiento y formulación de la invención, y demuestran el amplio espectro de las formulaciones nuevas cargadas y sin cargar, que se termosueldan de manera favorable aunque tengan realmente una estructura termoestable.

5 Tabla 8: Estudios de termoestabilidad y de termosoldadura en membranas extrudidas

Ensayo/Nº de formulación	Relación N25P/PE42	Retardante de llamas	Unidad de radiación	Voltaje de radiación [keV]	Dosis de radiación [kGy]	Termoestabilidad (200°C, 20 N/cm <sup>2</sup> , 15 min) [%]	Rendimiento de soldadura: pasa = fallo fuera de la junta soldada
1	70/30	Sí	VIRGIN			rotura	pasa
1	70/30	Sí	LEONI-STUDER	1.000	25	400	pasa
1	70/30	Sí	LEONI-STUDER	1.000	50	50	pasa
1	70/30	Sí	LEONI-STUDER	1.000	75	30	no pasa
1	70/30	Sí	LEONI-STUDER	1.000	100	20	no pasa
1	70/30	Sí	LEONI-STUDER	1.000	125	20	no pasa
2	70/30	No	VIRGIN			rotura	pasa
2	70/30	No	LEONI-STUDER	1.000	25	rotura	pasa
2	70/30	No	LEONI-STUDER	1.000	50	70	pasa
2	70/30	No	LEONI-STUDER	1.000	75	50	no pasa
2	70/30	No	LEONI-STUDER	1.000	100	40	no pasa
2	70/30	No	LEONI-STUDER	1.000	125	40	no pasa
3	60/40	Sí	VIRGIN		VIRGIN	rotura	pasa
3	60/40	Sí	ENERGY SCIENCE	175	100		pasa
3	60/40	Sí	ENERGY SCIENCE	175	140		pasa
3	60/40	Sí	ENERGY SCIENCE	175	200		pasa

ES 2 530 226 T3

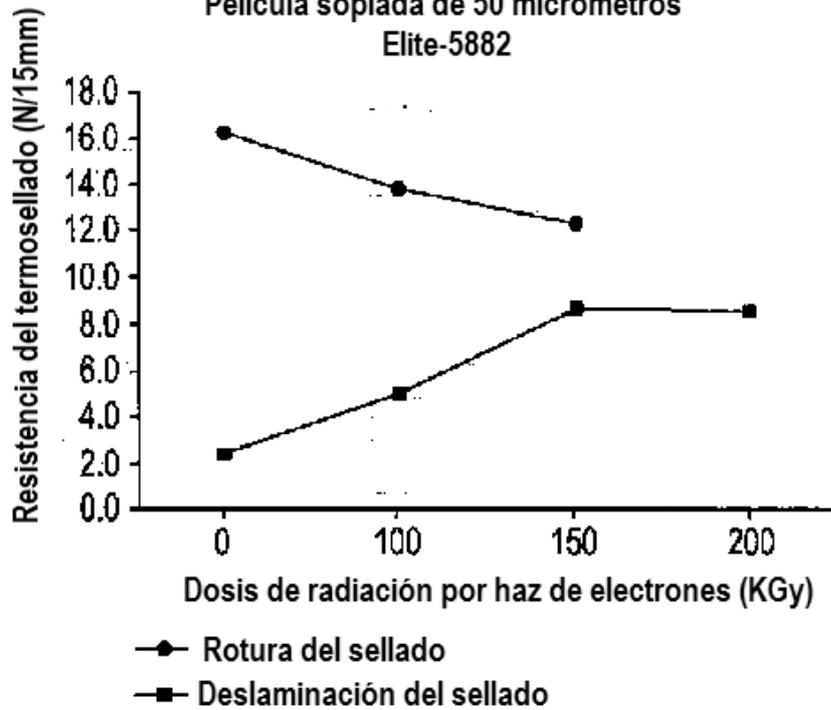
Ensayo/Nº de formulación	Relación N25P/PE42	Retardante de llamas	Unidad de radiación	Voltaje de radiación [keV]	Dosis de radiación [kGy]	Termoestabilidad (200°C, 20 N/cm <sup>2</sup> , 15 min) [%]	Rendimiento de soldadura: pasa = fallo fuera de la junta soldada
3	60/40	Sí	LEONI-STUDER	1.000	25	rotura	pasa
3	60/40	Sí	LEONI-STUDER	1.000	50	99,79 (220)	pasa
3	60/40	Sí	LEONI-STUDER	1.000	75	85	pasa
3	60/40	Sí	LEONI-STUDER	1.000	100	45	pasa
3	60/40	Sí	LEONI-STUDER	1.000	125	25	pasa

**REIVINDICACIONES**

- 1.** Una película que comprende, al menos, una capa formada a partir de una composición, que comprende los siguientes componentes:
- A) al menos un interpolímero de etileno,  $\alpha$ -olefina y dieno, y
- 5 B) al menos un polímero seleccionado del grupo que consiste en un interpolímero de propileno/etileno y un interpolímero de propileno/ $\alpha$ -olefina; y
- en donde, la película se reticula utilizando radiación y/o productos químicos.
- 2.** La película según la reivindicación 1, en donde el Componente B es un interpolímero de propileno y etileno, y en donde el interpolímero de propileno y etileno comprende de 70 a 96 por ciento en peso de propileno polimerizado, en base al peso total del interpolímero, y de 4 a 30 por ciento en peso de etileno polimerizado, en base al peso total del interpolímero.
- 10 **3.** La película según la reivindicación 2, en donde el interpolímero de propileno y etileno presenta una densidad de 0,86 g/cc a 0,93 g/cc.
- 4.** La película según la reivindicación 2 o reivindicación 3, en donde el interpolímero de propileno y etileno tiene un índice de fluidez en masa fundida (MFR) de 2 g/10 min a 30 g/10 min, como se midió según el método ASTM D-1238-04, con las siguientes condiciones 230°C/2,16 kg.
- 15 **5.** La película según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el Componente B está presente en una cantidad de 5 a 50 por ciento en peso, preferiblemente de 10 a 40 por ciento en peso, en base al peso total de la composición.
- 20 **6.** La película según la reivindicación 5, en donde el Componente A está presente en una cantidad de 50 a 95 por ciento en peso, preferiblemente de 60 a 90 por ciento en peso, en base al peso total de la composición.
- 7.** La película según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el Componente A tiene una densidad de 0,850 g/cc a 0,965 g/cc.
- 8.** La película según la reivindicación 7, en donde el Componente A tiene un índice de fusión (I2) de 0,5 g/10 min a 40 g/10 min como se midió según el método ASTM D-1238-04, con las siguientes condiciones 190°C/2,16 kg.
- 25 **9.** La película según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el interpolímero de etileno,  $\alpha$ -olefina y dieno presenta una densidad de 0,85 g/cc a 0,91 g/cc.
- 10.** La película según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 y 9, en donde el interpolímero de etileno,  $\alpha$ -olefina y dieno tiene un índice de fusión (I2) de 0,5 g/10 min a 40 g/10 min, como se midió según el método ASTM D-1238-04, con las siguientes condiciones 190°C/2,16 kg.
- 30 **11.** La película según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la película se reticula utilizando radiación por haz de electrones a una dosis de 5 kGy a 400 kGy.
- 12.** La película según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la película tiene valor de alargamiento termoestable de 10 por ciento a 200 por ciento, preferiblemente de 50 por ciento a 100 por ciento, determinado según un método derivado de BS EN 60811-2-1:1998, como se especifica más ampliamente en la descripción.
- 35

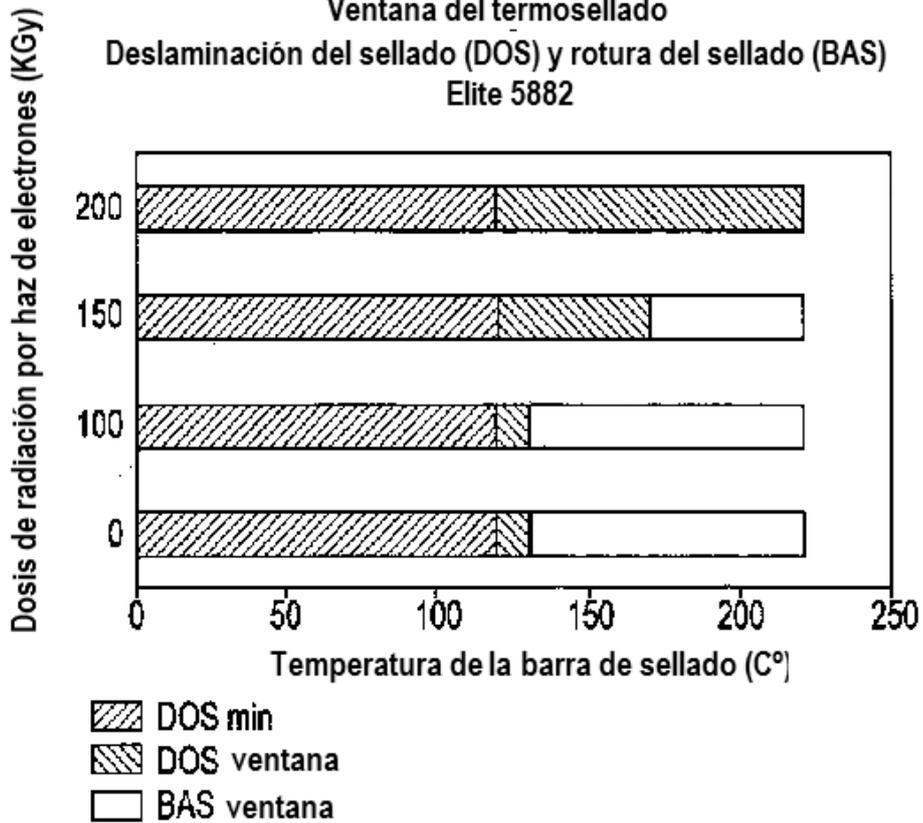
**FIG. 1**

Resistencia media del termosellado  
Película soplada de 50 micrómetros  
Elite-5882



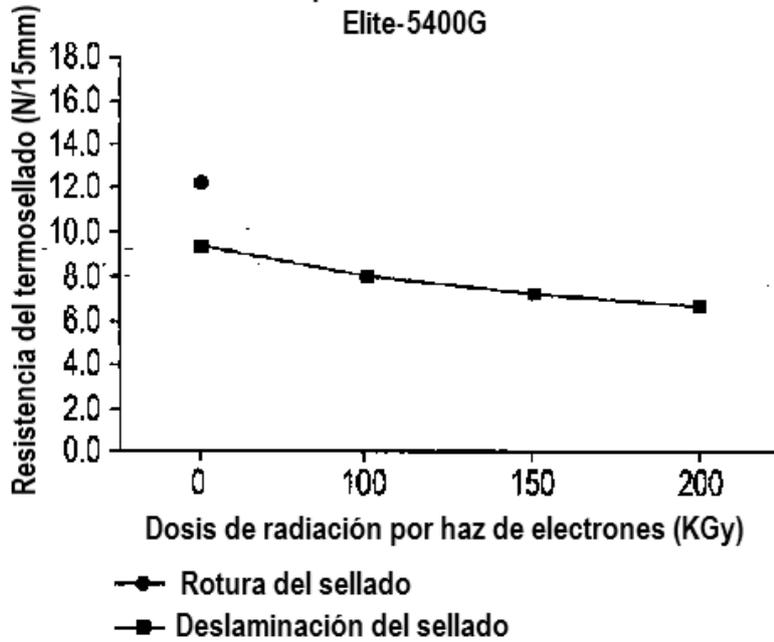
**FIG. 2**

Ventana del termosellado  
Deslaminación del sellado (DOS) y rotura del sellado (BAS)  
Elite 5882



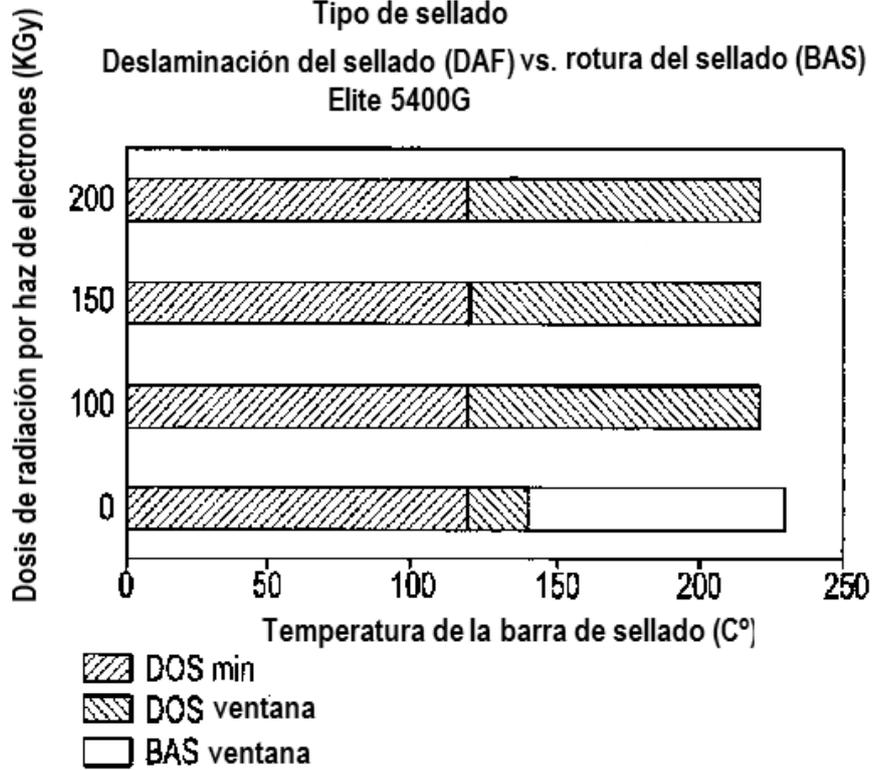
**FIG. 3**

Resistencia media del termosellado  
Película soplada de 50 micrómetros  
Elite-5400G

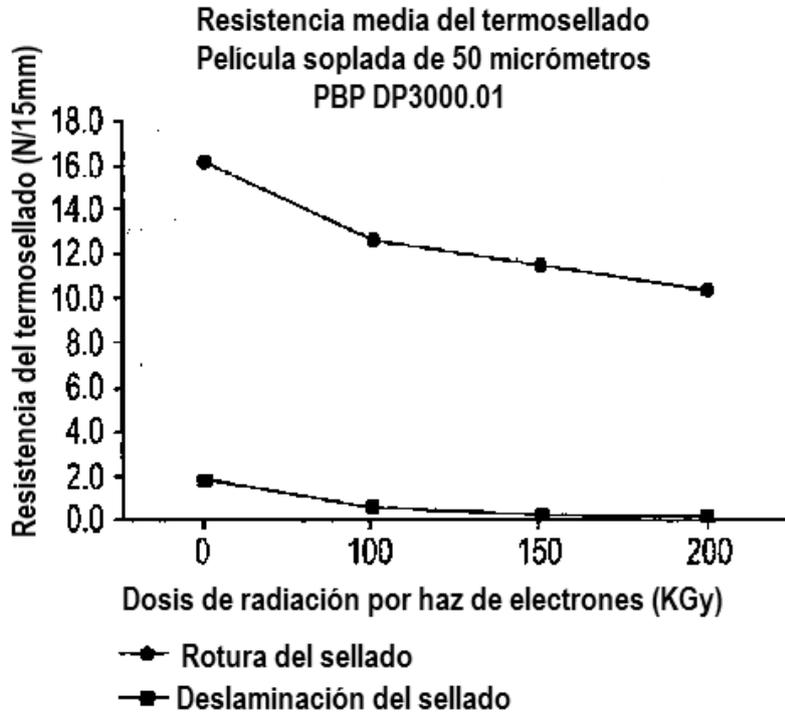


**FIG. 4**

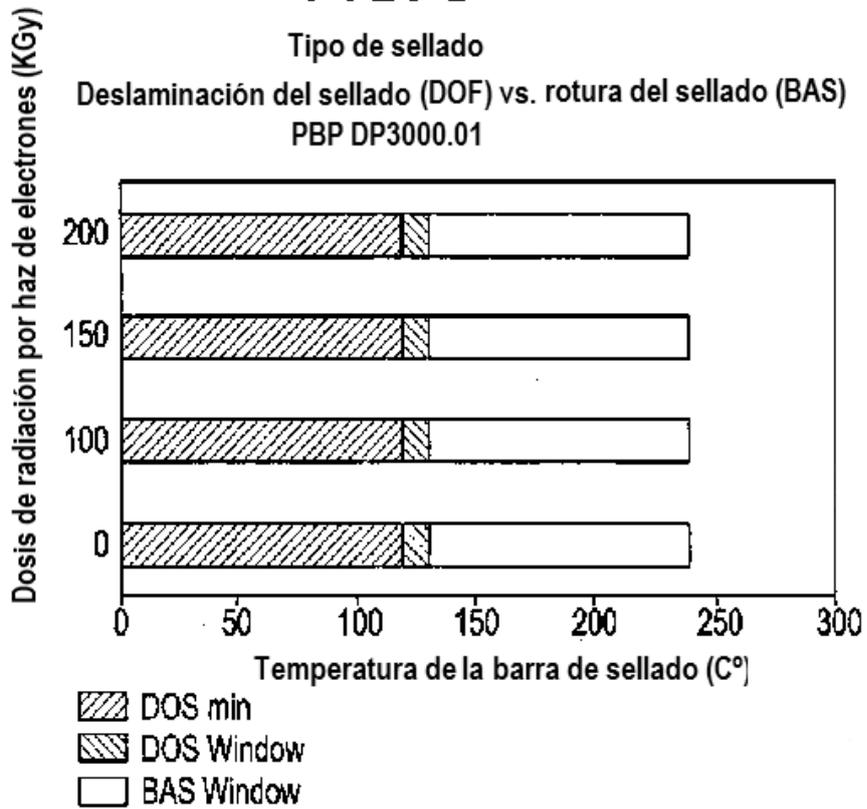
Tipo de sellado  
Deslaminación del sellado (DAF) vs. rotura del sellado (BAS)  
Elite 5400G



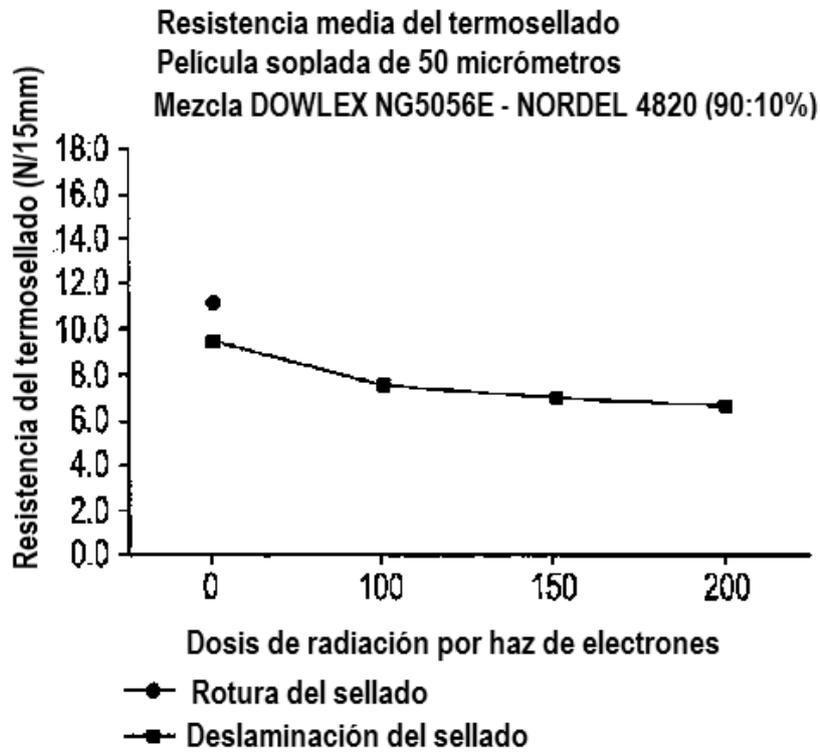
**FIG. 5**



**FIG. 6**



**FIG. 7**



**FIG. 8**

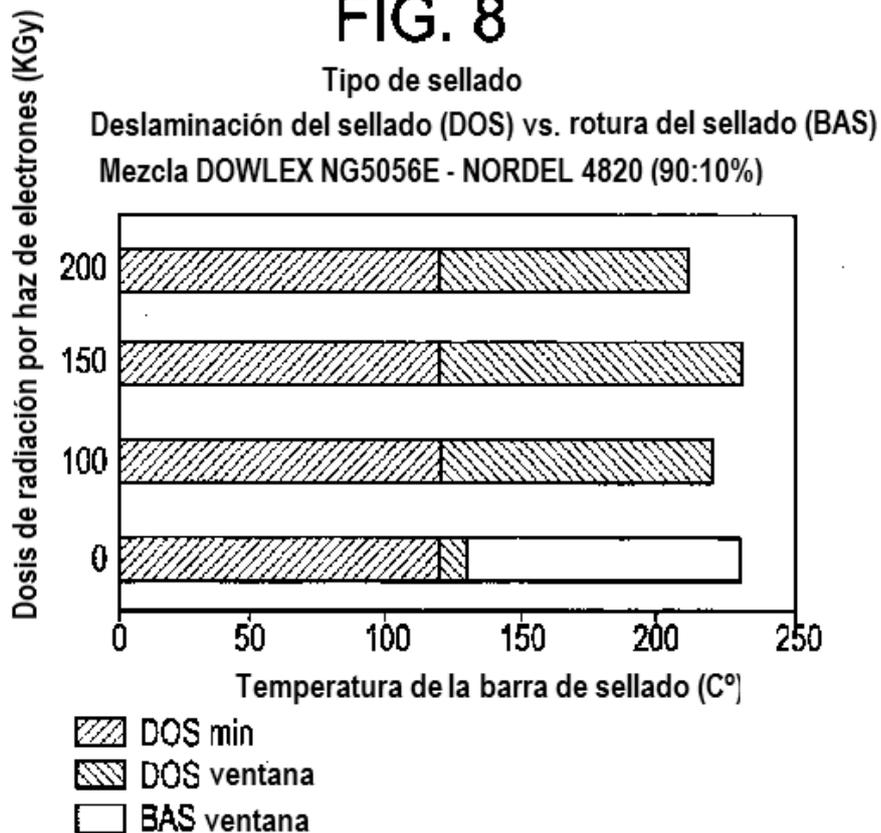
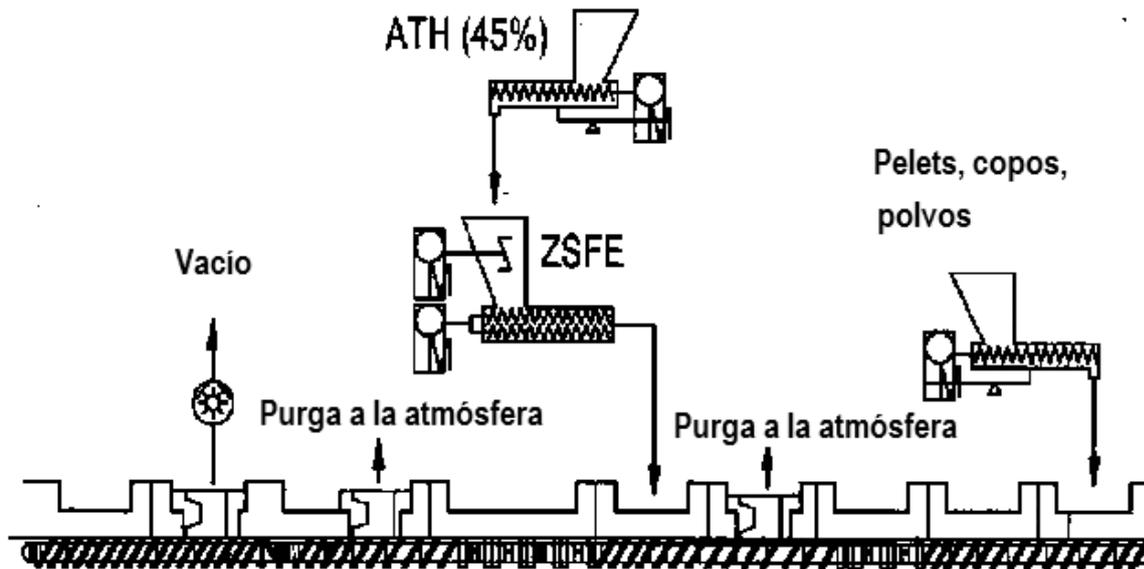


FIG. 9



Ensayos en escenario real,  
línea de extrusión directa :

extrusora de doble husillo corotante ZE60R, 42 D  
boquilla de 700 mm