

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 673 179**

51 Int. Cl.:

C08F 297/08 (2006.01)
C08F 4/646 (2006.01)
C08F 2/38 (2006.01)
B32B 27/08 (2006.01)
C08F 210/16 (2006.01)
C08F 4/659 (2006.01)
C08F 10/02 (2006.01)
C08F 295/00 (2006.01)
C08L 23/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.03.2006 PCT/US2006/009854**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **28.09.2006 WO06102152**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.03.2006 E 06738857 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.04.2018 EP 1858946**

54 Título: **Composiciones de interpolímero multibloque de etileno/alfa-olefina para películas sopladas con alta pegajosidad en caliente**

30 Prioridad:

17.03.2005 WO PCT/US2005/008917
16.09.2005 US 717982 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.06.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

LIANG, WENBIN;
CHEUNG, YUNWA, WILSON y
GARNETT, JOHN, W., JR.

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 673 179 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

Composiciones de interpolímero multibloque de etileno/alfa-olefina para películas sopladas con alta pegajosidad en caliente

Campo de la invención

- 5 Esta invención se refiere al uso de composiciones de interpolímeros multibloques de etileno/α-olefina que tienen propiedades de pegajosidad en caliente, para sellado térmico, y también describe películas preparadas a partir de las mismas.

Antecedentes y compendio de la invención

- 10 A menudo es deseable revestir un artículo, sustrato o película a fin de modificar las propiedades. Un revestimiento particularmente deseable es el de una película sellable por calor, es decir, una película que es capaz de ser unida a sí misma, a otra película o a otro sustrato con la aplicación de calor y/o presión. De esta manera, el artículo, sustrato o película puede sellarse para formar estructuras tales como bolsas u otros materiales de envasado.

- 15 Los laminados y las películas de capa única o multicapas son dos materiales de envasado que emplean a menudo capas sellables por calor. Los laminados se preparan convenientemente revistiendo un sustrato, por ejemplo, papel o película, con una capa sellable por calor por revestimiento por extrusión. El revestimiento por extrusión es un procedimiento por el que un polímero o mezcla de polímeros se alimenta a la tolva de un extrusor. En la tolva el polímero o mezcla se funde y se hace pasar a través de una boquilla para formar una lámina. Después la lámina es extruida sobre el sustrato a través de una interfaz de un rodillo de presión/rodillo de enfriamiento, por ejemplo, con lo que la lámina fundida es prensada sobre el sustrato. El sustrato es enfriado por el rodillo de enfriamiento, y enrollado después en una bobinadora.

- 20 De manera similar, se emplean a menudo muchos procedimientos diferentes para preparar películas de capa única o multicapas que son útiles como materiales de envasado. Tales procedimientos pueden incluir procedimientos de extrusión de burbuja y de orientación biaxial, así como técnicas de armazón de tendedero. A fin de facilitar el sellado, habitualmente la película sellable por calor se emplea en solitario o como la capa más externa o más interna en el caso de películas multicapas.

- 25 Los laminados y películas de capa única o multicapas que tienen una capa de película sellable por calor se usan a menudo en máquinas de forma, llenado y sello. Estas máquinas crean, a partir de una película, una corriente continua de envases que son capaces de ser cerrados por sellos película a película. A menudo tales envases son sellados por medio de mordazas de sellado térmico, que aplican calor y presión para formar el cierre de sellado película a película.

- 30 Los cierres de sellado térmico preparados por medio de las mordazas de sellado térmico serán a menudo más fuertes después de que el sello se haya enfriado hasta la temperatura ambiente. Sin embargo, a fin de aumentar la capacidad de producción, a menudo los envases se llenan con el producto antes de que el sello del fondo haya tenido tiempo para enfriarse completamente, por lo tanto, los polímeros en la interfaz del sello no se han solidificado (o recristalizado) completamente, o están aún en un estado ablandado. Por tanto, el cierre debe exhibir una resistencia suficiente muy rápidamente, sin necesidad de enfriarse hasta la temperatura ambiente. De lo contrario, el cierre será destruido por el peso del producto cuando se llene el envase.

- 35 La "resistencia del sello" es la resistencia de un sello térmico a temperatura ambiente después de que se ha formado el sello y ha alcanzado su resistencia total. Sin embargo, como se describió anteriormente, las propiedades del sello a temperaturas posteriores a la formación pero anteriores al enfriamiento hasta las condiciones ambientales son a menudo importantes. Las propiedades de la resistencia del sello a temperaturas por encima de la ambiente se denominan a menudo propiedades de "pegajosidad en caliente".

- 40 Hay varias propiedades de pegajosidad en caliente diferentes que son importantes para las películas sellables por calor. Una propiedad de pegajosidad en caliente importante es la temperatura de iniciación." La temperatura de iniciación es la primera temperatura por encima de la ambiente a la que puede formarse un sello aplicando una presión dada a un espesor de película dado para una cantidad de tiempo dada. A menudo la temperatura de iniciación se expresa como la temperatura mínima a la que una película de 0,05 mm (2 mil) forma un sello con una resistencia de 0,2 N/cm (0,5N/in) usando ASTM F 1921, Método B. En general, son deseables temperaturas de iniciación más bajas, porque se requiere usar menos energía para formar el sello, y además hace falta menos tiempo para que el sello inicial se forme a una temperatura de mordazas de sellado dada. Por tanto, las velocidades de producción son capaces de ser aumentadas.

- 45 Otra propiedad de pegajosidad en caliente importante es la "pegajosidad en caliente última". La pegajosidad en caliente última es la resistencia más grande que tiene el sello a temperaturas por encima de la temperatura de iniciación. Habitualmente es deseable que la pegajosidad en caliente última ocurra a la temperatura más baja posible. Otra propiedad de pegajosidad en caliente que es deseable generalmente es una ventana de procesamiento ancha, de tal modo que la película exhiba una resistencia de sello adecuada, medida sobre un intervalo de

temperaturas amplio. También es deseable generalmente una temperatura de pegajosidad en caliente alta, de tal modo que la resistencia del sello siga siendo suficiente incluso a temperaturas elevadas.

Las propiedades de pegajosidad en caliente son determinadas a menudo por la composición empleada para formar el sello de película. En el pasado, se han empleado composiciones tales como las descritas en la patente de EE.UU. N° 4.339.507 y la patente de EE.UU. N° 5.741.861, que son una mezcla de, por ejemplo, polietileno de baja densidad y copolímero de etileno lineal de baja densidad e hidrocarburo. Por desgracia, sin embargo, tales composiciones tienen a menudo propiedades de pegajosidad en caliente que pueden limitar la capacidad de producción. Las composiciones de la patente de EE.UU. N° 6.262.174, que comprenden, por ejemplo, mezclas de polipropileno y polietilenos, solucionaban muchos de los problemas mencionados anteriormente. Sin embargo, es deseable aún descubrir nuevas composiciones que tengan propiedades de pegajosidad en caliente mejoradas y ventanas de temperaturas de fusión amplias. Además, para aplicaciones en las que se desea facilidad de apertura (p.ej. cajas de cereales), son deseables composiciones con una resistencia del sellado térmico controlada.

Ventajosamente, se han descubierto composiciones que dan propiedades de pegajosidad en caliente superiores, ventanas de procesamiento amplias, y resistencia del sellado térmico controlada. Las composiciones comprenden uno o más interpolímeros de bloques de etileno/ α -olefina. Las composiciones pueden comprender además uno o más de otros polímeros, así como uno o más aditivos, y pueden usarse en estructuras de película. Las estructuras de película adecuadas incluyen películas tanto monocapa como multicapas.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra la relación punto de fusión/densidad para los polímeros de la invención (representados por diamantes) en comparación con copolímeros aleatorios tradicionales (representados por círculos) y copolímeros de Ziegler-Natta (representados por triángulos).

La Figura 2 muestra representaciones gráficas de delta DSC-CRYSTAF en función de la Entalpía de Fusión por DSC para diversos polímeros. Los diamantes representan copolímeros aleatorios de etileno/octeno; los cuadrados representan los ejemplos de polímeros 1-4; los triángulos representan los ejemplos de polímeros 5-9; y los círculos representan los ejemplos de polímeros 10-19. Los símbolos "X" representan los ejemplos de polímeros A*-F*.

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

La Figura 4 es una representación gráfica del contenido de octeno de fracciones de copolímeros de etileno/1-octeno fraccionados por TREF frente a la temperatura de elución TREF de la fracción para el polímero del Ejemplo 5 (representado por los círculos) y los polímeros comparativos E y F (representados por los símbolos "X"). Los diamantes representan copolímeros aleatorios de etileno/octeno tradicionales.

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

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

La Figura 7 muestra una representación gráfica de TMA (1 mm) frente al módulo a la flexión para algunos polímeros de la invención (representados por los diamantes), en comparación con algunos polímeros conocidos. Los triángulos representan diversos polímeros Dow VERSIFY®; los círculos representan diversos copolímeros aleatorios de etileno/estireno; y los cuadrados representan diversos polímeros Dow AFFINITY®.

Descripción detallada de la invención

Definiciones generales

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

"Interpolímero" significa un polímero preparado mediante la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. El término genérico "interpolímero" incluye el término "copolímero" (que se emplea habitualmente para hacer referencia a un polímero preparado a partir de dos monómeros diferentes) así como el término "terpolímero"

(que se emplea habitualmente para hacer referencia a un polímero preparado a partir de tres tipos diferentes de monómeros). También abarca polímeros preparados polimerizando cuatro o más tipos de monómeros.

El término "interpolímero de etileno/ α -olefina" se refiere generalmente a polímeros que comprenden etileno y una α -olefina que tiene 3 o más átomos de carbono. Preferiblemente, el etileno comprende la fracción molar mayoritaria del polímero entero, es decir, el etileno comprende al menos 50 por ciento en moles del polímero entero. Más preferiblemente el etileno comprende al menos 60 por ciento en moles, al menos 70 por ciento en moles, o al menos 80 por ciento en moles, comprendiendo el resto sustancial del polímero entero al menos un otro comonómero que es preferiblemente una α -olefina que tiene 3 o más átomos de carbono. Para muchos copolímeros de etileno/octeno, la composición preferida comprende un contenido de etileno mayor que 80 por ciento en moles del polímero entero y un contenido de octeno de 10 a 15, preferiblemente de 15 a 20 por ciento en moles del polímero entero. En algunas realizaciones, los interpolímeros de etileno/ α -olefina no incluyen los producidos en bajos rendimientos o en una cantidad menor o como subproducto de un procedimiento químico. Aunque los interpolímeros de etileno/ α -olefina pueden mezclarse con uno o más polímeros, los interpolímeros de etileno/ α -olefina así producidos son sustancialmente puros, y comprenden a menudo un componente mayoritario del producto de reacción de un procedimiento de polimerización.

Los interpolímeros de bloques de etileno/ α -olefina comprenden etileno y uno o más comonómeros de α -olefina copolimerizables en forma polimerizada, caracterizados por bloques o segmentos múltiples de dos o más unidades monoméricas polimerizadas que difieren en propiedades químicas o físicas. Esto es, los interpolímeros de etileno/ α -olefina son interpolímeros de bloques, preferiblemente interpolímeros o copolímeros multibloques. Los términos "interpolímero" y "copolímero" se usan de manera intercambiable en la presente memoria. En algunas realizaciones, el copolímero multibloques puede representarse por la siguiente fórmula:



donde n es al menos 1, preferiblemente un número entero mayor que 1, tal como 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, o superior, "A" representa un bloque o segmento duro y "B" representa un bloque o segmento blando. Preferiblemente, los As y Bs están enlazados de un modo sustancialmente lineal, a diferencia de un modo sustancialmente ramificado o sustancialmente con forma de estrella. En otras realizaciones, los bloques A y los bloques B están distribuidos aleatoriamente a lo largo de la cadena del polímero. En otras palabras, los copolímeros de bloques no tienen habitualmente una estructura como sigue.



En aún otras realizaciones, los copolímeros de bloques no tienen habitualmente un tercer tipo de bloque, que comprende comonómero(s) diferentes. En aún otras realizaciones, cada uno del bloque A y el bloque B tiene monómeros o comonómeros distribuidos de manera sustancialmente aleatoria dentro del bloque. En otras palabras, ni el bloque A ni el bloque B comprenden dos o más subsegmentos (o subbloques) de composición distinta, tal como un segmento de punta, que tiene una composición sustancialmente diferente que el resto del bloque.

Los polímeros multibloques comprenden típicamente diversas cantidades de segmentos "duros" y "blandos". Segmentos "duros" se refieren a bloques de unidades polimerizadas en las que está presente etileno en una cantidad mayor que 95 por ciento en peso, y preferiblemente mayor que 98 por ciento en peso, en base al peso del polímero. En otras palabras, el contenido de comonómero (contenido de monómeros distintos al etileno) en los segmentos duros es menos que 5 por ciento en peso, y preferiblemente menos que 2 por ciento en peso, en base al peso del polímero. En algunas realizaciones, los segmentos duros comprenden todo o sustancialmente todo el etileno. Los segmentos "blandos", por otra parte, se refieren a bloques de unidades polimerizadas en las que el contenido de comonómero (contenido de monómeros distintos al etileno) es mayor que 5 por ciento en peso, preferiblemente mayor que 8 por ciento en peso, mayor que 10 por ciento en peso, o mayor que 15 por ciento en peso en base al peso del polímero. En algunas realizaciones, el contenido de comonómero en los segmentos blandos puede ser mayor que 20 por ciento en peso, mayor que 25 por ciento en peso, mayor que 30 por ciento en peso, mayor que 35 por ciento en peso, mayor que 40 por ciento en peso, mayor que 45 por ciento en peso, mayor que 50 por ciento en peso, o mayor que 60 por ciento en peso.

Los segmentos blandos pueden estar presentes a menudo en un interpolímero de bloques de 1 por ciento en peso a 99 por ciento en peso del peso total del interpolímero de bloques, preferiblemente de 5 por ciento en peso a 95 por ciento en peso, de 10 por ciento en peso a 90 por ciento en peso, de 15 por ciento en peso a 85 por ciento en peso, de 20 por ciento en peso a 80 por ciento en peso, de 25 por ciento en peso a 75 por ciento en peso, de 30 por ciento en peso a 70 por ciento en peso, de 35 por ciento en peso a 65 por ciento en peso, de 40 por ciento en peso a 60 por ciento en peso, o de 45 por ciento en peso a 55 por ciento en peso del peso total del interpolímero de bloques. De manera inversa, los segmentos duros pueden estar presentes en intervalos similares. El porcentaje en peso de segmentos blandos y el porcentaje en peso de segmentos duros pueden calcularse en base a datos obtenidos de DSC o NMR. Tales métodos y cálculos se describen en la solicitud de patente de EE.UU. 2006/0199930 presentada al mismo tiempo que la presente.

El término "cristalino", si se emplea, se refiere a un polímero que posee una transición de primer orden o punto de fusión cristalino (T_m) determinado por calorimetría de barrido diferencial (DSC) o técnica equivalente. El término puede usarse de manera intercambiable con el término "semicristalino". El término "amorfo" se refiere a un polímero que carece de un punto de fusión cristalino determinado por calorimetría de barrido diferencial (DSC) o técnica equivalente.

El término "copolímero de multibloques" o "copolímero segmentado" se refiere a un polímero que comprende dos o más regiones o segmentos químicamente distintos (denominados "bloques") unidos de manera lineal, es decir, un polímero que comprende unidades químicamente diferenciadas que están unidas extremo a extremo, con respecto a una funcionalidad etilénica polimerizada, en lugar de manera colgante o injertada. En una realización preferida, los bloques difieren en la cantidad o tipo de comonomero incorporado en los mismos, la densidad, la cantidad de cristalinidad, el tamaño de las cristalitas atribuible a un polímero de tal composición, el tipo o grado de tacticidad (isotáctico o sindiotáctico), la regio-regularidad o regio-irregularidad, la cantidad de ramificación, incluyendo la ramificación de cadena larga o hiper-ramificación, la homogeneidad, o cualquier otra propiedad química o física. Los copolímeros multibloques se caracterizan por distribuciones de índice de polidispersidad (PDI o M_w/M_n) únicas, distribución de longitudes de bloques, y/o distribución de números de bloques debido al procedimiento único de preparación de los copolímeros. Más específicamente, cuando se producen en un procedimiento continuo, los polímeros poseen deseablemente un PDI de 1,7 a 2,9, preferiblemente de 1,8 a 2,5, más preferiblemente de 1,8 a 2,2, y lo más preferiblemente de 1,8 a 2,1. Cuando se producen en un procedimiento discontinuo o semicontinuo, los polímeros poseen un PDI de 1,0 a 2,9, preferiblemente de 1,3 a 2,5, más preferiblemente de 1,4 a 2,0, y lo más preferiblemente de 1,4 a 1,8.

En la siguiente descripción, todos los números descritos en la presente memoria son valores aproximados, independientemente de si se usa la palabra "aproximadamente" o "aproximado" en relación con los mismos. Pueden variar en 1 por ciento, 2 por ciento, 5 por ciento, o, a veces, 10 a 20 por ciento. Siempre que se describa un intervalo numérico con un límite inferior, R^L , y un límite superior, R^U , se describe específicamente cualquier número que caiga dentro del intervalo. En particular, se describen específicamente los siguientes números dentro del intervalo: $R = R^L + k \cdot (R^U - R^L)$, en donde k es una variable que varía de 1 por ciento a 100 por ciento con un incremento de 1 por ciento, es decir, k es 1 por ciento, 2 por ciento, 3 por ciento, 4 por ciento, 5 por ciento, ..., 50 por ciento, 51 por ciento, 52 por ciento, ..., 95 por ciento, 96 por ciento, 97 por ciento, 98 por ciento, 99 por ciento, o 100 por ciento. Además, también se describe específicamente cualquier intervalo numérico definido por dos números R como se definen en lo anterior.

Interpolímeros de etileno/ α -olefina

Los interpolímeros de etileno/ α -olefina usados en realizaciones de la invención (denominados también "interpolímero de la invención" o "polímero de la invención") comprenden etileno y uno o más comonomeros de α -olefina copolimerizables en forma polimerizada, caracterizados por múltiples bloques o segmentos de dos o más unidades monoméricas polimerizadas que difieren en propiedades químicas o físicas (interpolímero de bloques), preferiblemente un copolímero multibloques. Los interpolímeros de etileno/ α -olefina se caracterizan por uno o más de los aspectos descritos como sigue.

En un primer aspecto, la presente invención se refiere al uso de una composición que comprende al menos un interpolímero de etileno/ α -olefina, en donde el interpolímero de etileno/ α -olefina es un interpolímero de bloques que comprende al menos 50 por ciento en moles de etileno y:

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

$$T_m > -2.002,9 + 4.538,5(d) - 2.422,2(d)^2; \text{ o}$$

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

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

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

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

(c) se caracteriza por una recuperación elástica, R_e , en tanto por ciento a 300 por ciento de deformación y 1 ciclo medida con una película moldeada por compresión del interpolímero de etileno/ α -olefina, y tiene una densidad, d , en g/cm^3 (gramos/centímetro cúbico), en donde los valores numéricos de R_e y d satisfacen la siguiente relación cuando el interpolímero de etileno/ α -olefina está sustancialmente exento de una fase reticulada:

$$Re > 1.481 - 1.629(d); \text{ o}$$

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

- 5 (e) tiene un módulo de almacenamiento a 25°C, $G'(25^\circ\text{C})$, y un módulo de almacenamiento a 100°C, $G'(100^\circ\text{C})$, en donde la relación de $G'(25^\circ\text{C})$ a $G'(100^\circ\text{C})$ está en el intervalo de 1:1 a 9:1; para proporcionar propiedades de pegajosidad en caliente.

10 En un segundo aspecto, la presente invención se refiere al uso de una composición que comprende al menos un interpolímero de etileno/α-olefina, en donde el interpolímero de etileno/α-olefina es un interpolímero de bloques que comprende al menos 50 por ciento en moles de etileno y:

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

$$T_m > -2.002,9 + 4.538,5(d) - 24.722,2(d)^2; \text{ o}$$

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

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

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

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

- 25 (c) se caracteriza por una recuperación elástica, Re, en tanto por ciento a 300 por ciento de deformación y 1 ciclo medida con una película moldeada por compresión del interpolímero de etileno/α-olefina, y tiene una densidad, d, en g/cm^3 (gramos/centímetro cúbico), en donde los valores numéricos de Re y d satisfacen la siguiente relación cuando el interpolímero de etileno/α-olefina está sustancialmente exento de una fase reticulada:

$$Re > 1.481 - 1.629(d); \text{ o}$$

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

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

en donde el interpolímero de etileno/α-olefina tiene una densidad de 0,89 g/cc a 0,94 g/cc, para sellado térmico.

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

$$T_m > -2.002,9 + 4.538,5(d) - 2.422,2(d)^2, \text{ y preferiblemente}$$

$$T_m \geq -6.288,1 + 13.141(d) - 6.720,3(d)^2, \text{ y más preferiblemente}$$

$$T_m \geq 858,91 - 1.825,3(d) + 1.112,8(d)^2.$$

40 Tal relación punto de fusión/densidad se ilustra en la Figura 1. A diferencia de los copolímeros aleatorios tradicionales de etileno/α-olefinas cuyos puntos de fusión disminuyen con densidades decrecientes, los interpolímeros de la invención (representados por diamantes) exhiben puntos de fusión sustancialmente independientes de la densidad, particularmente cuando la densidad está entre 0,87 g/cc y 0,95 g/cc. Por ejemplo, el punto de fusión de tales polímeros está en el intervalo de 110°C a 130°C cuando la densidad varía de 0,875 g/cc a 0,945 g/cc. En algunas realizaciones, el punto de fusión de tales polímeros está en el intervalo de 115 °C a 125 °C cuando la densidad varía de 0,875 g/cc a 0,945 g/cc.

45 En otro aspecto, los interpolímeros de bloques de etileno/α-olefina comprenden, en forma polimerizada, etileno y una o más α-olefinas, tienen una M_w/M_n de 1,7 a 3,5 y se caracterizan por un ΔT , en grados Celsius, definido como la temperatura para el pico de Calorimetría de Barrido Diferencial ("DSC") más alto menos la temperatura para el pico de Fraccionamiento de Análisis de Cristalización ("CRYSTAF") más alto, y un calor de fusión en J/g, ΔH , y ΔT y ΔH satisfacen las siguientes relaciones:

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

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

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

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

En aún otro aspecto, los interpolímeros de bloques de etileno/ α -olefina tienen una fracción molecular que eluye entre 40°C y 130°C cuando se fracciona usando Fraccionamiento por Elución con Aumento de Temperatura ("TREF"), caracterizada porque dicha fracción tiene un contenido de comonomero molar al menos 5 por ciento más alto, preferiblemente al menos 10 por ciento más alto, que el de una fracción de interpolímero de etileno aleatorio comparable que eluya entre las mismas temperaturas, en donde el interpolímero de etileno aleatorio comparable contiene el (los) mismo(s) comonomero(s), y tiene un índice de fusión, densidad y contenido de comonomero molar (en base al polímero entero) dentro de 10 por ciento de los del interpolímero de bloques. Preferiblemente, la M_w/M_n del interpolímero comparable está también dentro de 10 por ciento de la del interpolímero de bloques y/o el interpolímero comparable tiene un contenido de comonomero total dentro de 10 por ciento en peso del del interpolímero de bloques.

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

$Re > 1.481 - 1.629(d)$; y preferiblemente

$Re \geq 1.491 - 1.629(d)$; y más preferiblemente

$Re \geq 1.501 - 1.629(d)$; e incluso más preferiblemente

$Re \geq 1.511 - 1.629(d)$.

La Figura 3 muestra el efecto de la densidad sobre la recuperación elástica para películas no orientadas preparadas a partir de ciertos interpolímeros de la invención y copolímeros aleatorios tradicionales. Para la misma densidad, los interpolímeros de la invención tienen recuperaciones elásticas sustancialmente más altas.

En algunas realizaciones, los interpolímeros de bloques de etileno/ α -olefina tienen una resistencia a la tracción por encima de 10 MPa, preferiblemente una resistencia a la tracción ≥ 11 MPa, más preferiblemente una resistencia a la tracción ≥ 13 MPa y/o un alargamiento a la rotura de al menos 600 por ciento, más preferiblemente al menos 700 por ciento, de manera sumamente preferible al menos 800 por ciento, y lo más sumamente preferible al menos 900 por ciento a una velocidad de separación de cruceta de 11 cm/minuto.

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

En aún otras realizaciones, los interpolímeros de bloques de etileno/ α -olefina tienen un endurecimiento por compresión a 70°C menor que 80 por ciento, menor que 70 por ciento, menor que 60 por ciento, o menor que 50 por ciento. Preferiblemente, el endurecimiento por compresión a 70°C de los interpolímeros es menor que 40 por ciento, menor que 30 por ciento, menor que 20 por ciento, y pueden bajar hasta aproximadamente 0 por ciento.

En algunas realizaciones, los interpolímeros de bloques de etileno/ α -olefina tienen un calor de fusión menor que 85 J/g y/o una resistencia al bloqueo de gránulos igual a o menor que 4.800 Pa (100 libras/pie²), preferiblemente igual a o menor que 2.400 Pa (50 lbs/ft²), especialmente igual a o menor que 240 Pa (5 lbs/ft²), y tan bajo como 0 Pa (0 lbs/ft²).

En otras realizaciones, los interpolímeros de bloques de etileno/ α -olefina comprenden, en forma polimerizada, al menos 50 por ciento en moles de etileno y tienen un endurecimiento por compresión a 70°C menor que 80 por

ciento, preferiblemente menor que 70 por ciento o menor que 60 por ciento, lo más preferiblemente menor que 40 a 50 por ciento y hasta cerca de cero por ciento.

En algunas realizaciones, los copolímeros multibloques poseen un PDI que se ajusta a una distribución de Schultz-Flory en lugar de una distribución de Poisson. Los copolímeros se caracterizan además por tener tanto una distribución de bloques polidispersa como una distribución de tamaños de bloque polidispersa, y poseen una distribución más probable de longitudes de bloque. Los copolímeros multibloques preferidos son los que contienen 4 o más bloques o segmentos que incluyen bloques terminales. Más preferiblemente, los copolímeros incluyen al menos 5, 10 o 20 bloques o segmentos que incluyen bloques terminales.

El contenido de comonomero puede medirse usando cualquier técnica adecuada, prefiriéndose las técnicas basadas en espectroscopía de resonancia magnética nuclear ("NMR"). Además, para polímeros o mezclas de polímeros que tienen curvas TREF relativamente amplias, deseablemente el polímero se fracciona primero usando TREF en fracciones que tienen cada una un intervalo de temperatura eluida de 10°C o menos. Esto es, cada fracción eluida tiene una ventana de temperaturas de recogida de 10°C o menos. Usando esta técnica, dichos interpolímeros de bloques tienen al menos una fracción tal que tiene un contenido de comonomero molar más alto que una fracción correspondiente del interpolímero comparable.

En otro aspecto, el polímero de la invención es un interpolímero de olefina, que comprende etileno y uno o más comonomeros de α -olefina copolimerizables en forma polimerizada, caracterizado por múltiples bloques (es decir, al menos dos bloques) o segmentos de dos o más unidades monoméricas polimerizadas que difieren en propiedades químicas o físicas (interpolímero bloqueado), lo más preferiblemente un copolímero multibloques, teniendo dicho interpolímero de bloques un pico (pero no solo una fracción molecular) que eluye entre 40°C y 130°C (pero sin recoger y/o aislar fracciones individuales), caracterizado por que dicho pico tiene un contenido de comonomero estimado por espectroscopía infrarroja cuando se expande usando un cálculo de área de anchura/mitad máxima total (FWHM), tiene un contenido de comonomero molar medio al menos 5 por ciento más alto, preferiblemente al menos 10 por ciento más alto, que el de un pico de un interpolímero de etileno aleatorio comparable a la misma temperatura de elución y expandido usando cálculo de área de anchura/mitad máxima total (FWHM), en donde dicho interpolímero de etileno aleatorio comparable tiene el (los) mismo(s) comonomero(s), y tiene un índice de fusión, densidad y contenido de comonomero molar (en base al polímero entero) dentro de 10 por ciento de los del interpolímero de bloques. Preferiblemente, la M_w/M_n del interpolímero comparable está también dentro de 10 por ciento de la del interpolímero de bloques y/o el interpolímero comparable tiene un contenido de comonomero total dentro de 10 por ciento en peso del del interpolímero de bloques. El cálculo de la anchura/mitad máxima total (FWHM) se basa en la relación del área de respuesta metilo a metileno [CH_3/CH_2] a partir del detector de infrarrojos de ATREF, en donde el pico más alto (más elevado) se identifica desde la línea de base, y después se determina el área FWHM. Para una distribución medida usando un pico ATREF, el área FWHM se define como el área bajo la curva entre T_1 y T_2 , donde T_1 y T_2 son puntos determinados, a la izquierda y derecha del pico ATREF, dividiendo la altura de pico por dos, y dibujando después una línea horizontal a la línea de base, que intersecta las porciones izquierda y derecha de la curva ATREF. Se hace una curva de calibración para el contenido de comonomero usando copolímeros de etileno/ α -olefina aleatorios, representando gráficamente el contenido de comonomero por NMR frente a la relación de área FWHM del pico TREF. Para este método de infrarrojos, la curva de calibración se genera para el mismo tipo de comonomero de interés. El contenido de comonomero del pico TREF del polímero de la invención puede determinarse referenciando esta curva de calibración usando su relación de área metilo:metileno [CH_3/CH_2] FWHM del pico TREF.

El contenido de comonomero puede medirse usando cualquier técnica adecuada, prefiriéndose las técnicas basadas en espectroscopía de resonancia magnética nuclear ("NMR"). Usando esta técnica, dichos interpolímeros de bloques tienen un contenido de comonomero molar más alto que un interpolímero comparable correspondiente.

Preferiblemente, para interpolímeros de etileno y 1-octeno, el interpolímero de bloques tiene un contenido de comonomero de la fracción TREF que eluye entre 40 y 130°C mayor que o igual a la cantidad $(-0,2013) T + 20,07$, más preferiblemente mayor que o igual a la cantidad $(-0,2013) T + 21,07$, donde T es el valor numérico de la temperatura de elución pico de la fracción TREF que se compara, medida en °C.

La Figura 4 representa gráficamente una realización de los interpolímeros de bloques de etileno y 1-octeno donde una representación gráfica del contenido de comonomero frente a la temperatura de elución TREF para varios interpolímeros de etileno/1-octeno comparables (copolímeros aleatorios) se ajusta a una línea que representa $(-0,2013) T + 20,07$ (línea sólida). La línea para la ecuación $(-0,2013) T + 21,07$ se representa mediante una línea de puntos. También se representan los contenidos de comonomero para fracciones de varios interpolímeros de bloques de etileno/1-octeno de la invención (copolímeros multibloques). Todas las fracciones del interpolímero de bloques tienen un contenido de 1-octeno significativamente más alto que cualquier línea a temperaturas de elución equivalentes. Este resultado es característico del interpolímero de la invención, y se cree que es debido a la presencia de bloques diferenciados dentro de las cadenas del polímero, que tienen una naturaleza tanto cristalina como amorfa.

La Figura 5 muestra gráficamente la curva TREF y los contenidos de comonomero de fracciones de polímero para el Ejemplo 5 y el Ejemplo Comparativo F, a discutirse más adelante. El pico que eluye de 40 a 130°C, preferiblemente

de 60°C a 95°C para ambos polímeros está fraccionado en tres partes, eluyendo cada parte sobre un intervalo de temperatura menor que 10°C. Los datos reales para el Ejemplo 5 se representan mediante triángulos. El experto en la técnica puede apreciar que puede construirse una curva de calibración apropiada para interpolímeros que contengan monómeros diferentes y una línea usada como comparación ajustada a los valores de TREF obtenidos de interpolímeros comparativos de los mismos monómeros, preferiblemente copolímeros aleatorios preparados usando un metaloceno u otra composición catalítica homogénea. Los interpolímeros de la invención se caracterizan por un contenido de comonómero molar de al menos 5 por ciento mayor, preferiblemente al menos 10 por ciento mayor que el valor determinado a partir de la curva de calibración a la misma temperatura de elución TREF.

Además de los aspectos y propiedades anteriores descritos en la presente memoria, los polímeros de la invención pueden caracterizarse por una o más características adicionales. En un aspecto, el polímero de la invención es un interpolímero de olefina, que comprende etileno y uno o mas comonómeros de α -olefina copolimerizables en forma polimerizada, caracterizado por múltiples bloques o segmentos de dos o más unidades monoméricas polimerizadas que difieren en propiedades químicas o físicas (interpolímero de bloques), lo más preferiblemente un copolímero multibloques, teniendo dicho interpolímero de bloques una fracción molecular que eluye entre 40°C y 130°C, cuando se fracciona usando incrementos de TREF, caracterizado por que dicha fracción tiene un contenido de comonómero molar al menos 5 por ciento más alto, preferiblemente al menos 10, 15, 20 o 25 por ciento más alto, que el de una fracción de un interpolímero de etileno aleatorio comparable que eluye entre las mismas temperaturas, en donde dicho interpolímero de etileno aleatorio comparable comprende el (los) mismo(s) comonómero(s), preferiblemente es el (los) mismo(s) comonómero(s), y un índice de fusión, densidad y contenido de comonómero molar (en base al polímero entero) dentro de 10 por ciento de los del interpolímero de bloques. Preferiblemente, la Mw/Mn del interpolímero comparable está también dentro de 10 por ciento de la del interpolímero de bloques y/o el interpolímero comparable tiene un contenido de comonómero total dentro de 10 por ciento en peso del del interpolímero de bloques.

Preferiblemente, los interpolímeros anteriores, especialmente los interpolímeros que tienen una densidad del polímero entero de 0,855 a 0,935 g/cm³, y más especialmente para polímeros que tienen más que 1 por ciento en moles de comonómero, el interpolímero de bloques tiene un contenido de comonómero de la fracción TREF que eluye entre 40 y 130°C mayor que o igual a la cantidad $(-0,1356) T + 13,89$, más preferiblemente mayor que o igual a la cantidad $(-0,1356) T + 14,93$, y lo más preferiblemente mayor que o igual a la cantidad $(-0,2013) T + 21,07$, donde T es el valor numérico de la temperatura de elución ATREF pico de la fracción TREF que se compara, medida en °C.

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

En aún otro aspecto, el polímero de la invención es un interpolímero de olefina, que comprende preferiblemente etileno y uno o más comonómeros de α -olefina copolimerizables en forma polimerizada, caracterizado por múltiples bloques o segmentos de dos o más unidades monoméricas polimerizadas que difieren en propiedades químicas o físicas (interpolímero de bloques), lo más preferiblemente un copolímero multibloques, teniendo dicho interpolímero de bloques una fracción molecular que eluye entre 40°C y 130°C, cuando se fracciona usando incrementos de TREF, caracterizado por que cada fracción que tiene un contenido de comonómero de al menos 6 por ciento en moles tiene un punto de fusión mayor que 100°C. Para las fracciones que tienen un contenido de comonómero de 3 por ciento en moles a 6 por ciento en moles, cada fracción tiene un punto de fusión DSC de 110°C o superior. Más preferiblemente, dichas fracciones de polímero, que tienen al menos 1 por ciento en moles de comonómero, tienen un punto de fusión DSC que corresponde a la ecuación:

$$T_m \geq (-5,5926) (\text{tanto por ciento en moles de comonómero en la fracción}) + 135,90.$$

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

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

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

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

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

La composición de comonomero del pico TREF puede medirse usando un detector de infrarrojos IR4, disponible en Polymer Char, Valencia, España (<http://www.polymerchar.com/>).

- 5 El "modo de composición" del detector está equipado con un sensor de medida (CH_2) y sensor de composición (CH_3) que son filtros de infrarrojo de banda estrecha fija en la región de $2.800\text{-}3.000\text{ cm}^{-1}$. El sensor de medida detecta los carbonos de metileno (CH_2) en el polímero (lo que se relaciona directamente con la concentración de polímero en disolución), mientras que el sensor de composición detecta los grupos metilo (CH_3) del polímero. La relación matemática de la señal de composición (CH_3) dividida por la señal de medida (CH_2) es sensible al contenido de comonomero del polímero medido en disolución, y su respuesta se calibra con patrones de copolímeros de etileno alfa-olefina conocidos.

- 15 El detector, cuando se usa con un instrumento ATREF, proporciona tanto una respuesta de señal de concentración (CH_2) como de composición (CH_3) del polímero eluido durante el procedimiento TREF. Puede crearse una calibración específica de un polímero midiendo la relación de área del CH_3 a CH_2 para polímeros con un contenido de comonomero conocido (medido preferiblemente por NMR). El contenido de comonomero de un pico ATREF de un polímero puede estimarse aplicando la calibración de referencia de la relación de las áreas para la respuesta de CH_3 y CH_2 individual (es decir, relación de área CH_3/CH_2 frente a contenido de comonomero).

- 20 El área de los picos puede calcularse usando un cálculo de anchura/mitad máxima total (FWHM) después de aplicar las líneas de base apropiadas para integrar las respuestas de señal individuales del cromatograma TREF. El cálculo de la anchura/mitad máxima total se basa en la relación del área de respuesta metilo a metileno [CH_3/CH_2] a partir del detector de infrarrojos de ATREF, en donde el pico más alto (más elevado) se identifica desde la línea de base, y después se determina el área FWHM. Para una distribución medida usando un pico ATREF, el área FWHM se define como el área bajo la curva entre T_1 y T_2 , donde T_1 y T_2 son puntos determinados, a la izquierda y derecha del pico ATREF, dividiendo la altura de pico por dos, y dibujando después una línea horizontal a la línea de base, que intersecta las porciones izquierda y derecha de la curva ATREF.

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

- 35 En otras realizaciones, el interpolímero de bloques de etileno/ α -olefina de la invención se caracteriza por un índice de bloques medio, ABI, que es mayor que cero y hasta 1,0, una densidad de 0,89 g/cc a 0,94 g/cc, y una distribución de pesos moleculares, M_w/M_n , mayor que 1,3. El índice de bloques medio, ABI, es la media de peso del índice de bloques ("BI") para cada una de las fracciones de polímero obtenidas en TREF preparativa de 20°C y 110°C , con un incremento de 5°C :

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

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

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

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

- 45 donde T_x es la temperatura de elución ATREF preparativa para la fracción i -ésima (expresada preferiblemente en Kelvin), P_x es la fracción molar de etileno para la fracción i -ésima, que puede medirse por NMR o IR como se describió anteriormente. P_{AB} es la fracción molar de etileno del interpolímero de bloques de etileno/ α -olefina entero (antes del fraccionamiento), que puede medirse también por NMR o IR. T_A y P_A son la temperatura de elución ATREF y la fracción molar de etileno para "segmentos duros" puros (que se refieren a los segmentos cristalinos del interpolímero). Como aproximación de primer orden, los valores de T_A y P_A se ajustan a aquellos para homopolímero de polietileno de alta densidad, si los valores reales para los "segmentos duros" no están disponibles. Para los cálculos realizados en la presente memoria, T_A es 372°K , P_A es 1.

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

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

donde α y β son dos constantes que pueden determinarse por calibración usando varios copolímeros de etileno aleatorios conocidos. Debe apuntarse que α y β pueden variar de instrumento a instrumento. Además, uno necesitaría crear su propia curva de calibración con la composición del polímero de interés y también en un intervalo de pesos moleculares similar a las fracciones. Hay un ligero efecto del peso molecular. Si la curva de calibración se obtiene a partir de intervalos de pesos moleculares similares, tal efecto sería esencialmente despreciable. En algunas realizaciones, los copolímeros de etileno aleatorios satisfacen la siguiente relación:

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

T_{XO} es la temperatura ATREF para un copolímero aleatorio de la misma composición y que tiene una fracción molar de etileno de P_X . T_{XO} puede calcularse a partir de $\ln P_X = \alpha/T_{XO} + \beta$. De manera inversa, P_{XO} es la fracción molar de etileno para un copolímero aleatorio de la misma composición y que tiene una temperatura ATREF de T_X , que puede calcularse a partir de $\ln P_{XO} = \alpha/T_X + \beta$.

Una vez que se obtiene el índice de bloques (BI) para cada fracción TREF preparativa, puede calcularse el índice de bloques medio ponderal, ABI, para el polímero entero. En algunas realizaciones, ABI es mayor que cero pero menor que 0,3 o de 0,1 a 0,3. En otras realizaciones, ABI es mayor que 0,3 y hasta 1,0. Preferiblemente, ABI debe estar en el intervalo de 0,4 a 0,7, de 0,5 a 0,7, o de 0,6 a 0,9. En algunas realizaciones, ABI está en el intervalo de 0,3 a 0,9, de 0,3 a 0,8, o de 0,3 a 0,7, de 0,3 a 0,6, de 0,3 a 0,5, o de 0,3 a 0,4. En otras realizaciones, ABI está en el intervalo de 0,4 a 1,0, de 0,5 a 1,0, o de 0,6 a 1,0, de 0,7 a 1,0, de 0,8 a 1,0, o de 0,9 a 1,0.

Otra característica del interpolímero de etileno/ α -olefina de la invención es que el interpolímero de etileno/ α -olefina de la invención comprende al menos una fracción de polímero que puede obtenerse por TREF preparativa, en donde la fracción tiene un índice de bloques de al menos 0,5, una densidad de 0,89 g/cc a 0,94 g/cc y hasta 1,0, y una distribución de pesos moleculares, M_w/M_n , mayor que 1,3. En algunas realizaciones, la fracción de polímero tiene un índice de bloques mayor que 0,6 y hasta 1,0, mayor que 0,7 y hasta 1,0, mayor que 0,8 y hasta 1,0, o mayor que 0,9 y hasta 1,0. En otras realizaciones, la fracción de polímero tiene un índice de bloques mayor que 0,1 y hasta 1,0, mayor que 0,2 y hasta 1,0, mayor que 0,3 y hasta 1,0, o mayor que 0,4 y hasta 1,0. En aún otras realizaciones, la fracción de polímero tiene un índice de bloques mayor que 0,1 y hasta 0,5, mayor que 0,2 y hasta 0,5, mayor que 0,3 y hasta 0,5, o mayor que 0,4 y hasta 0,5. En todavía otras realizaciones, la fracción de polímero tiene un índice de bloques mayor que 0,2 y hasta 0,9, mayor que 0,3 y hasta 0,8, mayor que 0,4 y hasta 0,7, o mayor que 0,5 y hasta 0,6.

Para copolímeros de etileno y una α -olefina, los polímeros de la invención poseen preferiblemente (1) un PDI de al menos 1,3, más preferiblemente al menos 1,5, al menos 1,7, o al menos 2,0, y lo más preferiblemente al menos 2,6, hasta un valor máximo de 5,0, más preferiblemente hasta un máximo de 3,5, y especialmente hasta un máximo de 2,7; (2) un calor de fusión de 80 J/g o menos; (3) un contenido de etileno de al menos 50 por ciento en peso; (4) una temperatura de transición vítrea, T_g , menor que -25°C , más preferiblemente menor que -30°C , y/o (5) una y solo una T_m .

Además, los polímeros de la invención pueden tener, solos o en combinación con cualesquiera otras propiedades descritas en la presente memoria, un módulo de almacenamiento, G' , tal que el $\log(G')$ es mayor que o igual a 400 kPa, preferiblemente mayor que o igual a 1,0 MPa, a una temperatura de 100°C . Además, los polímeros de la invención poseen un módulo de almacenamiento relativamente plano en función de la temperatura, en el intervalo de 0 a 100°C (ilustrado en la Figura 6) que es característico de los copolímeros de bloques, y desconocido hasta ahora para un copolímero de olefina, especialmente un copolímero de etileno y una o más α -olefinas alifáticas C_{3-8} . (Mediante el término "relativamente plano" en este contexto se quiere decir que el $\log G'$ (en Pascuales) disminuye en menos que un orden de magnitud entre 50 y 100°C , preferiblemente entre 0 y 100°C).

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

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

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

El procedimiento para preparar los polímeros se ha descrito en las siguientes solicitudes de patente: Solicitud PCT N° PCT/US2005/008916, presentada el 17 de marzo de 2005; Solicitud PCT N° PCT/US2005/008915, presentada el 17 de marzo de 2005; y solicitud PCT N° PCT/US2005/008917, presentada el 17 de marzo de 2005. Por ejemplo, un método tal comprende poner en contacto etileno y una o más monómeros de α -olefina polimerizables por adición distintos a etileno bajo condiciones de polimerización por adición con una composición catalítica que comprende:

la mezcla o producto de reacción que resulta de combinar:

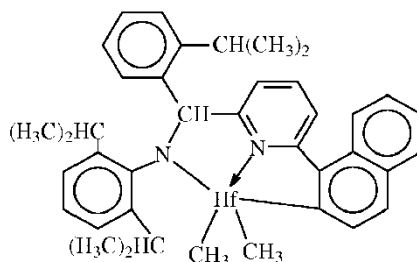
(A) un primer catalizador de polimerización de olefinas que tiene un alto índice de incorporación de comonómero,

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

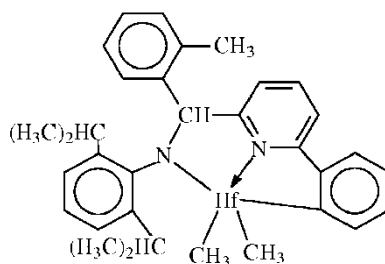
(C) un agente de transporte de cadenas.

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

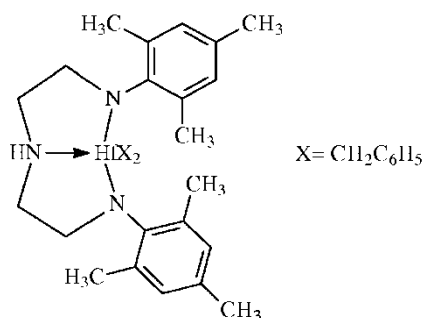
El catalizador (A1) es [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido](2-isopropilfenil)(α -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]hafnio dimetilo, preparado según las explicaciones de la solicitud de patente internacional WO 03/40195, y la solicitud de patente internacional WO 04/24740.



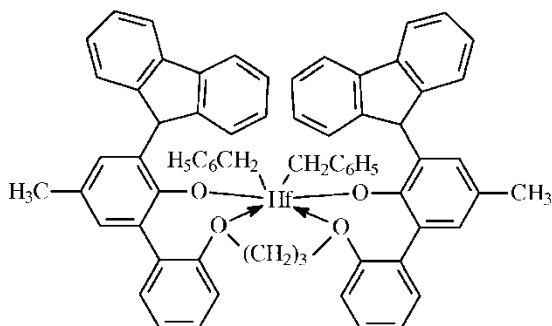
El catalizador (A2) es [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido](2-metilfenil)(1,2-fenilen-(6-piridin-2-diil)metano)]hafnio dimetilo, preparado de la solicitud de patente internacional WO 03/40195, y la solicitud de patente internacional WO 04/24740.



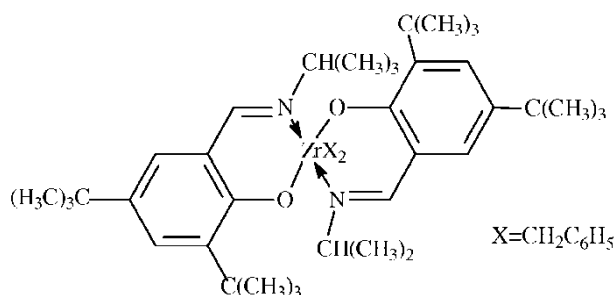
El catalizador (A3) es bis[N,N''-(2,4,6-tri(metilfenil)amido)etilendiamina]hafnio dibencilo.



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

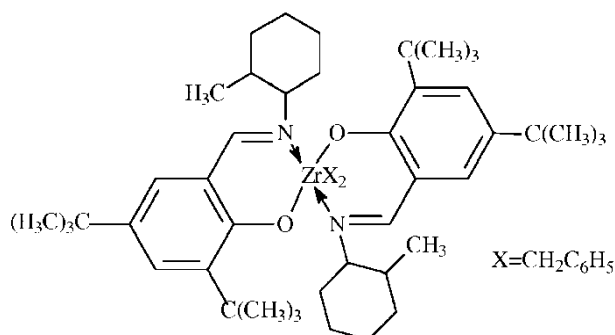


El catalizador (B1) es 1,2-bis-(3,5-di-t-butilfenilen)(1-(N-(1-metiletil)imino)metil)(2-oxoil)circonio dibencilo

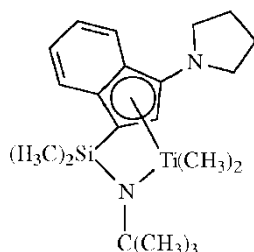


5

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

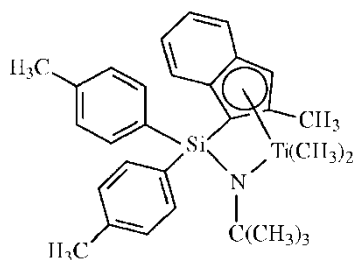


El catalizador (C1) es (t-butilamido)dimetil(3-N-pirrolil-1,2,3,3a,7a-η-inden-1-il)silanotitanio dimetilo, preparado sustancialmente según las técnicas de la patente de EE.UU. 6.268.444:

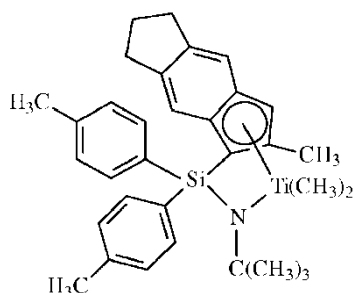


10

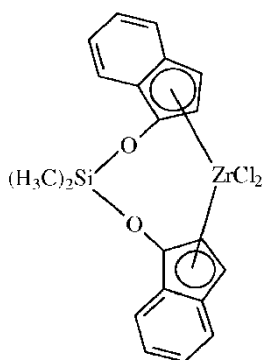
El catalizador (C2) es (t-butilamido)di(4-metilfenil)(2-metil-1,2,3,3a,7a-η-inden-1-il)silanotitanio dimetilo, preparado sustancialmente según las técnicas del documento US-A-2003/004286:



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



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



Agentes de transporte

- Los agentes de transporte empleados incluyen dietilcinc, di(i-butil)cinc, di(n-hexil)cinc, trietilaluminio, trioctilaluminio, trietilgalio, bis(dimetil(t-butil)siloxano) de i-butilaluminio, bis(di(trimetilsilil)amida) de i-butilaluminio, di(piridina-2-metóxido) de n-octilaluminio, bis(n-octadecil)i-butilaluminio, bis(di(n-pentil)amida) de i-butilaluminio, bis(2,6-di-t-butilfenóxido) de n-octilaluminio, di(etil(1-naftil)amida) de n-octilaluminio, bis(t-butildimetilsilóxido) de etilaluminio, di(bis(trimetilsilil)amida) de etilaluminio, bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanoamida) de etilaluminio, bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanoamida) de n-octilaluminio, bis(dimetil(t-butil)silóxido) de n-octilaluminio, (2,6-difenilfenóxido) de etilcinc, y (t-butóxido) de etilcinc.
- 15 Preferiblemente, el procedimiento anterior toma la forma de un procedimiento continuo en disolución para formar copolímeros de bloques, especialmente copolímeros multibloques, preferiblemente copolímeros multibloques lineales de dos o más monómeros, más especialmente etileno y una olefina o cicloolefina C₃₋₂₀, y lo más especialmente etileno y una α-olefina C₄₋₂₀, usando catalizadores múltiples que son incapaces de interconvertirse. Esto es, los catalizadores son químicamente distintos. Bajo condiciones de polimerización en disolución continua, el
- 20 procedimiento es adecuado idealmente para la polimerización de mezclas de monómeros a conversiones de monómero altas. Bajo estas condiciones de polimerización, el transporte desde el agente de transporte de cadenas hasta el catalizador llega a ser ventajoso en comparación con el crecimiento de cadenas, y se forman con alta eficacia copolímeros multibloques, especialmente copolímeros multibloques lineales.
- 25 Los interpolímeros usados de acuerdo con la invención pueden ser diferenciados de copolímeros aleatorios convencionales, mezclas físicas de polímeros, y copolímeros de bloques preparados por medio de adición de monómero secuencial, catalizadores fluxionales, técnicas de polimerización viva aniónica o catiónica. En particular, en comparación con un copolímero aleatorio de los mismos monómeros y contenido de monómero a cristalinidad o módulo equivalente, los interpolímeros de la invención tienen una resistencia al calor mejor (más alta), medida por el punto de fusión, temperatura de penetración TMA más alta, resistencia a la tracción a alta temperatura más alta, y/o

módulo de almacenamiento a la torsión a alta temperatura más alto, determinado por análisis mecánico dinámico. En comparación con un copolímero aleatorio que contiene los mismos monómeros y contenido de monómero, los interpolímeros de la invención tienen un endurecimiento por compresión más bajo, particularmente a temperaturas elevadas, relajación del esfuerzo más baja, resistencia a la fluencia más alta, resistencia al desgarro más alta, resistencia al bloqueo más alta, endurecimiento más rápido debido a una temperatura de cristalización (solidificación) más alta, recuperación más alta (particularmente a temperaturas elevadas), mejor resistencia a la abrasión, fuerza reactiva más alta, y mejor aceptación de aceites y cargas.

Los interpolímeros usados de acuerdo con la invención exhiben también una relación de cristalización y distribución de ramificación única. Esto es, los interpolímeros usados de acuerdo con la invención tienen una diferencia relativamente grande entre la temperatura pico más alta medida usando CRYSTAF y DSC en función del calor de fusión, especialmente en comparación con copolímeros aleatorios que contienen los mismos monómeros y nivel de monómeros o mezclas físicas de polímeros, tales como una mezcla de un polímero de alta densidad y un copolímero de densidad más baja, a densidad global equivalente. Se cree que este rasgo único de los interpolímeros usados de acuerdo con la invención es debido a la distribución única del comonómero en bloques dentro de la cadena principal del polímero. En particular, los interpolímeros usados de acuerdo con la invención pueden comprender bloques alternantes de diferente contenido de comonómero (que incluyen bloques de homopolímero). Los interpolímeros usados de acuerdo con la invención pueden comprender también una distribución en el número y/o tamaño de bloque de bloques de polímero de densidad o contenido de comonómero diferentes, que es un tipo Schultz-Flory de distribución. Además, los interpolímeros usados de acuerdo con la invención tienen también un punto de fusión pico único y un perfil de temperatura de cristalización que es sustancialmente independiente de la densidad, módulo y morfología del polímero. En una realización preferida, el orden microcristalino de los polímeros demuestra esferulitas y lamelas características que son distinguibles de copolímeros aleatorios o de bloques, incluso a valores de PDI que son menores que 1,7, o incluso menores que 1,5, hasta menores que 1,3.

Además, los interpolímeros usados de acuerdo con la invención pueden prepararse usando técnicas para influir en el grado o nivel de bloqueidad. Esto es, la cantidad de comonómero y la longitud de cada bloque o segmento de polímero pueden ser alteradas controlando la relación y tipo de catalizadores y agente de transporte, así como la temperatura de la polimerización, y otras variables de la polimerización. Un beneficio sorprendente de este fenómeno es el descubrimiento de que, según se aumenta el grado de bloqueidad, las propiedades ópticas, la resistencia al desgarro y las propiedades de recuperación a alta temperatura del polímero resultante son mejoradas. En particular, la turbidez disminuye, mientras que la transparencia, la resistencia al desgarro y las propiedades de recuperación a alta temperatura aumentan según aumenta el número medio de bloques en el polímero. Seleccionando agentes de transporte y combinaciones catalíticas que tengan la capacidad de transferencia de cadenas deseada (velocidades de transporte altas con niveles bajos de terminación de cadena) se suprimen eficazmente otras formas de terminación del polímero. Por consiguiente, se observa poca, si alguna, eliminación de β -hidruro en la polimerización de mezclas de etileno/comonómero de α -olefina según realizaciones de la invención, y los bloques cristalinos resultantes son altamente, o sustancialmente completamente, lineales, poseyendo poca o ninguna ramificación de cadena larga.

Pueden prepararse selectivamente polímeros con extremos de cadena altamente cristalinos de acuerdo con realizaciones de la invención. En aplicaciones elastoméricas, reducir la cantidad relativa de polímero que termina con un bloque amorfo reduce el efecto dilutivo intermolecular sobre regiones cristalinas. Este resultado puede obtenerse eligiendo agentes de transporte de cadenas y catalizadores que tienen una respuesta apropiada al hidrógeno u otros agentes terminadores de cadena. Específicamente, si el catalizador que produce un polímero altamente cristalino es más susceptible a terminación de cadena (tal como mediante el uso de hidrógeno) que el catalizador responsable de producir el segmento de polímero menos cristalino (tal como mediante una incorporación de comonómero más alta, regio-error, o formación de polímero atáctico), entonces los segmentos del polímero altamente cristalinos poblarán preferentemente las porciones terminales del polímero. No solo son los grupos terminados resultantes cristalinos, sino que tras la terminación, el sitio catalítico que forma el polímero altamente cristalino está disponible una vez más para la reiniciación de la formación del polímero. El polímero formado inicialmente es por lo tanto otro segmento de polímero altamente cristalino. Por consiguiente, ambos extremos del copolímero multibloques resultante son preferentemente altamente cristalinos.

Los interpolímeros de bloques de etileno/ α -olefina usados en las realizaciones de la invención son preferiblemente interpolímeros de etileno con al menos una α -olefina C_3 - C_{20} . Se prefieren especialmente copolímeros de etileno y una α -olefina C_3 - C_{20} . Los interpolímeros pueden comprender además diolefina C_4 - C_{18} y/o alqueniibenceno. Los comonómeros insaturados adecuados útiles para polimerizar con etileno incluyen, por ejemplo, monómeros etilénicamente insaturados, dienos conjugados o no conjugados, polienos, alqueniibencenos, etc. Los ejemplos de tales comonómeros incluyen α -olefinas C_3 - C_{20} tales como propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno y similares. Se prefieren especialmente 1-buteno y 1-octeno. Otros monómeros adecuados incluyen estireno, estirenos sustituidos con halo o alquilo, vinilbenzociclobutano, 1,4-hexadieno y 1,7-octadieno.

Los ejemplos de monómeros de α -olefina adecuados incluyen, pero no se limitan a, propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno y 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno, 1-eicoseno, 3-metil-1-buteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 4,6-dimetil-1-hepteno, 4-

vinilciclohexeno, vinilciclohexano, norbornadieno, etiliden-norborneno, dienos C_4 - C_{40} , que incluyen, pero no se limitan a, 1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, y otras α -olefinas C_4 - C_{40} . En ciertas realizaciones, la α -olefina es propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno o una combinación de los mismos. Aunque puede usarse potencialmente cualquier hidrocarburo que contenga un grupo α -vinilo en las realizaciones de la invención, problemas prácticos tales como la disponibilidad del monómero, el coste y la capacidad de retirar convenientemente el monómero no reaccionado del polímero resultante pueden llegar a ser más problemáticos, ya que el peso molecular del monómero llega a ser demasiado alto.

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

Los monómeros de dieno no conjugados adecuados pueden ser un hidrocarburo de cadena lineal, de cadena ramificada o cíclico que tiene de 6 a 15 átomos de carbono. Los ejemplos de dienos no conjugados apropiados incluyen, pero no se limitan a, dienos acíclicos de cadena lineal, tales como 1,4-hexadieno, 1,6-octadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, dienos acíclicos de cadena ramificada, tales como 5-metil-1,4-hexadieno; 3,7-dimetil-1,6-octadieno; 3,7-dimetil-1,7-octadieno e isómeros mixtos de dihidromiriceno y dihidroocineno, dienos alicíclicos de anillo individual, tales como 1,3-ciclopentadieno; 1,4-ciclohexadieno; 1,5-ciclooctadieno y 1,5-ciclooctadieno, y dienos de anillo con puente y condensados alicíclicos de multi-anillo, tales como tetrahidroindeno, metil tetrahidroindeno, dicitopentadieno, biciclo-(2,2,1)-hepta-2,5-dieno; alquénil-, alquiliden-, cicloalquénil- y cicloalquiliden- norbornenos, tales como 5-metilen-2-norborneno (MNB); 5-propenil-2-norborneno, 5-isopropiliden-2-norborneno, 5-(4-ciclopentenil)-2-norborneno, 5-ciclohexiliden-2-norborneno, 5-vinil-2-norborneno y norbornadieno. De los dienos usados típicamente para preparar EPDMs, los dienos particularmente preferidos son 1,4-hexadieno (HD), 5-etiliden-2-norborneno (ENB), 5-viniliden-2-norborneno (VNB), 5-metilen-2-norborneno (MNB) y dicitopentadieno (DCPD). Los dienos especialmente preferidos son 5-etiliden-2-norborneno (ENB) y 1,4-hexadieno (HD).

Una clase de polímeros deseables que pueden prepararse para el uso de acuerdo con realizaciones de la invención son interpolímeros de bloques elastoméricos de etileno, una α -olefina C_3 - C_{20} , especialmente propileno, y opcionalmente uno o más monómeros de dieno. Las α -olefinas preferidas para el uso en esta realización de la presente invención se designan por la fórmula $CH_2=CHR^*$, donde R^* es un grupo alquilo lineal o ramificado de 1 a 12 átomos de carbono. Los ejemplos de α -olefinas adecuadas incluyen, pero no se limitan a, propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno. Una α -olefina particularmente preferida es propileno. Los polímeros a base de propileno se denominan generalmente en la técnica polímeros EP o EPDM. Los dienos adecuados para el uso en la preparación de tales polímeros, especialmente polímeros de tipo EPDM multibloques, incluyen dienos conjugados o no conjugados, de cadena lineal o ramificada, cíclicos o policíclicos que comprenden de 4 a 20 carbonos. Los dienos preferidos incluyen 1,4-pentadieno, 1,4-hexadieno, 5-etiliden-2-norborneno, dicitopentadieno, ciclohexadieno y 5-butiliden-2-norborneno. Un dieno particularmente preferido es 5-etiliden-2-norborneno.

Debido a que los polímeros que contienen dieno comprenden segmentos o bloques alternantes que contienen cantidades mayores o menores del dieno (incluyendo ninguno) y α -olefina (incluyendo ninguno), la cantidad total de dieno y α -olefina puede reducirse sin pérdida de propiedades del polímero posterior. Esto es, debido a que los monómeros de dieno y α -olefina se incorporan preferentemente en un tipo de bloque del polímero en lugar de uniformemente o aleatoriamente por todo el polímero, se utilizan más eficazmente, y posteriormente la densidad de reticulación del polímero puede controlarse mejor. Tales elastómeros reticulables y los productos curados tienen propiedades ventajosas, que incluyen una resistencia a la tracción más alta y una recuperación elástica mejor.

En algunas realizaciones, los interpolímeros usados de acuerdo con la invención preparados con dos catalizadores que incorporan cantidades diferentes de comonómero tienen una relación de pesos de los bloques formados de este modo de 95:5 a 5:95. Los polímeros elastoméricos tienen deseablemente un contenido de etileno de 20 a 90 por ciento, un contenido de dieno de 0,1 a 10 por ciento, y un contenido de α -olefina de 10 a 80 por ciento, en base al peso total del polímero. Más preferiblemente, los polímeros elastoméricos multibloques tienen un contenido de etileno de 60 a 90 por ciento, un contenido de dieno de 0,1 a 10 por ciento, y un contenido de α -olefina de 10 a 40 por ciento, en base al peso total del polímero. Los polímeros preferidos son polímeros de alto peso molecular, que tienen un peso molecular medio ponderal (Mw) de 10.000 a aproximadamente 2.500.000, preferiblemente de 20.000 a 500.000, más preferiblemente de 20.000 a 350.000, y una polidispersidad menor que 3,5, más preferiblemente menor que 3,0, y una viscosidad Mooney (ML (1+4) 125°C.) de 1 a 250. Más preferiblemente, tales polímeros tienen un contenido de etileno de 65 a 75 por ciento, un contenido de dieno de 0 a 6 por ciento, y un contenido de α -olefina de 20 a 35 por ciento.

Los interpolímeros de bloques de etileno/ α -olefina pueden funcionalizarse incorporando al menos un grupo funcional en su estructura polimérica. Los grupos funcionales ilustrativos pueden incluir, por ejemplo, ácidos carboxílicos mono- y difuncionales etilénicamente insaturados, anhídridos de ácidos carboxílicos mono- y difuncionales

etilénicamente insaturados, sales de los mismos y ésteres de los mismos. Tales grupos funcionales pueden ser injertados a un interpolímero de bloques de etileno/ α -olefina, o pueden ser copolimerizados con etileno y un comonómero adicional opcional para formar un interpolímero de etileno, el comonómero funcional y opcionalmente otro(s) comonómero(s). Se describen medios para injertar grupos funcionales en polietileno, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. Nos. 4.762.890, 4.927.888 y 4.950.541. Un grupo funcional particularmente útil es anhídrido málico.

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

Métodos de ensayo

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

Método GPC para las muestras 1-4 y A-C

Se usa un robot manipulador de líquidos automatizado, equipado con una aguja calentada ajustada a 160°C para añadir suficiente 1,2,4-triclorobenceno estabilizado con 300 ppm de Ionol a cada muestra de polímero secada para dar una concentración final de 30 mg/ml. Se coloca una pequeña barra agitadora de vidrio en cada tubo y se calientan las muestras hasta 160°C durante 2 horas en un agitador orbital calentado que gira a 250 rpm. La disolución de polímero concentrada se diluye después hasta 1 mg/ml usando el robot manipulador de líquidos automatizado y la aguja calentada ajustada a 160°C.

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

Método CRYSTAF estándar

Las distribuciones de ramificación se determinan por fraccionamiento con análisis de cristalización (CRYSTAF) usando una unidad CRYSTAF 200 disponible en el mercado en PolymerChar, Valencia, España. Las muestras se disuelven en 1,2,4 triclorobenceno a 160°C (0,66 mg/ml) durante 1 h y se estabilizan a 95°C durante 45 minutos. Las temperaturas de muestreo varían de 95 a 30°C a una velocidad de enfriamiento de 0,2°C/min. Se usa un detector de infrarrojos para medir las concentraciones de las disoluciones de polímero. La concentración de solubles acumulativa se mide según cristaliza el polímero mientras se disminuye la temperatura. El derivado analítico del perfil acumulativo refleja la distribución de ramificación de cadena corta del polímero.

La temperatura pico y el área CRYSTAF se identifican mediante el módulo de análisis de picos incluido en el programa informático CRYSTAF (Versión 2001.b, PolymerChar, Valencia, España). La rutina de búsqueda de picos CRYSTAF identifica una temperatura pico como un máximo en la curva dW/dT y el área entre las inflexiones positivas más grandes en cada lado del pico identificado en la curva de derivados. Para calcular la curva CRYSTAF, los parámetros de procesamiento preferidos son con un límite de temperatura de 70°C y con parámetros de alisamiento por encima del límite de temperatura de 0,1, y por debajo del límite de temperatura de 0,3.

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

Los resultados de la Calorimetría de Barrido Diferencial se determinan usando un DSC TAI modelo Q1000 equipado con un accesorio de enfriamiento RCS y un automuestreador. Se usa un flujo de gas de purga de nitrógeno de 50 ml/min. Se prensa la muestra hasta una película fina y se funde en la prensa a aproximadamente 175 °C y después se enfría al aire hasta la temperatura ambiente (25°C). Después se cortan 3-10 mg de material en un disco de 6 mm de diámetro, se pesa con exactitud, se coloca en un recipiente ligero de aluminio (aprox. 50 mg), y después se pellizca para cerrarlo. El comportamiento térmico de la muestra se investiga con el siguiente perfil de temperatura. Se calienta la muestra rápidamente hasta 180°C y se mantiene isotérmicamente durante 3 minutos a fin de retirar cualquier historial térmico anterior. Después se enfría la muestra hasta -40°C a una velocidad de enfriamiento de 10°C/min y se mantiene a -40°C durante 3 minutos. Después se calienta la muestra a 150°C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Se registran las curvas de enfriamiento y segundo calentamiento.

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

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

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

- 15 La curva de calibración del conjunto de columnas GPC se realiza con 21 patrones de poliestireno de distribución de pesos moleculares estrecha, con pesos moleculares que varían de 580 a 8.400.000, dispuestas en 6 mezclas "cóctel" con al menos una separación de diez entre pesos moleculares individuales. Los patrones se adquieren en Polymer Laboratories (Shropshire, UK). Los patrones de poliestireno se preparan a 0,025 gramos en 50 mililitros de disolvente para pesos moleculares iguales a o mayores que 1.000.000, y 0,05 gramos en 50 mililitros de disolvente para pesos moleculares menores que 1.000.000. Los patrones de poliestireno se disuelven a 80°C con agitación suave durante 30 minutos. Las mezclas de los patrones estrechos se ejecutan primero, y a fin de disminuir el componente de peso molecular más alto para minimizar la degradación. Los pesos moleculares pico de los patrones 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)): $M_{polietileno} = 0,431(M_{poliestireno})$.

Los cálculos de peso molecular equivalente de polietileno se realizan usando el programa informático Viscotek TriSEC Versión 3.0.

Endurecimiento por compresión

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

Densidad

- 30 Las muestras para la medida de la densidad se preparan según ASTM D 1928. Las medidas se hacen antes de una hora después del prensado de las muestras usando ASTM D792, Método B.

Módulo a la Flexión/Secante/Módulo de Almacenamiento

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

- 35 Propiedades ópticas

- 40 Se moldean por compresión películas de 0,4 mm de espesor usando una prensa caliente (Carver Modelo #4095-4PR1001R). Los gránulos se colocan entre láminas de politetrafluoroetileno, se calientan a 190°C a 380 kPa (55 psi) durante 3 min, seguido de 1,3 MPa durante 3 min, y después 2,6 MPa durante 3 min. Después la película se enfría en la prensa con agua corriente fría a 1,3 MPa durante 1 min. Las películas moldeadas por compresión se usan para medidas ópticas, comportamiento a la tracción, recuperación y relajación del esfuerzo.

La transparencia se mide usando BYK Gardner Haze-gard como se especifica en ASTM D 1746.

El brillo a 45° se mide usando BYK Gardner Glossmeter Microgloss 45° como se especifica en ASTM D-2457

La turbidez interna se mide usando BYK Gardner Haze-gard en base a ASTM D 1003 Procedimiento A. Se aplica aceite mineral a la superficie de la película para retirar arañazos superficiales.

- 45 Propiedades mecánicas - Tracción, Histéresis y Desgarro

El comportamiento de esfuerzo-deformación en tensión uniaxial se mide usando especímenes de microtracción ASTM D 1708. Las muestras se estiran con un Instron a 500 % min⁻¹ a 21°C. La resistencia a la tracción y el alargamiento a la rotura se reportan a partir de una media de 5 especímenes.

- 50 La histéresis a 100% y 300% se determina a partir de una carga cíclica a deformaciones de 100% y 300% usando especímenes de microtracción ASTM D 1708 con un instrumento Instron™. La muestra se carga y descarga a 267 % min⁻¹ durante 3 ciclos a 21°C. Se realizan experimentos cíclicos a 300% y 80°C usando una cámara

medioambiental. En el experimento a 80°C, se deja equilibrar la muestra durante 45 minutos a la temperatura de ensayo antes del ensayo. En el experimento cíclico a 21 °C, 300% de deformación, se registra el esfuerzo retractive a 150% de deformación desde el primer ciclo de descarga. El tanto por ciento de recuperación para todos los experimentos se calcula a partir del primer ciclo de descarga usando la deformación a la que la carga volvió a la línea de base. El tanto por ciento de recuperación se define como:

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

donde ϵ_f es la deformación tomada para la carga cíclica y ϵ_s es la deformación donde la carga vuelve a la línea de base durante el 1^{er} ciclo de descarga.

- 10 La relajación del esfuerzo se mide a 50 por ciento de deformación y 37°C durante 12 horas usando un instrumento Instron™ equipado con una cámara medioambiental. La geometría del calibre fue 76 mm x 25 mm x 0,4 mm. Después de equilibrar a 37°C durante 45 min en la cámara medioambiental, se estiró la muestra hasta 50% de deformación a 333% min⁻¹. El esfuerzo se registró en función del tiempo durante 12 horas. El tanto por ciento de relajación del esfuerzo después de 12 horas se calculó usando la fórmula:

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

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

- 20 Los experimentos de desgarro con muesca a la tracción se llevan a cabo sobre muestras que tienen una densidad de 0,88 g/cc o menos usando un instrumento Instron™. La geometría consiste en una sección de calibre de 76 mm x 13 mm x 0,4 mm con una muesca de 2 mm cortada en la muestra a la mitad de la longitud del espécimen. La muestra se estira a 508 mm min⁻¹ a 21°C hasta que se rompe. La energía de desgarro se calcula como el área bajo la curva esfuerzo-alargamiento hasta deformación a carga máxima. Se reporta una media de al menos 3 especímenes.

TMA

- 25 El Análisis Mecánico Térmico (Temperatura de Penetración) se realiza sobre discos moldeados por compresión, de 30 mm de diámetro x 3,3 mm de espesor, formados a 180°C y 10 MPa de presión de moldeo durante 5 minutos y después enfriados al aire. El instrumento usado es un TMA 7, marca disponible en Perkin-Elmer. En el ensayo, se aplica una sonda con una punta de 1,5 mm de radio (P/N N519-0416) a la superficie del disco de muestra con una fuerza de 1 N. La temperatura se eleva a 5°C/min desde 25°C. La distancia de penetración de la sonda se mide en función de la temperatura. El experimento termina cuando la sonda ha penetrado 1 mm en la muestra.

30 DMA

El Análisis Mecánico Dinámico (DMA) se mide sobre discos moldeados por compresión formados en una prensa caliente a 180°C a 10 MPa de presión durante 5 minutos y enfriados después con agua en la prensa a 90°C/min. El ensayo se realiza usando un reómetro de deformación controlada ARES (TA instruments) equipado con elementos fijos de soporte duales para ensayos de torsión.

- 35 Se prensa una placa de 1,5 mm y se corta en una barra de dimensiones 32x12 mm. La muestra se sujeta con abrazaderas en ambos extremos entre elementos fijos separados por 10 mm (separación de agarre ΔL) y se somete a etapas de temperatura sucesivas de -100°C a 200°C (5°C por etapa). A cada temperatura se mide el módulo de torsión G a una frecuencia angular de 10 rad/s, manteniéndose la amplitud de deformación entre 0,1 por ciento y 4 por ciento para asegurar que el torque es suficiente y que la medida permanece en el régimen lineal.

- 40 Se mantiene una fuerza estática inicial de 10 g (modo de autotensión) para impedir la holgura en la muestra cuando se produzca la expansión térmica. Como consecuencia, la separación del agarre ΔL aumenta con la temperatura, particularmente por encima del punto de fusión o ablandamiento de la muestra de polímero. El ensayo se detiene a la temperatura máxima o cuando el espacio entre los elementos fijos alcanza 65 mm.

Índice de Fusión

- 45 El índice de fusión, o I_2 , se mide de acuerdo con ASTM D 1238, Condición 190°C/2,16 kg. El índice de fusión, o I_{10} , se mide también de acuerdo con ASTM D 1238, Condición 190°C/10 kg.

ATREF

El análisis de fraccionamiento por elución de temperatura analítica (ATREF) se realiza según el método descrito en la patente de EE.UU. 4.798.081 y Wilde, L.; Ryle, T.R.; Knobloch, D.C.; Peat, I.R.; Determination of Branching

Distributions in Polyethylene and Ethylene Copolymers, J. Polym. Sci., 20, 441-455 (1982). La composición a ser analizada se disuelve en triclorobenceno y se deja cristalizar en una columna que contiene un soporte inerte (granalla de acero inoxidable) reduciendo lentamente la temperatura hasta 20°C a una velocidad de enfriamiento de 0,1°C/min. La columna está equipada con un detector de infrarrojos. Después se genera una curva de cromatograma ATREF eluyendo la muestra de polímero cristalizada de la columna aumentando lentamente la temperatura del disolvente eluyente (triclorobenceno) de 20 a 120°C a una velocidad de 1,5°C/min.

Análisis de ^{13}C NMR

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

Fraccionamiento del polímero por TREF

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

Se recogen porciones de aproximadamente 2.000 ml de eluyente de la columna TREF preparativa en un colector de fracciones calentadas, de 16 estaciones. El polímero se concentra en cada fracción usando un evaporador rotatorio hasta que queden aproximadamente 50 a 100 ml de la disolución del polímero. Las disoluciones concentradas se dejan reposar durante una noche antes de añadir metanol en exceso, filtrar y aclarar (aprox. 300-500 ml de metanol incluyendo el aclarado final). La etapa de filtración se realiza en una estación de filtración asistida por vacío de 3 posiciones usando 5,0 μm de papel de filtro revestido de politetrafluoroetileno (disponible en Osmonics Inc., Cat# Z50WP04750). Las fracciones filtradas se secan durante una noche en una estufa de vacío a 60°C y se pesan en una balanza analítica antes del ensayo adicional.

Resistencia en estado fundido

La Resistencia en Estado Fundido (MS) se mide usando un reómetro de capilares dotado de una boquilla 20:1 de 2,1 mm de diámetro, con un ángulo de entrada de aproximadamente 45 grados. Después de equilibrar las muestras a 190°C durante 10 minutos, el pistón se acciona a una velocidad de 2,54 cm/minuto (1 pulgada/minuto). La temperatura estándar del ensayo es 190°C. La muestra se extrae uniaxialmente hacia un conjunto de rodillos de presión acelerados ubicados 100 mm por debajo de la boquilla, con una aceleración de 2,4 mm/s^2 . Se registra la fuerza de tracción requerida en función de la velocidad de captación de los rodillos de presión. La fuerza de tracción máxima alcanzada durante el ensayo se define como resistencia en estado fundido. En el caso de que la fusión del polímero exhiba resonancia de estiramiento, se tomó como resistencia en estado fundido la fuerza de tracción antes del comienzo de la resonancia de estiramiento. La resistencia en estado fundido se registra en centiNewtons ("cN").

Catalizadores

El término "durante una noche", si se usa, se refiere a un tiempo de aproximadamente 16-18 horas, el término "temperatura ambiente" se refiere a una temperatura de 20-25°C, y el término "alcanos mixtos" se refiere a una mezcla obtenida en el mercado de hidrocarburos alifáticos C_{6-9} disponible bajo la designación comercial Isopar E®, de ExxonMobil Chemical Company. En el caso de que el nombre de un compuesto de la presente memoria no esté conforme con la representación estructural del mismo, la representación estructural prevalecerá. La síntesis de todos los complejos metálicos y la preparación de todos los experimentos de cribado se llevó a cabo en una atmósfera de nitrógeno seco usando técnicas de caja seca. Todos los disolventes usados fueron de calidad HPLC y se secaron antes de su uso.

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

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

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

Se añade 3,5-di-t-butilsalicaldehído (3,00 g) a 10 ml de isopropilamina. La disolución se vuelve rápidamente amarilla brillante. Después de agitar a temperatura ambiente durante 3 horas, los volátiles se retiran a vacío para dar un sólido cristalino amarillo brillante (97 por ciento de rendimiento).

b) Preparación de 1,2-bis-(3,5-di-t-butilfenil)etil(2-oxoil)circonio dibencilo

Se añade lentamente una disolución de (1-metiletil)(2-hidroxi-3,5-di(t-butil)fenil)imina (605 mg, 2,2 mmol) en 5 ml de tolueno a una disolución de $Zr(CH_2Ph)_4$ (500 mg, 1,1 mmol) en 50 ml de tolueno. La disolución amarilla oscura resultante se agita durante 30 min. El disolvente se retira a presión reducida para dar el producto deseado como un sólido rojizo-marrón.

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

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

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

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

Se añade lentamente una disolución de (1-(2-metilciclohexil)etil)(2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil)imina (7,63 g, 23,2 mmol) en 200 ml de tolueno a una disolución de $Zr(CH_2Ph)_4$ (5,28 g, 11,6 mmol) en 600 ml de tolueno. La disolución amarilla resultante se agita durante 1 hora a $25^\circ C$. La disolución se diluye adicionalmente con 680 ml de tolueno para dar una disolución que tiene una concentración de 0,00783 M.

Cocatalizador 1: Una mezcla de sales de metildi(alquilo C_{14-18})amonio de tetrakis(pentafluorofenil)borato (en lo sucesivo borato de armeenio), preparada por reacción de una trialquilamina de cadena larga (Armeen™ M2HT, disponible en Akzo-Nobel, Inc.), HCl y $Li[B(C_6F_5)_4]$, sustancialmente como se describe en la patente de EE.UU. 5.919.9883, Ej. 2.

Cocatalizador 2: Sal mixta de alquil- C_{14-18} -dimetilamonio de bis(tris(pentafluorofenil)-aluminio)-2-undecilimidazolidina, preparada según la patente de EE.UU. 6.395.671, Ej. 16.

Agentes de transporte: Los agentes de transporte empleados incluyen dietilcinc (DEZ, SA1), di(i-butil)cinc (SA2), di(n-hexil)cinc (SA3), trietilaluminio (TEA, SA4), trioctilaluminio (SA5), trietilgalio (SA6), i-bis(dimetil(t-butil)siloxano) de butilaluminio (SA7), bis(di(trimetilsilil)amida) de i-butilaluminio (SA8), di(piridina-2-metóxido) de n-octilaluminio (SA9), bis(n-octadecil)-butilaluminio (SA10), bis(di(n-pentil)amida) de i-butilaluminio (SA11), bis(2,6-di-t-butilfenóxido) de n-octilaluminio (SA12), di(etil(1-naftil)amida) de n-octilaluminio (SA13), bis(t-butildimetilsilóxido) de etilaluminio (SA14), di(bis(trimetilsilil)amida) de etilaluminio (SA15), bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanoamida) de etilaluminio (SA16), bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanoamida) de n-octilaluminio (SA17), bis(dimetil(t-butil)silóxido) de n-octilaluminio (SA-18), (2,6-difenilfenóxido) de etilcinc (SA19), y (t-butóxido) de etilcinc (SA20).

Ejemplos 1-4, Comparativos A-C

Condiciones generales de polimerización en paralelo de alto rendimiento

Las polimerizaciones se realizan usando un reactor de polimerización en paralelo de alto rendimiento (PPR) disponible en Symyx technologies, Inc. y operado sustancialmente según las patentes de EE.UU. 6.248.540, 6.030.917, 6.362.309, 6.306.658, y 6.316.663. Las copolimerizaciones de etileno se realizan a $130^\circ C$ y 1,4 MPa (200 psi) con etileno bajo demanda usando 1,2 equivalentes del cocatalizador 1 en base al catalizador total usado (1,1 equivalentes cuando está presente MMAO). Se realiza una serie de polimerizaciones en un reactor de presión en paralelo (PPR) contenido por 48 celdas de reactor individuales en una matriz 6 x 8 que están dotados de un tubo de vidrio prepesado. El volumen de trabajo en cada celda del reactor es 6.000 μl . Cada celda es controlada en temperatura y presión con agitación proporcionada por palas agitadoras individuales. El gas de monómero y el gas de inactivación penetran directamente en la unidad PPR y se controlan mediante válvulas automáticas. Los reactivos líquidos se añaden robóticamente a cada celda de reactor mediante jeringas, y el disolvente del reservorio es alcanos mixtos. El orden de adición es disolvente de alcanos mixtos (4 ml), etileno, comonómero de 1-octeno (1 ml), cocatalizador 1 o mezcla cocatalizador 1/MMAO, agente de transporte, y catalizador o mezcla de catalizadores. Cuando se usa una mezcla de cocatalizador 1 y MMAO o una mezcla de dos catalizadores, los reactivos se premezclan en un vial pequeño inmediatamente antes de la adición al reactor. Cuando se omite un reactivo en un experimento, el orden de adición anterior se mantiene por lo demás. Las polimerizaciones se realizan durante aproximadamente 1-2 minutos, hasta que se alcanzan consumos de etileno predeterminados. Después de inactivar

con CO, los reactores se enfrían y los tubos de vidrio se descargan. Los tubos se transfieren a una unidad de secado de centrifuga/vacío, y se secan durante 12 horas a 60°C. Los tubos que contienen el polímero secado se pesan, y la diferencia entre este peso y el peso de tara da el rendimiento neto del polímero. Los resultados están contenidos en la Tabla 1. En la Tabla 1 y en otras partes en la solicitud, los compuestos comparativos se indican mediante un asterisco (*).

Los Ejemplos 1-4 demuestran la síntesis de copolímeros de bloques lineales a ser usados en la presente invención, según evidencia la formación de una MWD muy estrecha, esencialmente un copolímero monomodal cuando está presente DEZ, y un producto de distribución de pesos moleculares amplia, bimodal (una mezcla de polímeros producidos por separado) en ausencia de DEZ. Debido al hecho de que se sabe que el Catalizador (A1) incorpora más octeno que el Catalizador (B1), los diferentes bloques o segmentos de los copolímeros de la invención resultantes son distinguibles en base a la ramificación o la densidad.

Tabla 1

Ej.	Cat. (A1) (μmol)	Cat (B1) (μmol)	Cocat (μmol)	MMAO (μmol)	agente de transporte (μmol)	Rendimiento (g)	Mn	Mw/Mn	hexilos ¹
A*	0,06	-	0,066	0,3	-	0,1363	300.502	3,32	-
B*	-	0,1	0,110	0,5	-	0,1581	36.957	1,22	2,5
C*	0,06	0,1	0,176	0,8	-	0,2038	45.526	5,30 ²	5,5
1	0,06	0,1	0,192	-	DEZ (8,0)	0,1974	28.715	1,19	4,8
2	0,06	0,1	0,192	-	DEZ (80,0)	0,1468	2.161	1,12	14,4
3	0,06	0,1	0,192	-	TEA (8,0)	0,208	22.675	1,71	4,6
4	0,06	0,1	0,192	-	TEA (80,0)	0,1879	3.338	1,54	9,4

¹ contenido de cadena C₆ o superior por 1.000 carbonos

² Distribución de pesos moleculares bimodal

Puede verse que los polímeros producidos según los Ejemplos 1-4 tienen una polidispersidad (Mw/Mn) relativamente estrecha, y un contenido de copolímero de bloques más grande (trímero, tetrámero, o más grande) que los polímeros preparados en ausencia del agente de transporte.

Se determinan datos caracterizantes adicionales para los polímeros de la Tabla 1 por referencia a las figuras. Más específicamente, los resultados de DSC y ATREF muestran lo siguiente:

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

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

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

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

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

La curva DSC para el comparativo B muestra un punto de fusión (T_m) de 129,8°C con un calor de fusión de 237,0 J/g. La curva CRYSTAF correspondiente muestra el pico más alto a 82,4°C con un área de pico de 83,7 por ciento.

Ambos de estos valores son consistentes con una resina que es de densidad alta. La diferencia entre la T_m DSC y la $T_{crystaf}$ es $47,4^{\circ}\text{C}$.

- 5 La curva DSC para el comparativo C muestra un punto de fusión (T_m) de $125,3^{\circ}\text{C}$ con un calor de fusión de $143,0 \text{ J/g}$. La curva CRYSTAF correspondiente muestra el pico más alto a $81,8^{\circ}\text{C}$ con un área de pico de $34,7$ por ciento, así como un pico cristalino más bajo a $52,4^{\circ}\text{C}$. La separación entre los dos picos es consistente con la presencia de un polímero de cristalinidad alta y uno de cristalinidad baja. La diferencia entre la T_m DSC y la $T_{crystaf}$ es $43,5^{\circ}\text{C}$.

Ejemplos 5-19, Comparativos D-F, polimerización en disolución continua, Catalizador A1/B2 + DEZ

- 10 Las polimerizaciones en disolución continua se llevan a cabo en un reactor de autoclave controlado por ordenador equipado con un agitador interno. Se suministra disolvente de alcanos mixtos purificados (Isopar™ E disponible en ExxonMobil Chemical Company), etileno a $1,22 \text{ kg/hora}$ ($2,70 \text{ lbs/hora}$), 1-octeno, e hidrógeno (donde se use) a un reactor de $3,8 \text{ l}$ equipado con una camisa para el control de la temperatura y un termopar interno. La alimentación de disolvente al reactor se mide mediante un controlador masa-flujo. Una bomba de diafragma de velocidad variable controla el caudal de disolvente y la presión al reactor. En la descarga de la bomba, se toma una corriente lateral para proporcionar flujos de lavado para las líneas de inyección del catalizador y el cocatalizador 1 y el agitador del reactor. Estos flujos se miden mediante medidores masa flujo Micro-Motion y se controlan mediante válvulas de control o mediante el ajuste manual de válvulas de aguja. El disolvente restante se combina con 1-octeno, etileno e hidrógeno (donde se use) y se alimenta al reactor. Se usa un controlador masa flujo para entregar hidrógeno al reactor según se necesite. La temperatura de la disolución disolvente/monómero se controla mediante el uso de un intercambiador de calor antes de entrar en el reactor. Esta corriente entra en el fondo del reactor. Las disoluciones del componente catalítico se miden usando bombas y medidores masa flujo y se combinan con el disolvente de lavado del catalizador y se introducen en el fondo del reactor. El reactor se hace funcionar lleno de líquido a $3,45 \text{ MPa}$ (500 psig) con agitación vigorosa. El producto se retira a través de líneas de salida en la parte superior del reactor. Todas las líneas de salida del reactor son traceadas por vapor y aisladas. La polimerización se detiene mediante la adición de una pequeña cantidad de agua en la línea de salida junto con cualesquiera estabilizantes u otros aditivos, y haciendo pasar la mezcla a través de un mezclador estático. La corriente del producto se calienta después haciéndola pasar a través de un intercambiador de calor antes de la desvolatilización. El polímero producto se recupera por extrusión usando un extrusor desvolatilizador y un granulador enfriado por agua. Los detalles y resultados del procedimiento están contenidos en la Tabla 2. Se proporcionan propiedades del polímero seleccionadas en la Tabla 3.
- 15
- 20
- 25

Tabla 2 Detalles del procedimiento para la preparación de polímeros ilustrativos

Ej.	C ₈ H ₁₆ kg/h	Disolv kg/h	H ₂ scm ¹	T °C	Cat A1 ² ppm	Flujo de Cat A1 kg/h	Cat B2 ³ ppm	Flujo de cat B2 kg/h	Conc de DEZ %	Flujo de DEZ kg/h	Conc. de cocat ppm	Flujo de cocat kg/h	[C ₂ H ₄]/ [DEZ] ⁴	Velocidad de Pol ⁵ kg/h	% de conv ⁶	% de sólidos	Ef. ⁷
D*	1,63	12,7	29,90	120	142,2	0,14	-	--	0,19	0,32	820	0,17	536	1,81	88,8	11,2	95,2
E*	"	9,5	5,00	"	--	--	109	0,10	0,19	"	1.743	0,40	485	1,47	89,9	11,3	126,8
F*	"	11,3	251,6	"	71,7	0,06	30,8	0,06	--	--	--	0,11	-	1,55	88,5	10,3	257,7
5	"	"	-	"	"	0,14	30,8	0,13	0,17	0,43	"	0,26	419	1,64	89,6	11,1	118,3
6	"	"	4,92	"	"	0,10	30,4	0,08	0,17	0,32	"	0,18	570	1,65	89,3	11,1	172,7
7	"	"	21,70	"	"	0,07	30,8	0,06	0,17	0,25	"	0,13	718	1,60	89,2	10,6	244,1
8	"	"	36,90	"	"	0,06	"	"	"	0,10	"	0,12	1.778	1,62	90,0	10,8	261,1
9	"	"	78,43	"	"	"	"	"	"	0,04	"	"	4.596	1,63	90,2	10,8	267,9
10	"	"	0,00	123	71,1	0,12	30,3	0,14	0,34	0,19	1.743	0,08	415	1,67	90,31	11,1	131,1
11	"	"	"	120	71,1	0,16	"	0,17	0,80	0,15	1.743	0,10	249	1,68	89,56	11,1	100,6
12	"	"	"	121	71,1	0,15	"	0,07	"	0,09	1.743	0,07	396	1,70	90,02	11,3	137,0
13	"	"	"	122	71,1	0,12	"	0,06	"	0,05	1.743	0,05	653	1,69	89,64	11,2	161,9
14	"	"	"	120	71,1	0,05	"	0,29	"	0,10	1.743	0,10	395	1,41	89,42	9,3	114,1
15	2,45	"	"	"	71,1	0,14	"	0,17	"	0,14	1.743	0,09	282	1,80	89,33	11,3	121,3
16	"	"	"	122	71,1	0,10	"	0,13	"	0,07	1.743	0,07	485	1,78	90,11	11,2	159,7
17	"	"	"	121	71,1	0,10	"	0,14	"	0,08	1.743	"	506	1,75	89,08	11,0	155,6
18	0,69	"	"	121	71,1	"	"	0,22	"	0,11	1.743	0,10	331	1,25	89,93	8,8	90,2
19	0,32	"	"	122	71,1	0,06	"	"	"	0,09	1.743	0,08	367	1,16	90,74	8,4	106,0

* Comparativo, no un ejemplo del polímero usado según la invención
¹ cm³/min estándar
² [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(2-isopropilfenil)(α-naftalen-2-dil(6-piridin-2-dil)metano)]hafnio dimetilo
³ bis-(1-(2-metilciclohexil)etil)(2-oxoil-3,5 -di(t-butil)fenil)imino)circonio dibencilo
⁴ relación molar en el reactor
⁵ velocidad de producción del polímero
⁶ tanto por ciento de conversión de etileno en el reactor
⁷ eficacia, kg polímero/g M, donde g M = g Hf + g Zr

Tabla 3 Propiedades de polímeros ilustrativos

Ej.	Densidad (g/cm ³)	I ₂	I ₁₀	I ₁₀ /I ₂	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Mw/Mn	Calor de fusión (J/g)	Tm (°C)	Tc (°C)	T _{CRYSTAF} (°C)	Tm-T _{CRYSTAF} (°C)	Área de pico CRYSTAF (tanto por ciento)
D*	0.8627	1,5	10,0	6,5	110.000	55.800	2,0	32	37	45	30	7	99
E*	0.9378	7,0	39,0	5,6	65.000	33.300	2,0	183	124	113	79	45	95
F*	0.8895	0,9	12,5	13,4	137.300	9.980	13,8	90	125	111	78	47	20
5	0.8786	1,5	9,8	6,7	104.600	53.200	2,0	55	120	101	48	72	60
6	0.8785	1,1	7,5	6,5	109.600	53.300	2,1	55	115	94	44	71	63
7	0.8825	1,0	7,2	7,1	118.500	53.100	2,2	69	121	103	49	72	29
8	0.8828	0,9	6,8	7,7	129.000	40.100	3,2	68	124	106	80	43	13
9	0.8836	1,1	9,7	9,1	129.600	28.700	4,5	74	125	109	81	44	16
10	0.8784	1,2	7,5	6,5	113.100	58.200	1,9	54	116	92	41	75	52
11	0.8818	9,1	59,2	6,5	66.200	36.500	1,8	63	114	93	40	74	25
12	0.8700	2,1	13,2	6,4	101.500	55.100	1,8	40	113	80	30	83	91
13	0.8718	0,7	4,4	6,5	132.100	63.600	2,1	42	114	80	30	81	8
14	0.9116	2,6	15,6	6,0	81.900	43.600	1,9	123	121	106	73	48	92
15	0.8719	6,0	41,6	6,9	79.900	40.100	2,0	33	114	91	32	82	10
16	0.8758	0,5	3,4	7,1	148.500	74.900	2,0	43	117	96	48	69	65
17	0.8757	1,7	11,3	6,8	107.500	54.000	2,0	43	116	96	43	73	57
18	0.9192	4,1	24,9	6,1	72.000	37.900	1,9	136	120	106	70	50	94
19	0.9344	3,4	20,3	6,0	76.800	39.400	1,9	169	125	112	80	45	88

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

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

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

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

Ensayo de propiedades físicas

- 10 Se evalúan muestras de polímero en cuanto a propiedades físicas tales como propiedades de resistencia a alta temperatura, evidenciadas por un ensayo de temperatura TMA, resistencia al bloqueo de los gránulos, recuperación a alta temperatura, endurecimiento por compresión a alta temperatura y relación de módulo de almacenamiento, $G'(25^\circ\text{C})/G'(100^\circ\text{C})$. Se incluyen en los ensayos varios polímeros disponibles en el mercado: El Comparativo G* es un copolímero de etileno/1-octeno sustancialmente lineal (AFFINITY®, disponible en The Dow Chemical Company), el Comparativo H* es un copolímero de etileno/1-octeno sustancialmente lineal, elastomérico (AFFINITY®EG8100, disponible en The Dow Chemical Company), el Comparativo I* es un copolímero de etileno/1-octeno sustancialmente lineal (AFFINITY®PL1840, disponible en The Dow Chemical Company), el Comparativo J* es un copolímero de tribloques de estireno/butadieno/estireno hidrogenado (KRATON™ G1652, disponible en KRATON Polymers), el Comparativo K* es un vulcanizado termoplástico (TPV, una mezcla de poliolefinas que contiene dispersado en la misma un elastómero reticulado). Los resultados se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4 Propiedades mecánicas a alta temperatura

Ej.	TMA - 1 mm de penetración (°C)	Resistencia al bloqueo de los gránulos lb/ft ² (kPa)	$G'(25^\circ\text{C})/G'(100^\circ\text{C})$	Recuperación de la deformación a 300% (80°C) (tanto por ciento)	Endurecimiento por compresión (70°C) (tanto por ciento)
D*	51	-	9	Falló	-
E*	130	-	18	-	-
F*	70	141 (6,8)	9	Falló	100
5	104	0 (0)	6	81	49
6	110	-	5	-	52
7	113	-	4	84	43
8	111	-	4	Falló	41
9	97	-	4	-	66
10	108	-	5	81	55
11	100	-	8	-	68
12	88	-	8	-	79
13	95	-	6	84	71
14	125	-	7	-	-
15	96	-	5	-	58
16	113	-	4	-	42

Ej.	TMA - 1 mm de penetración (°C)	Resistencia al bloqueo de los gránulos lb/ft ² (kPa)	G'(25°C)/G'(100°C)	Recuperación de la deformación a 300% (80°C) (tanto por ciento)	Endurecimiento por compresión (70°C) (tanto por ciento)
17	108	0 (0)	4	82	47
18	125	-	10	-	-
19	133	-	9	-	-
G*	75	463 (22.2)	89	Falló	100
H*	70	213 (10,2)	29	Falló	100
I*	111	-	11	-	-
J*	107	-	5	Falló	100
K*	152	-	3	-	40

En la Tabla 4, el Comparativo F* (que es una mezcla física de los dos polímeros que resultan de polimerizaciones simultáneas usando el catalizador A1 y B1) tiene una temperatura a 1 mm de penetración de aproximadamente 70°C, mientras que los Ejemplos 5-9 tienen una temperatura a 1 mm de penetración de 100°C o mayor. Además, los ejemplos 10-19 tienen todos una temperatura a 1 mm de penetración mayor que 85°C, teniendo la mayoría una temperatura TMA a 1 mm de penetración mayor que 90°C o incluso mayor que 100°C. Esto muestra que los nuevos polímeros tienen una mejor estabilidad dimensional a temperaturas más altas en comparación con una mezcla física. El Comparativo J (un SEBS comercial) tiene una buena temperatura TMA a 1 mm de aproximadamente 107°C, pero tiene un endurecimiento por compresión muy deficiente (alta temperatura 70°C) de aproximadamente 100 por ciento, y también falló en recuperarse (la muestra se rompió) durante una recuperación de la deformación a 300 por ciento a alta temperatura (80°C). Por tanto los polímeros ilustrados tienen una combinación única de propiedades no disponibles incluso en algunos elastómeros termoplásticos de alto rendimiento disponibles en el mercado.

De manera similar, la Tabla 4 muestra una relación de módulo de almacenamiento baja (buena), G'(25°C)/G'(100°C), para los polímeros de la invención de 6 o menos, mientras que una mezcla física (Comparativo F*) tiene una relación de módulo de almacenamiento de 9 y un copolímero de etileno/octeno aleatorio (Comparativo G*) de densidad similar tiene una relación de módulo de almacenamiento un orden de magnitud mayor (89). Es deseable que la relación de módulo de almacenamiento de un polímero esté tan cerca de 1 como sea posible. Tales polímeros no serán afectados relativamente por la temperatura, y los artículos fabricados preparados a partir de tales polímeros pueden emplearse de manera útil sobre un amplio intervalo de temperaturas. Este rasgo de relación de módulo de almacenamiento baja e independencia de la temperatura es particularmente útil en aplicaciones de elastómeros tales como en formulaciones de adhesivos sensibles a la presión.

Los datos en la Tabla 4 demuestran también que los polímeros usados de acuerdo con la presente invención poseen resistencia al bloqueo de los gránulos. En particular, el Ejemplo 5 tiene una resistencia al bloqueo de los gránulos de 0 MPa, lo que significa que es de libre fluidez bajo las condiciones ensayadas, en comparación con los Comparativos F* y G*, que muestran un bloqueo considerable. La resistencia al bloqueo es importante, dado que el transporte a granel de polímeros que tienen resistencias al bloqueo grandes puede dar como resultado una aglomeración o apelmazamiento en el almacenamiento o el transporte, dando como resultado propiedades de manipulación deficientes.

El endurecimiento por compresión a alta temperatura (70°C) para los polímeros usados de acuerdo con la presente invención es generalmente bueno, lo que significa que es generalmente menor que aproximadamente 80 por ciento, preferiblemente menor que aproximadamente 70 por ciento y especialmente menor que aproximadamente 60 por ciento. En contraste, los Comparativos F*, G*, H* y J* tienen todos un endurecimiento por compresión a 70°C de 100 por ciento (el valor máximo posible, que indica que no hay recuperación). Se necesita especialmente un buen endurecimiento por compresión a alta temperatura (valores numéricos bajos) para aplicaciones tales como juntas, perfiles de ventanas, juntas tóricas y similares.

Tabla 5 Propiedades mecánicas a temperatura ambiente

	Módulo a la flexión (MPa)	Módulo a la tracción (MPa)	Resistencia a la tracción (MPa) ¹	Alargamiento a la rotura ¹ (%)	Resistencia a la tracción (MPa)	Alargamiento a la rotura (%)	Abrasión: Pérdida de volumen (mm ³)	Resistencia al desgarro con muesca por tracción (mJ)	Recuperación a 100 % de deformación 21°C (tanto por ciento)	Recuperación a 300 % de deformación 21°C (tanto por ciento)	Esfuerzo retractivo a 150% de deformación (kPa)	Endurecimiento por compresión 21°C (tanto por ciento)	Relajación del esfuerzo a 50% de deformación ²
Ej.													
D*	12	5	-	-	10	1.074	-	-	91	83	760	-	-
E*	895	589	-	-	31	1.029	-	-	-	-	-	-	-
F*	57	46	-	-	12	824	93	339	78	65	400	42	-
5	30	24	14	951	16	1.116	48	-	87	74	790	14	33
6	33	29	-	-	14	938	-	-	-	75	861	13	-
7	44	37	15	846	14	854	39	-	82	73	810	20	-
8	41	35	13	785	14	810	45	461	82	74	760	22	-
9	43	38	-	-	12	823	-	-	-	-	-	25	-
10	23	23	-	-	14	902	-	-	86	75	860	12	-
11	30	26	-	-	16	1.090	-	976	89	66	510	14	30
12	20	17	12	961	13	931	-	1.247	91	75	700	17	-
13	16	14	-	-	13	814	-	691	91	-	-	21	-
14	212	160	-	-	29	857	-	-	-	-	-	-	-
15	18	14	12	1127	10	1.573	-	2.074	89	83	770	14	-
16	23	20	-	-	12	968	-	-	88	83	1040	13	-
17	20	18	-	-	13	1252	-	1.274	13	83	920	4	-
18	323	239	-	-	30	808	-	-	-	-	-	-	-
19	706	483	-	-	36	871	-	-	-	-	-	-	-
G*	15	15	-	-	17	1.000	-	746	86	53	110	27	50
H*	16	15	-	-	15	829	-	569	87	60	380	23	-
I*	210	147	-	-	29	697	-	-	-	-	-	-	-
J*	-	-	-	-	32	609	-	-	93	96	1900	25	-
K*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-

¹ Ensayado a 51 cm/minuto² medido a 38°C durante 12 horas

La Tabla 5 muestra los resultados para propiedades mecánicas para los polímeros usados de acuerdo con la presente invención, así como para diversos polímeros de comparación a temperaturas ambientales. Puede verse que los polímeros de la invención tienen una resistencia a la abrasión muy buena cuando se ensayan según ISO 4649, mostrando generalmente una pérdida de volumen menor que 90 mm³, preferiblemente menor que 80 mm³, y especialmente menor que 50 mm³. En este ensayo, los números más altos indican una pérdida de volumen más alta, y por consiguiente una resistencia a la abrasión más baja.

La resistencia al desgarro, medida mediante la resistencia al desgarro con muesca a la tracción, de los polímeros de la invención es generalmente 1.000 mJ o más, como se muestra en la Tabla 5. La resistencia al desgarro para los polímeros de la invención puede ser tan alta como 3.000 mJ, o incluso tan alta como 5.000 mJ. Los polímeros comparativos tienen generalmente resistencias al desgarro no más altas que 750 mJ.

La Tabla 5 muestra también que los polímeros usados de acuerdo con la presente invención tienen un mejor esfuerzo retractor a 150 por ciento de deformación (demostrado por valores de esfuerzo retractor más altos) que algunas de las muestras comparativas. Los Ejemplos Comparativos F*, G* y H* tienen un valor de esfuerzo retractor a 150 por ciento de deformación de 400 kPa o menos, mientras que los polímeros de la invención tienen valores de esfuerzo retractor a 150 por ciento de deformación de 500 kPa (Ej. 11) hasta tan altos como aproximadamente 1.100 kPa (Ej. 17). Los polímeros que tienen valores más altos de esfuerzo retractor a 150 por ciento serían muy útiles para aplicaciones elásticas, tales como fibras y telas elásticas, especialmente telas no tejidas. Otras aplicaciones incluyen aplicaciones para pañales, higiene y cinturillas para prendas médicas, tales como lengüetas y bandas elásticas.

La Tabla 5 muestra también que la relajación del esfuerzo (a 50 por ciento de deformación) es mejorada también (es menor) para los polímeros de la invención en comparación con, por ejemplo, el Comparativo G*. Una relajación del esfuerzo más baja significa que el polímero retiene su fuerza mejor en aplicaciones tales como pañales y otras prendas donde se desea una retención de las propiedades elásticas durante periodos de tiempo largos a las temperaturas corporales.

Ensayo óptico

Tabla 6 Propiedades ópticas de polímeros

Ej.	Turbidez interna (tanto por ciento)	Transparencia (tanto por ciento)	Brillo a 45° (tanto por ciento)
F*	84	22	49
G*	5	73	56
5	13	72	60
6	33	69	53
7	28	57	59
8	20	65	62
9	61	38	49
10	15	73	67
11	13	69	67
12	8	75	72
13	7	74	69
14	59	15	62
15	11	74	66
16	39	70	65

Ej.	Turbidez interna (tanto por ciento)	Transparencia (tanto por ciento)	Brillo a 45° (tanto por ciento)
17	29	73	66
18	61	22	60
19	74	11	52
G*	5	73	56
H*	12	76	59
I*	20	75	59

Las propiedades ópticas reportadas en la Tabla 6 se basan en películas moldeadas por compresión que carecen sustancialmente de orientación. Las propiedades ópticas de los polímeros pueden variarse sobre amplios intervalos, debido a la variación en el tamaño de las cristalitas, que resulta de la variación en la cantidad de agente de transporte de cadenas empleado en la polimerización.

Extracciones de copolímeros multibloques

Se realizan estudios de extracción de los polímeros de los ejemplos 5, 7 y el Comparativo E*. En los experimentos, la muestra de polímero se pesa en un dedal de extracción de vidrio fritado y se ajusta en un extractor de tipo Kumagawa. El extractor con la muestra se purga con nitrógeno, y se carga un matraz de fondo redondo de 500 ml con 350 ml de éter dietílico. Después se ajusta el matraz al extractor. Se calienta el éter mientras se agita. El tiempo se apunta cuando el éter empieza a condensarse en el dedal, y se deja avanzar la extracción en atmósfera de nitrógeno durante 24 horas. En este momento, se detiene el calentamiento y se deja enfriar la disolución. Cualquier éter que quede en el extractor se devuelve al matraz. El éter en el matraz se evapora a vacío a temperatura ambiente, y los sólidos resultantes se purgan en seco con nitrógeno. Cualquier residuo se transfiere a una botella pesada usando lavados sucesivos de hexano. Los lavados de hexano combinados se evaporan después con otra purga de nitrógeno, y el residuo se seca a vacío durante una noche a 40°C. Cualquier éter que quede en el extractor se purga en seco con nitrógeno.

Después, se conecta al extractor un segundo matraz de fondo redondo limpio cargado con 350 ml de hexano. El hexano se calienta a reflujo con agitación, y se mantiene a reflujo durante 24 horas después de que se advierta que el hexano se está condensando en el dedal. Después se detiene el calentamiento y se deja enfriar el matraz. Cualquier hexano que quede en el extractor se transfiere de vuelta al matraz. El hexano se retira por evaporación a vacío a temperatura ambiente, y cualquier residuo que quede en el matraz se transfiere a una botella pesada usando lavados con hexano sucesivos. El hexano en el matraz se evapora mediante una purga de nitrógeno, y el residuo se seca a vacío durante una noche a 40°C.

La muestra de polímero que queda en el dedal después de las extracciones se transfiere del dedal a una botella pesada, y se seca a vacío durante una noche a 40°C. Los resultados están contenidos en la Tabla 7.

Tabla 7

Muestra	peso (g)	soluble en éter (g)	soluble en éter (tanto por ciento)	tanto por ciento en moles de C_8^{13}	soluble en hexano (g)	soluble en hexano (tanto por ciento)	tanto por ciento en moles de C_8^{13}	tanto por ciento en moles de C_8 en el residuo ¹
Comp. F*	1,097	0,063	5,69	12,2	0,245	22,35	13,6	6,5
Ej. 5	1,006	0,041	4,08	-	0,040	3,98	14,2	11,6
Ej. 7	1,092	0,017	1,59	13,3	0,012	1,10	11,7	9,9
¹ : Determinado por ^{13}C NMR								

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

Para los Ejemplos 19A-I

5 Las polimerizaciones en disolución continuas se llevan a cabo en un reactor bien mezclado controlado por ordenador. Se combina disolvente de alcanos mixtos purificados (Isopar™ E disponible en Exxon Mobil, Inc.), etileno, 1-octeno e hidrógeno (donde se use) y se alimentan a un reactor de 102 l (27 galones). Las alimentaciones al reactor se miden mediante controladores masa-flujo. La temperatura de la corriente de alimentación se controla mediante el uso de un intercambiador de calor enfriado por glicol antes de entrar en el reactor. Las disoluciones del componente catalítico se miden usando bombas y medidores de masa flujo. El reactor se hace funcionar lleno de líquido a aproximadamente 3,8 MPa (550 psig) de presión. Tras salir del reactor, se inyectan agua y aditivos en la disolución del polímero. El agua hidroliza los catalizadores, y termina las reacciones de polimerización. Después la disolución post-reactor se calienta en preparación para una desvolatilización de dos etapas. El disolvente y los monómeros no reaccionados se retiran durante el procedimiento de desvolatilización. El fundido del polímero se bombea a una boquilla para el corte de gránulos bajo el agua.

Para el Ejemplo 19J

15 Las polimerizaciones en disolución continuas se llevan a cabo en un reactor autoclave controlado por ordenador equipado con un agitador interno. Se suministra disolvente de alcanos mixtos purificados (Isopar™ E disponible en ExxonMobil Chemical Company), etileno a 1,22 kg/hora (2,70 lbs/hora), 1-octeno e hidrógeno (donde se use) a un reactor de 3,8 l equipado con una camisa para el control de la temperatura y un termopar interno. La alimentación de disolvente al reactor se mide mediante un controlador masa-flujo. Una bomba de diafragma de velocidad variable controla el caudal de disolvente y la presión al reactor. En la descarga de la bomba, se toma una corriente lateral para proporcionar flujos de lavado para las líneas de inyección del catalizador y el cocatalizador y el agitador del reactor. Estos flujos se miden mediante medidores masa flujo Micro-Motion y se controlan mediante válvulas de control o mediante el ajuste manual de válvulas de aguja. El disolvente restante se combina con 1-octeno, etileno e hidrógeno (donde se use) y se alimenta al reactor. Se usa un controlador masa flujo para entregar hidrógeno al reactor según se necesite. La temperatura de la disolución disolvente/monómero se controla mediante el uso de un intercambiador de calor antes de entrar en el reactor. Esta corriente entra en el fondo del reactor. Las disoluciones del componente catalítico se miden usando bombas y medidores masa flujo y se combinan con el disolvente de lavado del catalizador y se introducen en el fondo del reactor. El reactor se hace funcionar lleno de líquido a 3,45 MPa (500 psig) con agitación vigorosa. El producto se retira a través de líneas de salida en la parte superior del reactor. Todas las líneas de salida del reactor son traceados por vapor y aislados. La polimerización se detiene mediante la adición de una pequeña cantidad de agua en la línea de salida junto con cualesquiera estabilizantes u otros aditivos y haciendo pasar la mezcla a través de un mezclador estático. La corriente del producto se calienta después haciéndola pasar a través de un intercambiador de calor antes de la desvolatilización. El polímero producto se recupera por extrusión usando un extrusor desvolatilizador y un granulador enfriado por agua.

35 Los detalles y resultados del procedimiento están contenidos en la Tabla 8. Se proporcionan propiedades del polímero seleccionadas en las Tablas 9A-C.

En la Tabla 9B, los ejemplos de la invención 19F y 19G muestran un endurecimiento inmediato de alrededor de 65-70% de deformación después de 500% de alargamiento.

Tabla 8 Condiciones de polimerización

Ej.	C ₂ H ₄ lb/h	C ₈ H ₁₆ lb/h	Disolv. lb/h	H ₂ sccm ¹	T °C	Conc. cat A1 ² ppm	Flujo cat A1 lb/h ⁸	Conc. cat B2 ³ ppm	Flujo cat B2 lb/h ⁸	Conc. DEZ % en peso	Flujo DEZ lb/h ⁸	Conc. cocat 1 ppm	Flujo cocat 1 lb/h ⁸	Conc. cocat 2 ppm	Flujo cocat 2 lb/h ⁸	Zn ⁴ en polímero ppm	Veloc. poli lh/h ⁸	Conv ⁶ % en peso	% en peso de polímero	Ef. ⁷
19A	55,29	32,03	323,03	101	120	600	0,25	200	0,42	3,0	0,70	4.500	0,65	525	0,33	248	83,94	88,0	17,28	297
19B	53,95	28,96	325,3	577	120	600	0,25	200	0,55	3,0	0,24	4.500	0,63	525	0,11	90	80,72	88,1	17,2	295
19C	55,53	30,97	324,37	550	120	600	0,216	200	0,609	3,0	0,69	4.500	0,61	525	0,33	246	84,13	88,9	17,16	296
19D	54,83	30,58	326,33	60	120	600	0,22	200	0,63	3,0	1,39	4.500	0,66	525	0,66	491	82,56	88,1	17,07	280
19E	54,95	31,73	326,75	251	120	600	0,21	200	0,61	3,0	1,04	4.500	0,64	525	0,49	368	84,11	88,4	17,43	288
19F	50,43	34,80	330,33	124	120	600	0,20	200	0,60	3,0	0,74	4.500	0,52	525	0,35	257	85,31	87,5	17,09	319
19G	50,25	33,08	325,61	188	120	600	0,19	200	0,59	3,0	0,54	4.500	0,51	525	0,16	194	83,72	87,5	17,34	333
19H	50,15	34,87	318,17	58	120	600	0,21	200	0,66	3,0	0,70	4.500	0,52	525	0,70	259	83,21	88,0	17,46	312
19I	55,02	34,02	323,59	53	120	600	0,44	200	0,74	3,0	1,72	4.500	0,70	525	1,65	600	86,63	88,0	17,6	275
19J	7,46	9,04	50,6	47	120	150	0,22	76,7	0,36	0,5	0,19	-	-	-	-	-	-	-	-	-

¹ cm³ estándar/min

² [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(2-isopropilfenil)(α-naftalen-2-dilil(6-piridin-2-dilil)metano)]hafnio dimetilo

³ 1,2-bis-(3,5-di-t-butilfenil)(1-(N-(2-metilciclohexil)-imino)metil)(2-oxoil)circonio dibencilo

⁴ ppm en el producto final calculado por balance de masas

⁵ velocidad de producción del polímero

⁶ tanto por ciento en peso de conversión de etileno en el reactor

⁷ eficacia, kg polímero/g M, donde g M = g Hf + g Z

⁸ 1 lh/h = 0,45 kg/h

Tabla 9A Propiedades físicas de polímeros

Ej.	Densidad (g/cc)	12	I10	I10/I2	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Mw/Mn	Calor de fusión (J/g)	Tm (°C)	Tc (°C)	TCRYSTAF (°C)	Tm-TCRYSTAF (°C)	Área de pico CRYSTAF (% en peso)
19A	0,8781	0,9	6,4	6,9	123.700	61.000	2,0	56	119	97	46	73	40
19B	0,8749	0,9	7,3	7,8	133.000	44.300	3,0	52	122	100	30	92	76
19C	0,8753	5,6	38,5	6,9	81.700	37.300	2,2	46	122	100	30	92	8
19D	0,8770	4,7	31,5	6,7	80.700	39.700	2,0	52	119	97	48	72	5
19E	0,8750	4,9	33,5	6,8	81.800	41.700	2,0	49	121	97	36	84	12
19F	0,8652	1,1	7,5	6,8	124.900	60.700	2,1	27	119	88	30	89	89
19G	0,8649	0,9	6,4	7,1	135.000	64.800	2,1	26	120	92	30	90	90
19H	0,8654	1,0	7,0	7,1	131.600	66.900	2,0	26	118	88	-	-	-
19I	0,8774	11,2	75,2	6,7	66.400	33.700	2,0	49	119	99	40	79	13
19J	0,8995	5,6	39,4	7,0	75.500	29.900	2,5	101	122	106	-	-	-

Tabla 9B Propiedades físicas de polímeros de película moldeada por compresión

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

Tabla 9C Índice de bloque medio para polímeros ilustrativos¹

Ejemplo	Zn/C ₂ ²	IB medio
Polímero F	0	0
Polímero 8	0,56	0,59
Polímero 19a	2,20	0,62
Polímero 5	2,4	0,52
Polímero 19b	0,56	0,54
Polímero 19h	3,15	0,59

1. Se describe información adicional con respecto al cálculo de los índices de bloque para diversos polímeros en la solicitud de patente de EE.UU. 2006/0199930 "Ethylene/α-Olefin Block Interpolymers", presentada el 15 de marzo de 2006, a nombre de Colin L.P. Shan, Lonnie Hazlitt, et. al. y cedida a Dow Global Technologies Inc.

2. $Zn/C_2 * 1.000 = (\text{flujo de alimentación de Zn} * \text{concentración de Zn} / 1.000.000 / \text{Mw de Zn}) / \text{Flujo de alimentación de etileno total} * (\text{velocidad de conversión de etileno 1-fraccional}) / \text{Mw de etileno} * 1.000$. Por favor nótese que "Zn" en "Zn/C₂*1.000" se refiere a la cantidad de cinc en el dietilcinc ("DEZ") usado en el procedimiento de polimerización, y "C₂" se refiere a la cantidad de etileno usada en el procedimiento de polimerización.

5

Componente(s) de interpolímeros multibloques de etileno/α-olefina particularmente útiles para composiciones que tienen pegajosidad en caliente mejorada

Se ha descubierto que algunos interpolímeros multibloques de etileno/α-olefina son particularmente beneficiosos en composiciones adecuadas para película. Por ejemplo, son interpolímeros multibloques de etileno/α-olefina especialmente útiles aquellos con una densidad (medida de acuerdo con ASTM D-792) de 0,89 g/cm³ (g/cc) a 0,94 g/cm³ (g/cc), preferiblemente de 0,887 g/cm³ (g/cc) a 0,928 g/cm³ (g/cc), e incluso más preferiblemente de 0,900 g/cm³ (g/cc) a 0,925 g/cm³ (g/cc). Los interpolímeros de estas densidades pueden usarse en solitario o mezclados con otros polímeros para preparar composiciones que tienen propiedades de pegajosidad en caliente mejoradas.

De manera similar, el peso molecular de los interpolímeros multibloques de etileno/α-olefina mencionados anteriormente debe considerarse habitualmente cuando se selecciona dicho interpolímero para una aplicación de película dada. El peso molecular de los interpolímeros se indica convenientemente usando una medida del índice de fusión según ASTM D-1238, Condición 190°C/2,16 kg (conocida anteriormente como "Condición E" y conocido también como I₂). El índice de fusión es inversamente proporcional al peso molecular del polímero. Por tanto, cuanto más alto es el peso molecular, más bajo es el índice de fusión, aunque la relación no es lineal. El índice de fusión para los interpolímeros anteriores que pueden ser especialmente útiles para composiciones de película es generalmente de 0,5 g/10 min a 3 g/10 min. Los interpolímeros de estos índices de fusión pueden usarse en solitario

o mezclados con otros polímeros para preparar composiciones adecuadas para película con propiedades beneficiosas.

Composiciones que comprenden el (los) componente(s) de interpolímeros multibloques de etileno/ α -olefina que tienen alta pegajosidad en caliente

- 5 La composición específica elegida para una película dada dependerá a menudo del tipo de película, el número de capas, su aplicación deseada y sus propiedades deseadas. Además de pegajosidad en caliente tales propiedades pueden incluir, por ejemplo, características de procesamiento, resistencia o adhesión. Usando una composición apropiada que comprenda uno o más de los interpolímeros multibloques de etileno/ α -olefina descritos anteriormente, puede obtenerse un rendimiento potenciado o combinaciones mejoradas de propiedades deseadas de una película.
 - 10 En una realización preferida puede usarse una composición que comprenda un único interpolímero multibloques de etileno/ α -olefina descrito anteriormente. Alternativamente, puede usarse una composición que comprenda dos o más de los interpolímeros multibloques de etileno/ α -olefina descritos anteriormente (teniendo cada uno una o más propiedades diferentes). Aún otra alternativa implica usar una composición que comprenda dos o más de los interpolímeros multibloques de etileno/ α -olefina descritos anteriormente mezclada con uno o más de otros polímeros
 - 15 tales como interpolímeros u homopolímeros de etileno sustancialmente lineales (SLEP), polietileno de baja densidad de alta presión (LDPE), copolímero de etileno/acetato de vinilo (EVA), copolímeros de etileno/ácido carboxílico e ionómeros de los mismos, polibutileno (PB), y polímeros de α -olefina tales como polietileno de alta densidad, polietileno de densidad media, polipropileno, interpolímeros de etileno/propileno, polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y polietileno de densidad ultrabaja, así como polímeros modificados por injerto, y combinaciones de los
 - 20 mismos, que incluyen combinaciones de densidad, MWD y comonómeros tales como las descritas, por ejemplo, por Smith en la patente de EE.UU. N° 5.032.463. Para películas multicapas puede ser preferible en algunas circunstancias que las capas de película externas (denominadas alternativamente en la técnica "capas de piel" o "capas superficiales") y/o las capas sellantes comprendan interpolímero multibloques de etileno/ α -olefina, interpolímero y/o homopolímero de etileno sustancialmente lineal, o una mezcla de los mismos.
 - 25 Aunque depende a menudo de las propiedades deseadas, las composiciones preferibles para películas comprenden a menudo al menos 20, más preferiblemente al menos 30, aún más preferiblemente al menos 50 por ciento en peso de interpolímero multibloques de etileno/ α -olefina, en base al peso total de la composición. A menudo es deseable incluir polímeros adicionales o mezclas de polímeros preparadas con un catalizador Ziegler, un catalizador de geometría restringida, o una combinación de los mismos. Los polímeros adicionales particularmente útiles incluyen,
 - 30 por ejemplo, SLEP, LLDPE, LDPE, polipropileno y mezclas de los mismos tales como se describe en, por ejemplo, las patentes de EE.UU. Nos. 5.844.045; 5.847.053; 6.111.023 y 6.262.174. Tales polímeros se venden en el mercado, por ejemplo, por The Dow Chemical Company y Exxon, bajo los nombres AFFINITY®, Elite™, Dowlex™ y Exact™. Las composiciones de la presente invención también son compatibles y especialmente adecuadas para mezclas con HDPE, que se usa a menudo como capa de barrera de película. Además, mezclas que comprenden
 - 35 polipropileno y LDPE pueden conseguir propiedades de pegajosidad en caliente incluso mejores en algunas situaciones, como se describe en la patente de EE.UU. N° 6.262.174. Para situaciones en las que se desean bolsas de apertura fácil, puede ser deseable emplear una capa de película sellable por calor que comprenda un interpolímero multibloques de etileno/ α -olefina y polibutileno u otro polímero de butileno que sea compatible con el interpolímero multibloques de etileno/ α -olefina.
 - 40 Las composiciones anteriores pueden formarse por cualquier método conveniente, incluyendo los descritos en la patente de EE.UU. N° 6.262.174. Por ejemplo, las mezclas pueden prepararse mezclando o amasando los componentes respectivos a una temperatura alrededor o por encima de la temperatura del punto de fusión de uno o más de los componentes. Para la mayoría de las composiciones de interpolímeros multibloques de etileno/ α -olefina, esta temperatura puede estar por encima de 130°C, lo más generalmente por encima de 145°C, y lo más
 - 45 preferiblemente por encima de 150°C. Puede emplearse un equipo de mezcla o amasado de polímeros típico que sea capaz de alcanzar las temperaturas deseadas y plastificar en fusión la mezcla. Estos incluyen molinos, amasadores, extrusores (tanto de husillo único como de doble husillo), mezcladores Banbury, calandrades y similares. La secuencia de mezcla y el método pueden depender de la composición final. También puede emplearse una combinación de mezcladores discontinuos Banbury y mezcladores continuos, tales como un mezclador Banbury
 - 50 seguido de un mezclador de molino seguido de un extrusor.
- Otro método para formar las composiciones anteriores comprende una polimerización in-situ como se describe en la patente de EE.UU. N° 5.844.045. La patente de EE.UU. N° 5.844.045 describe, entre otros, interpolimerizaciones de etileno y alfa-olefinas C₃-C₂₀ usando al menos un catalizador homogéneo en al menos un reactor y al menos un catalizador heterogéneo en al menos un otro reactor. Los reactores múltiples pueden ser operados en serie o en
- 55 paralelo o cualquier combinación de los mismos, empleándose al menos un reactor para preparar un interpolímero multibloques de etileno/ α -olefina descrito anteriormente. De esta manera, pueden prepararse mezclas en procedimientos en disolución que comprenden catalizadores de geometría restringida, catalizadores de Ziegler y combinaciones de los mismos. Tales mezclas comprenden, por ejemplo, uno o más interpolímeros multibloques de etileno/ α -olefina (como los descritos anteriormente y en el documento PCT/US2005/008917, presentado el 17 de
 - 60 marzo de 2004), uno o más polímeros de distribución de pesos moleculares amplia (p.ej. polímeros de etileno heterogéneamente ramificados descritos en, por ejemplo, la patente de EE.UU. N° 5.847.053), y/o uno o más

polímeros de distribución de pesos moleculares estrecha (p.ej., polímeros homogéneos como los descritos en la patente de EE.UU. N° 3.645.992 (Elston) o la patente de EE.UU. N° 5.272.236).

La polimerización in situ usando reactores de polimerización en disolución en serie puede ser particularmente preferible cuando se preparan mezclas que comprenden al menos un polímero de alto peso molecular de distribución de pesos moleculares estrecha y al menos un polímero de distribución de pesos moleculares amplia y al menos un polímero de distribución de pesos moleculares amplia preparado con un catalizador Ziegler. Esto es porque requiere a menudo disolvente sustancial para preparar un polímero de alto peso molecular, mientras que el uso de catalizadores Ziegler requiere a menudo temperaturas más altas que los catalizadores homogéneos. Por tanto, el uso de temperaturas más altas con el catalizador Ziegler en un reactor posterior facilitará la evaporación del exceso de disolvente. Además, otra ventaja de usar reactores de disolución en serie para preparar los productos de la invención es que puede prepararse un producto de peso molecular extremadamente alto (p.ej., I_2 de 0,05 g/10 minutos o menos) e incorporarse en el producto acabado, si bien ese producto de peso molecular extremadamente alto a menudo no podría aislarse físicamente sin un ensuciamiento catastrófico del reactor. Por tanto, para las mezclas que incorporan un componente de peso molecular muy alto, a menudo una mezcla discreta o física ni siquiera es posible, dado que el primer componente no podría aislarse.

Los expertos en la técnica pueden usar otras directrices generales para seleccionar una composición para una película con propiedades deseadas. Por ejemplo, se ha encontrado que los interpolímeros multibloques de etileno/ α -olefina preparados con cantidades mayores de agentes de transporte de cadenas tienden a exhibir temperaturas de iniciación más bajas y ventanas de pegajosidad en caliente más amplias.

Dependiendo de la cantidad y tipo de agente de transporte de cadenas empleado para preparar el interpolímero multibloques de etileno/ α -olefina, las composiciones de la presente invención pueden comprender además el residuo del agente o agentes de transporte de cadenas que se emplearon. Por residuo se quiere decir una cantidad analíticamente detectable del agente de transporte de cadenas original o bien un derivado del mismo, p.ej., compuestos de cinc o aluminio.

Aditivos útiles

También pueden incluirse en las composiciones aditivos tales como antioxidantes (p.ej., fenólicos impedidos (tales como Irganox.RTM. 1010 o Irganox.RTM. 1076), fosfitos (p.ej., Irgafos.RTM. 168, todos ellos marcas registradas de Ciba Geigy), auxiliares de procesamiento, aditivos de adherencia (p.ej., PIB), PEPQ™ (una marca registrada de Sandoz Chemical, cuyo ingrediente principal se cree que es un bifosfonito), deslizantes, pigmentos, colorantes, cargas y similares, hasta el punto en que no interfieran con las propiedades deseadas. La película fabricada también puede contener aditivos para potenciar sus características de antibloqueo y coeficiente de fricción, que incluyen, pero no se limitan a, dióxido de silicio no tratado y tratado, talco, carbonato de calcio y arcilla, así como amidas de ácidos grasos primarias y secundarias, revestimientos de silicona, etc. También pueden añadirse otros aditivos para potenciar las características antiempañamiento de las películas, como se describe, por ejemplo, en la patente de EE.UU. N° 4.486.552 (Niemann). También pueden añadirse aún otros aditivos, tales como compuestos de amonio cuaternario, en solitario o en combinación con EAA u otros polímeros funcionales, para potenciar las características antiestáticas de las películas y permitir el envasado de bienes electrónicamente sensibles.

Películas sellables por calor preparadas con composiciones de la presente invención

Las películas preparadas a partir de las composiciones de la presente invención tienen ventajosamente propiedades deseables tales como buena resistencia del sello, temperaturas de iniciación bajas, pegajosidad en caliente última alta, y ventanas de procesamiento amplias. Por ejemplo, las películas sopladas monocapa de 0,05 mm (2 mil) preparadas con las composiciones de la presente invención tienen a menudo una pegajosidad en caliente alta, p.ej., una pegajosidad en caliente última por encima de aproximadamente 0,4 (1), preferiblemente por encima de aproximadamente 0,8 (2), más preferiblemente por encima de aproximadamente 1,2 (3), incluso más preferiblemente por encima de aproximadamente 1,6 N/cm (4 N/in) en base a ASTM F 1921, Métodos de Ensayo Estándar para Resistencia del Sello en Caliente (Pegajosidad en Caliente) de Polímeros Termoplásticos y Mezclas que Comprenden las Superficies Sellantes de Láminas Flexibles, Método B, con un tiempo de residencia de 0,5 segundos y un tiempo de enfriamiento de 0,1 segundos. La resistencia de pegajosidad en caliente última (o pico) se obtiene típicamente a temperaturas de sellado al menos aproximadamente 15, preferiblemente al menos aproximadamente 20 °C por debajo de la temperatura de fusión pico del polímero medida por DSC. Las películas monocapa de dos miles preparadas con composiciones de la presente invención también tienen a menudo una pegajosidad en caliente mayor que 0,4 N/cm (1 N/in) sobre un intervalo de temperaturas de al menos aproximadamente 20, más preferiblemente al menos aproximadamente 30, más preferiblemente al menos aproximadamente 40, incluso más preferiblemente al menos aproximadamente 45°C en base a ASTM F 1921, Método B con un tiempo de residencia de 0,5 segundos y un tiempo de enfriamiento de 0,1 segundos. La resistencia del sello está típicamente por encima de aproximadamente 675 N/m (3,75), preferiblemente por encima de aproximadamente 683 N/m (3,9), más preferiblemente por encima de aproximadamente 701 N/m (4), incluso más preferiblemente por encima de aproximadamente 718 N/m (4,1 lb/in) usando ASTM F88, Método de Ensayo Estándar para Resistencia del Sello de Materiales de Barrera Flexibles.

La ventana de temperaturas de pegajosidad en caliente se define aquí como la ventana de temperaturas para la que la resistencia de pegajosidad en caliente de la unión está por encima de un valor especificado, tal como 0,2 N/cm (0,5 N/pulgada lineal).

La amplia ventana de temperaturas de pegajosidad en caliente de las composiciones de la presente invención empieza a menudo sustancialmente por debajo, p.ej., al menos aproximadamente 25°C, preferiblemente al menos aproximadamente 35°C, de la temperatura de fusión pico por DSC de la composición. En comparación, el ejemplo comparativo mostró una temperatura de iniciación de la pegajosidad en caliente por encima de 0,2 N/cm (0,5 N/pulgada lineal) a aproximadamente 10-15°C por debajo de la temperatura de fusión pico por DSC. Esto permite controlar fácilmente la resistencia del sello deseada modificando la temperatura de sellado para equilibrar la resistencia del sello y la resistencia de pegajosidad en caliente. Estas propiedades también permiten una resistencia a la temperatura más alta en aplicaciones que lo requieren, p.ej., esterilización por vapor de alimentos envasados.

Las películas sellables por calor preparadas con la composición de la presente invención pueden emplearse en estructuras de películas monocapa o bien multicapas o como laminados. Se prefieren las estructuras de película multicapas. Independientemente de cómo se utilice la película, puede prepararse por diversos procedimientos que son bien conocidos por los expertos en la técnica.

Las estructuras de película pueden prepararse por técnicas de fabricación convencionales, p.ej. extrusión de burbuja simple, procedimientos de orientación biaxial (tales como armazones de tendedero o procedimientos de doble burbuja), extrusión por colado/lámina simple, coextrusión, laminación, etc. Se describen procedimientos de extrusión de burbuja simple convencionales (conocidos también 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.

"Estirada" y "orientada" se usan en la técnica y en la presente memoria de manera intercambiable, aunque la orientación es realmente la consecuencia de que una película sea estirada, por ejemplo, por empuje de aire interno a presión sobre el tubo o por estiramiento en un armazón de tendedero sobre los bordes de la película.

También pueden usarse para preparar las nuevas estructuras de película de esta invención procedimientos de fabricación de película por orientación biaxial, tal como se describe en el procedimiento de doble burbuja de la patente de EE.UU. N° 3.456.044 (Pahlke), y los procedimientos descritos en la patente de EE.UU. N° 4.352.849 (Mueller), las patentes de EE.UU. Nos. 4.820.557 y 4.837.084 (ambas de Warren), la patente de EE.UU. N° 4.865.902 (Golike et al.), la patente de EE.UU. N° 4.927.708 (Herran et al.), la patente de EE.UU. N° 4.952.451 (Mueller), y las patentes de EE.UU. Nos. 4.963.419 y 5.059.481 (ambas de Lustig et al.). Las estructuras de película orientada biaxialmente también pueden prepararse mediante una técnica de armazón de tendedero, tal como la usada para polipropileno orientado.

Como describe Pahlke en la patente de EE.UU. N° 3.456.044 y en comparación con el método de burbuja simple, el procesamiento de películas por "doble burbuja" o "burbuja atrapada" puede aumentar significativamente la orientación de una película tanto en la dirección de la máquina como en la transversal. La orientación aumentada da valores de encogimiento libre más altos cuando la película se calienta posteriormente. También, Pahlke, en la patente de EE.UU. N° 3.456.044 y Lustig et al. en la patente de EE.UU. N° 5.059.481 describen que materiales de polietileno de baja densidad y polietileno de densidad ultrabaja, respectivamente, exhiben propiedades de encogimiento en la dirección de la máquina y la transversal deficientes cuando se fabrican por el método de burbuja simple, p.ej., aproximadamente 3% de encogimiento libre en ambas direcciones. Sin embargo, en contraste con materiales de película conocidos, y particularmente en contraste con los descritos por Lustig et al. en las patentes de EE.UU. Nos. 5.059.481; 4.976.898; y 4.863.769, así como en contraste con los descritos por Smith en la patente de EE.UU. N° 5.032.463, las composiciones de interpolímeros únicas de la presente invención pueden mostrar características retráctiles en burbuja simple significativamente mejoradas tanto en la dirección de la máquina como en la transversal. Adicionalmente, cuando los interpolímeros únicos pueden fabricarse por el método de burbuja simple a altas relaciones de soplado, p.ej., a mayores que o iguales a 2,5:1, o, más preferiblemente, por el método de doble burbuja descrito por Pahlke en la patente de EE.UU. N° 3.456.044 y por Lustig et al. en la patente de EE.UU. N° 4.976.898, es posible conseguir buenas características retráctiles en la dirección de la máquina y la transversal, haciendo a las películas resultantes adecuadas para fines de envasado por envoltura retráctil. La Relación de Soplado, abreviada en la presente memoria como "BUR", se calcula mediante la ecuación:

$$\text{BUR} = \text{Diámetro de burbuja} \text{ v. } \text{diámetro de boquilla}$$

Las películas olefinicas para envasado y envoltura preparadas a partir de composiciones de la presente invención pueden ser películas monocapa o multicapas. La película preparada a partir de las nuevas composiciones también puede ser coextruida con la(s) otra(s) capa(s), o la película puede laminarse sobre otra(s) capa(s) en una operación secundaria, tal como la descrita en *Packaging Foods With Plastics*, de Wilmer A. Jenkins y James P. Harrington (1991), o la descrita en *Coextrusion For Barrier Packaging*, de W. J. Schrenk y C. R. Finch, Society of Plastics Engineers RETEC Proceedings, Jun. 15-17 (1981), pp. 211-229, o en *Coextrusion Basics*, de Thomas I. Butler, Film Extrusion Manual: Process, Materials, Properties. pp. 31-80 (publicado por TAPPI Press (1992)). Si se produce una película monocapa por medio de película tubular (es decir, técnicas de película soplada) o boquilla plana (es

decir, película colada) como describen K. R. Osborn y W. A. Jenkins en "Plastic Films, Technology and Packaging Applications" (Technomic Publishing Co., Inc. (1992)), entonces la película debe pasar por una etapa de post-extrusión adicional de laminación de adhesivo o de extrusión a otras capas de material de envasado para formar una estructura multicapas. Si la película es una coextrusión de dos o más capas (descrita también por Osborn y Jenkins), la película puede laminarse aún a capas adicionales de materiales de envasado, dependiendo de los otros requerimientos físicos de la película final. "Laminations Vs. Coextrusion", de D. Dumbleton (Converting Magazine (Septiembre de 1992), cuya descripción se incorpora en la presente memoria por referencia, también discute la laminación frente a la coextrusión. Las películas monocapa y coextruidas también pueden pasar por otras técnicas de post-extrusión, tales como un procedimiento de orientación biaxial.

En ciertas realizaciones de esta invención, al menos una capa sellable por calor, la más interna o la más externa (es decir, capa de piel) de una estructura de película comprende uno o más interpolímeros multibloques de etileno/ α -olefina. Esta capa sellable por calor puede coextruirse con otra(s) capa(s), o la capa sellable por calor puede laminarse sobre otra(s) capa(s) o sustrato en una operación secundaria, tal como la descrita en Packaging Foods With Plastics, *ibíd.*, o la descrita en "Coextrusion For Barrier Packaging", de W. J. Schrenk y C. R. Finch, Society of Plastics Engineers RETEC Proceedings, 15-17 de junio (1981), pp. 211-229. Los sustratos preferibles incluyen papeles, láminas, polipropilenos orientados tales como de calidad industrial o BICOR LBW.RTM., poliamidas, poliésteres, polietilenos, poli(tereftalato de etileno) y sustratos metalizados.

Si se deseara una película multicapas, tal puede obtenerse a partir de una película monocapa que ha sido producida previamente por película tubular (es decir, técnicas de película soplada) o boquilla plana (es decir, película colada) como describen K. R. Osborn y W. A. Jenkins en "Plastic Films, Technology and Packaging Applications" (Technomic Publishing Co., Inc. (1992)), cuyas descripciones se incorporan en la presente memoria por referencia, en donde la película sellante debe pasar por una etapa de post-extrusión adicional de laminación de adhesivo o de extrusión a otras capas de material de envasado. Si la película sellante es una coextrusión de dos o más capas (descrita también por Osborn y Jenkins), la película puede laminarse aún a capas adicionales de materiales de envasado, dependiendo de los otros requerimientos físicos de la película final. "Laminations vs. Coextrusions", de D. Dumbleton (Converting Magazine, septiembre de 1992), cuya descripción se incorpora en la presente memoria por referencia, también discute la laminación frente a la coextrusión. Las películas monocapa y coextruidas también pueden pasar por otras técnicas de post-extrusión, tales como un procedimiento de orientación biaxial e irradiación. Con respecto a la irradiación, esta técnica también puede preceder a la extrusión irradiando los gránulos a partir de los que se va a fabricar la película antes de alimentar los gránulos al extrusor, lo que aumenta la tensión en estado fundido de la película de polímero extruida y potencia la procesabilidad.

El revestimiento por extrusión es aún otra técnica para producir materiales de envasado. Similar a la película colada, el revestimiento por extrusión es una técnica de boquilla plana. Una película sellable por calor comprendida de las composiciones de la presente invención puede ser revestida por extrusión sobre un sustrato, en la forma de una monocapa o bien un extrudado coextruido según, por ejemplo, los procedimientos descritos en la patente de EE.UU. N° 4.339.507. Utilizar extrusores múltiples o hacer pasar los diversos sustratos a través del sistema de revestimiento por extrusión varias veces puede dar como resultado múltiples capas de polímero, proporcionando cada una algún tipo de atributo de rendimiento, ya sea de barrera, tenacidad, o pegajosidad en caliente o sellabilidad térmica mejoradas. Algunas aplicaciones de uso final típicas para sistemas multicapas/multisustratos son para envases de quesos. Otras aplicaciones de uso final incluyen, pero no se limitan a, alimentos húmedos para mascotas, aperitivos, patatas fritas, alimentos congelados, carnes, perritos calientes y numerosas otras aplicaciones.

De manera general, para una estructura de película multicapas, las nuevas composiciones descritas en la presente memoria comprenden al menos una capa de la estructura de película multicapas total. Pueden incluirse otras capas de la estructura multicapas para proporcionar diversos atributos de rendimiento. Otras capas de la estructura multicapas incluyen, pero no se limitan a, capas de barrera, y/o capas de unión, y/o capas estructurales. Pueden usarse diversos materiales para estas capas, usándose algunos de ellos como más que una capa en la misma estructura de película. Algunos de estos materiales incluyen: lámina, náilon, copolímeros de etileno/alcohol vinílico (EVOH), poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(cloruro de vinilideno) (PVDC), poli(tereftalato de etileno) (PET), polipropileno orientado (OPP), copolímeros de etileno/acetato de vinilo (EVA), copolímeros de etileno/ácido acrílico (EAA), copolímeros de etileno/ácido metacrílico (EMAA), LLDPE, HDPE, LDPE, náilon, polímeros adhesivos de injerto (p.ej., polietileno injertado con anhídrido maleico), polímeros de estireno-butadieno (tales como resinas K, disponibles en Phillips Petroleum), y papel. De manera general, las estructuras de película multicapas comprenden de 2 a aproximadamente 7 capas.

El espesor de las estructuras multicapas es típicamente de aproximadamente 0,013 mm (0,5 mil) a aproximadamente 0,1 mm (4 miles) (espesor total). La capa de película sellable por calor varía en espesor dependiendo de si se produce por coextrusión o laminación de una película monocapa o coextruida a otros materiales de envasado. En una coextrusión, la capa de película sellable por calor es típicamente de aproximadamente 2,5 μ m a 0,08 mm (0,1 a aproximadamente 3 miles), preferiblemente de aproximadamente 0,01 a 0,05 mm (0,4 a aproximadamente 2 miles). En una estructura laminada, la monocapa o capa de película sellable por calor coextruida es típicamente de aproximadamente 0,013 a 0,05 mm (0,5 a aproximadamente 2 miles), preferiblemente de aproximadamente 0,025 a 0,05 mm (1 a 2 miles). Para una película monocapas, el espesor es

típicamente entre aproximadamente 0,01 y 0,1 mm (0,4 mil a aproximadamente 4 miles), preferiblemente entre aproximadamente 0,02 y 0,06 mm (0,8 a aproximadamente 2,5 miles).

Las películas sellables por calor de la invención pueden prepararse hasta estructuras de envasado tales como estructuras de forma-llenado-sello o estructuras bolsa en caja. Por ejemplo, se describe una operación de forma-llenado-sello en *Packaging Foods With Plastics*, ibíd., pp. 78-83. También pueden formarse envases a partir de material en rollos de envasado multicapas por envasado forma-llenado-sello vertical u horizontal y envasado termoforma-llenado-sello, como se describe en "Packaging Machinery Operations: No. 8, Form-Fill-Sealing, A Self-Instructional Course, de C. G. Davis, Packaging Machinery Manufacturers Institute (Abril de 1982); *The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology*, de M. Bakker (Editor), John Wiley & Sons (1986), pp. 334, 364-369; y *Packaging: An Introduction*, de S. Sacharow y A. L. Brody, Harcourt Brace Javanovich Publications, Inc. (1987), pp.322-326. Un dispositivo particularmente útil para operaciones de forma-llenado-sello es el Hayssen Ultima Super CMB Vertical Form-Fill-Seal Machine. Otros fabricantes de equipos de termoformación de bolsas y evacuación incluyen Cryovac y Koch. Se describe de manera general un procedimiento para preparar una bolsa con una máquina de forma-llenado-sello en las patentes de EE.UU. Nos. 4.503.102 y 4.521.437. Las estructuras de película que contienen una o más capas que comprenden una película sellable por calor de la presente invención son muy adecuadas para el envasado de agua potable, vino, queso, patatas, condimentos y productos alimenticios similares en tales estructuras de forma-llenado-sello.

Las estructuras de película preparadas con los interpolímeros descritos en la presente memoria también pueden preformarse mediante cualquier método conocido, tal como, por ejemplo, por termoformación por extrusión, con respecto a la forma y contornos del producto a ser envasado. El beneficio de emplear estructuras de película preformadas será complementar o evitar un particular dado de una operación de envasado tal como capacidad de estiramiento aumentada, espesor de película reducido para un requerimiento de estiramiento dado, calentamiento y tiempo de ciclo reducidos, etc.

Las estructuras de película preparadas a partir de los interpolímeros multibloques de etileno/ α -olefina descritos en la presente memoria pueden mostrar sorprendentemente una reticulación por irradiación más eficaz en comparación con un polímero de etileno/ α -olefina polimerizado por Ziegler convencional comparativo. Como un aspecto de esta invención, aprovechando la ventaja de la reticulación eficaz por irradiación de los polímeros de la invención, es posible preparar estructuras de película con capas de película reticuladas de manera diferencial o selectiva. Para aprovechar más la ventaja de este descubrimiento, pueden formularse materiales de capas de película específicos que incluyen los presentes interpolímeros multibloques de etileno/ α -olefina con agentes "pro-rad", tales como cianurato de trialilo, como describe Warren en la patente de EE.UU. N° 4.957.790, y/o con inhibidores antioxidantes de la reticulación, tales como hidroxitolueno butilado, como describe Evert et al. en la patente de EE.UU. N° 5.055.328.

La reticulación por irradiación es útil también para aumentar el intervalo de temperaturas de encogimiento y el intervalo de sello por calor para las estructuras de película. Por ejemplo, la patente de EE.UU. N° 5.089.321 describe estructuras de película multicapas que comprenden al menos una capa externa sellable por calor y al menos una capa interna que tiene un buen rendimiento de reticulación por irradiación. Entre las tecnologías de reticulación por irradiación, la irradiación beta mediante fuentes de haces de electrones y la irradiación gamma mediante un elemento radiactivo tal como Cobalto 60 son los métodos más comunes para reticular materiales de película.

En un procedimiento de reticulación por irradiación, se fabrica una película termoplástica mediante un procedimiento de película soplada y después se expone a una fuente de irradiación (beta o gamma) a una dosis de irradiación de hasta 20 Mrad para reticular la película polimérica. La reticulación por irradiación puede inducirse antes o después de la orientación de la película final, siempre que se deseen películas orientadas, tales como para envasado retráctil y de piel, sin embargo, preferiblemente la reticulación por irradiación se induce antes de la orientación final. Cuando se preparan películas retráctiles por calor y para envasado de piel mediante un procedimiento donde la irradiación de gránulos o película precede a la orientación de película final, las películas muestran invariablemente una tensión retráctil más alta, y tenderán a dar un combado y rizado del borde de la bandeja del envase más alto; de manera inversa, cuando la orientación precede a la irradiación, las películas resultantes mostrarán una tensión retráctil más baja. A diferencia de la tensión de encogimiento, se cree que las propiedades de encogimiento libre de los interpolímeros multibloques de etileno/ α -olefina de la presente invención no son afectadas esencialmente por si la irradiación precede o sigue a la orientación de la película final.

Las técnicas de irradiación útiles para tratar las estructuras de película descritas en la presente memoria incluyen técnicas conocidas por los expertos en la técnica. Preferiblemente, la irradiación se lleva a cabo usando un dispositivo de irradiación de haces de electrones (beta) a un nivel de dosificación de aproximadamente 0,5 megarad (Mrad) a aproximadamente 20 Mrad. Se espera también que las estructuras de película retráctiles fabricadas a partir de los interpolímeros multibloques de etileno/ α -olefina descritos en la presente memoria exhiban propiedades físicas mejoradas, debido a que se produce un menor grado de escisión de cadenas como consecuencia del tratamiento de irradiación.

Los interpolímeros, mezclas y películas de esta invención, y los métodos para prepararlos, se describen de manera más completa en los siguientes ejemplos.

Ejemplos 1-2 de la presente invención -- películas sopladas monocapas

Los interpolímeros multibloques de etileno-octeno y etileno-buteno usados en los Ejemplos 1 y 2 a continuación se prepararon como se describe en la solicitud PCT N° PCT/US2005/008917. El ejemplo comparativo es un copolímero de etileno-octeno aleatorio preparado usando un catalizador de geometría restringida tal como los vendidos bajo el nombre AFFINITY® por The Dow Chemical Company. Los polímeros tienen un índice de fusión de aproximadamente 1 g/10 min.

Se prepararon películas sopladas monocapas de los copolímeros de bloques olefínicos y del ejemplo comparativo usando una línea de coextrusión de película soplada Davis-Standard equipada con tres extrusores Davis-Standard Modelo DS075HM 1,9 cm (3/4" pulgada) con relaciones L/D 24:1 que alimentan a una boquilla soplada de 5 cm (2 pulgadas) de diámetro con un espacio de boquilla nominal de 0,08 cm (0,033"). La velocidad de producción fue aproximadamente 1,27 kg (2,8 libras) por hora o 0,02 kg/h/rpm (0,05 lb/h/rpm). Las temperaturas de la zona del extrusor se ajustan a 330/350/390 y 204°C (400 F) para la Zona 1/2/3 y la zona de la boquilla. El espesor de la película fue 0,05 mm (2 mil) a una relación de soplado (BUR) de 2.1:1 y una velocidad de línea de los rodillos de presión de aproximadamente 2,13 m (7 pies) por minuto.

Se midieron la resistencia de pegajosidad en caliente y la resistencia del sello de las películas sopladas. La resistencia de pegajosidad en caliente, o del sello en caliente, se midió en base a ASTM F 1921, Método B. El término "pegajosidad en caliente" se usa como una expresión para la resistencia de los sellos térmicos inmediatamente después de la operación de sellado y antes de que el sello se enfríe hasta la temperatura ambiente. El tiempo de residencia fue 0,5 segundos a las temperaturas preajustadas; el tiempo de enfriamiento fue 0,1 segundos.

El término "resistencia del sello" es la resistencia de los sellos térmicos después de que se han dejado enfriar hasta la temperatura ambiente. La resistencia del sello térmico se midió en base a ASTM Método de Ensayo Estándar E88, STM para Resistencia del Sello de Materiales de Barrera Flexibles. El resultado del ensayo es una medida de la fuerza necesaria para separar el sello térmico, o la fuerza necesaria para romper la película en los casos en los que la película se rompa antes que las partes del sello térmico.

Los resultados dan la resistencia del sello térmico en términos de la temperatura de sellado. Los datos se tabulan en la Tabla A:

Tabla A. Resistencia de pegajosidad en caliente y del sello térmico de películas sopladas

Propiedad	Unidad	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo Comparativo
Comonómeros		Etileno/octeno	Etileno/buteno	Etileno/octeno
Densidad de la resina	g/cc	0,901	0,901	0,902
Espesor de la película	mm (mil)	0,05 (2)	0,05 (2)	0,05 (2)
Pegajosidad en caliente pico	N/cm (N/in)	1,9 (4,7)	0,9 (2,4)	0,3 (0,7)
Temperatura pico	°C	110	105	85
Ventana de temperaturas para pegajosidad en caliente > 0,5 N/in, °C ¹		>50	>40	10-15
Ventana de temperaturas para pegajosidad en caliente > 1 N/in, °C ¹		40	30	--
Resistencia del sello térmico pico lb/in		4,41	4,16	5,16
¹ 1 N/in = 0,4 N/cm				

La resistencia de pegajosidad en caliente frente a la temperatura de sellado de pegajosidad en caliente se muestra en la Tabla B.

Tabla B. Resistencia de pegajosidad en caliente (N/in)¹ en función de las temperaturas de sellado de pegajosidad en caliente de películas sopladas

Temperatura de pegajosidad en caliente		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo Comparativo
	Comonómeros	Etileno/octeno	Etileno/buteno	Etileno/octeno
50°C		0.13	--	--
60°C		1,14	--	--
70°C		1,63	0,32	0,35
80		1,94	0,89	0,72
90°C		2,28	0,96	0,38
100°C		2,75	1,92	0,12
110°C		0,13	2,92	--
120°C		--	0,23	--
¹ 1 N/in = 0,4 N/cm				

Ejemplo 3 de la presente invención -- película coextruida multicapas

- 5 Se prepararon interpolímeros multibloques de etileno-octeno usados en el Ejemplo 3 a continuación como se describe en la solicitud PCT N° PCT/US2005/008917. El ejemplo comparativo es un copolímero de etileno-octeno aleatorio preparado usando un catalizador de geometría restringida tal como los vendidos bajo el nombre AFFINITY® por The Dow Chemical Company. Los polímeros tienen un índice de fusión de aproximadamente 1 g/10 min.
- 10 Se preparó una película coextruida de tres capas del copolímero de bloques olefínico (OBC) y del ejemplo comparativo usando técnicas de coextrusión convencionales. Las películas coextruidas tienen tres capas: una capa de soporte, una capa de unión y la capa sellante. El ejemplo de la invención se compara con una película de referencia que tiene la misma capa de soporte y capa de unión, pero que difiere en la composición de la capa sellante. Específicamente, la capa de soporte es de 1 mil de espesor, hecha de 100% de Capron CA95QP (suministrado por BASF Corporation). La capa de unión es de 1 mil de espesor, hecha de 85% de DOWLEX 2045G (LLDPE) (suministrado por The Dow Chemical Company) y 15% de AMPLIFY GR205 (polietileno modificado con anhídrido maleico, HDPE-g-MAH) (suministrado por The Dow Chemical Company). La capa sellante contiene 5% de Ampacet 100329 y 2,5% de Ampacet 100432 siendo el resto OBC o AFFINITY®. La película comprende capas de
- 15 1,5 mil de sellante / 1,0 mil de unión / 1,0 mil de soporte.
- 20 La resistencia de pegajosidad en caliente y la resistencia del sello térmico se midieron de una manera similar a la descrita anteriormente para los Ejemplos 1 y 2. Los resultados se muestran a continuación.

Comparación de los comportamientos de pegajosidad en caliente de películas coextruidas de 3 capas.

Temperatura	Ejemplo de la invención	Referencia (técnica anterior)
Principal componente del sellante	OBC, 1 MI, 0,897 g/cm ³ (62/38, .869/.945)	AFFINITY® PL1880G (1 MI, 0,900 g/cm ³)
Temperatura (°C)	Resistencia de pegajosidad en caliente (N/in)	Resistencia de pegajosidad en caliente (N/in)
70	0,07	ND
80	1,64	0,06
90	7,68	2,37
110	7,37	6,68
120	5,61	5,19

Comparación de datos de sello térmico de películas coextruidas de 3 capas que tiene un espesor de capa de 1,5/1,0/1,0 mil de capas de sellante/unión/soporte.

Temperatura	Ejemplo de la invención	Referencia (técnica anterior)
Principal componente del sellante	OBC, 1 MI, 0,897 g/cm ³ (62/38, .869/.945)	AFFINITY® PL1880G (1 MI, 0,900 g/cm ³)
Temperatura (°C)	Resistencia del sello térmico (lb/in)	Resistencia del sello térmico (lb/in)
80	0,36	ND
90	7,5	0,67
100	8,7	7,5
110	10,8	7,9
120	10,9	7,9
130	10,9	7,9
140	12,3	8,5
150	11,2	8,4

5

El ejemplo de la invención mostró una temperatura de iniciación de la pegajosidad en caliente más baja, con una resistencia de pegajosidad en caliente similar o más alta en comparación con la Referencia. De manera similar, el ejemplo de la invención mostró una temperatura de iniciación del sello térmico más baja y una resistencia del sello térmico más alta en comparación con la Referencia.

10 Aunque la invención se ha descrito con respecto a un número limitado de realizaciones, los rasgos específicos de una realización no deben ser atribuidos a otras realizaciones de la invención. Ninguna realización individual es representativa de todos los aspectos de la invención. En algunas realizaciones, las composiciones o métodos pueden incluir numerosos compuestos o etapas no mencionadas en la presente memoria. En otras realizaciones, las composiciones o métodos no incluyen, o están sustancialmente exentos de, ningún compuesto o etapa no

enumerados en la presente memoria. Existen variaciones y modificaciones de las realizaciones descritas. Finalmente, debe interpretarse que cualquier número descrito en la presente memoria significa aproximado, independientemente de si se usa la palabra "aproximadamente" al describir el número. Las reivindicaciones adjuntas pretenden cubrir todas las modificaciones y variaciones como que caen dentro del alcance de la invención.

REIVINDICACIONES

1. El uso de una composición que comprende al menos un interpolímero de etileno/ α -olefina, en donde el interpolímero de etileno/ α -olefina es un interpolímero de bloques que comprende al menos 50 por ciento en moles de etileno y:

- 5 (a) tiene una M_w/M_n de 1,7 a 3,5, al menos un punto de fusión, T_m , en grados Celsius, y una densidad, d , en g/cm^3 (gramos/centímetro cúbico), en donde los valores numéricos de T_m y d corresponden a la relación:

$$T_m > -2.002,9 + 4.538,5(d) - 2.422,2(d)^2; \text{ o}$$

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

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

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

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

(c) se caracteriza por una recuperación elástica, Re , en tanto por ciento a 300 por ciento de deformación y 1 ciclo medida con una película moldeada por compresión del interpolímero de etileno/ α -olefina, y tiene una densidad, d , en g/cm^3 (gramos/centímetro cúbico), en donde los valores numéricos de Re y d satisfacen la siguiente relación cuando el interpolímero de etileno/ α -olefina está sustancialmente exento de una fase reticulada:

$$20 \quad Re > 1.481 - 1.629(d); \text{ o}$$

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

- 25 (e) tiene un módulo de almacenamiento a 25°C , $G'(25^\circ\text{C})$, y un módulo de almacenamiento a 100°C , $G'(100^\circ\text{C})$, en donde la relación de $G'(25^\circ\text{C})$ a $G'(100^\circ\text{C})$ está en el intervalo de 1:1 a 9:1; para proporcionar propiedades de pegajosidad en caliente.

2. El uso de una composición que comprende al menos un interpolímero de etileno/ α -olefina, en donde el interpolímero de etileno/ α -olefina es un interpolímero de bloques que comprende al menos 50 por ciento en moles de etileno y:

- 30 (a) tiene una M_w/M_n de 1,7 a 3,5, al menos un punto de fusión, T_m , en grados Celsius, y una densidad, d , en g/cm^3 (gramos/centímetro cúbico), en donde los valores numéricos de T_m y d corresponden a la relación:

$$T_m > -2.002,9 + 4.538,5(d) - 24.722,2(d)^2; \text{ o}$$

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

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

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

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

(c) se caracteriza por una recuperación elástica, Re , en tanto por ciento a 300 por ciento de deformación y 1 ciclo medida con una película moldeada por compresión del interpolímero de etileno/ α -olefina, y tiene una densidad, d , en g/cm^3 (gramos/centímetro cúbico), en donde los valores numéricos de Re y d satisfacen la siguiente relación cuando el interpolímero de etileno/ α -olefina está sustancialmente exento de una fase reticulada:

$$45 \quad Re > 1.481 - 1.629(d); \text{ o}$$

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

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

en donde el interpolímero de etileno/ α -olefina tiene una densidad de 0,89 g/cm³ (g/cc) a 0,94 g/cm³ (g/cc), para sellado térmico.

- 5 3. El uso de la reivindicación 2, en donde la densidad es de 0,900 g/cm³ (g/cc) a 0,925 g/cm³ (g/cc).
4. El uso de las reivindicaciones 2 o 3, en donde el índice de fusión (I_2) es de 0,5 g/10 min a 3 g/10 min.
5. El uso de las reivindicaciones 2 o 3, en donde la composición es adecuada para una capa de película soplada.
6. El uso de las reivindicaciones 2 o 3, en donde la composición es adecuada para una capa de película soplada con un espesor de 0,025 a 0,08 mm (1 a aproximadamente 3 miles).
- 10 7. El uso de las reivindicaciones 2 o 3, en donde el interpolímero de etileno/ α -olefina es copolímero de etileno-octeno.
8. El uso de las reivindicaciones 2 o 3, en donde el interpolímero de etileno/ α -olefina es copolímero de etileno-buteno.
- 15 9. El uso de las reivindicaciones 2 o 3, en donde el interpolímero de etileno/ α -olefina es copolímero de etileno-hexeno.
10. El uso de las reivindicaciones 2 o 3, en donde la pegajosidad en caliente última está por encima de 0,8 N/cm (2 N/in) en base a ASTM F 1921, Método B.
11. El uso de las reivindicaciones 2 o 3, en donde una película monocapa de 0,05 mm (2 mil) de dicha composición tiene una pegajosidad en caliente mayor que 0,4 N/cm (1 N/in) sobre un intervalo de temperaturas de al menos 20°C.
- 20 12. El uso de las reivindicaciones 2 o 3, en donde una película monocapa de 0,05 mm (2 mil) de dicha composición tiene una pegajosidad en caliente mayor que 0,4 N/cm (1 N/in) sobre un intervalo de temperaturas de al menos 40°C.
13. El uso de la composición de capa de película de la reivindicación 2 o 3 en una estructura de película multicapas.
- 25 14. El uso de la reivindicación 1, en donde la composición comprende además al menos un otro polímero diferente seleccionado del grupo que consiste en polietileno, polipropileno, poli(cloruro de vinilo), copolímero de etileno-propileno, copolímero de etileno-acetato de vinilo, terpolímero de etileno, propileno, un dieno no conjugado, un polímero mixto de etileno y acetato de vinilo, un polímero mixto de estireno-butadieno y combinaciones de los mismos.

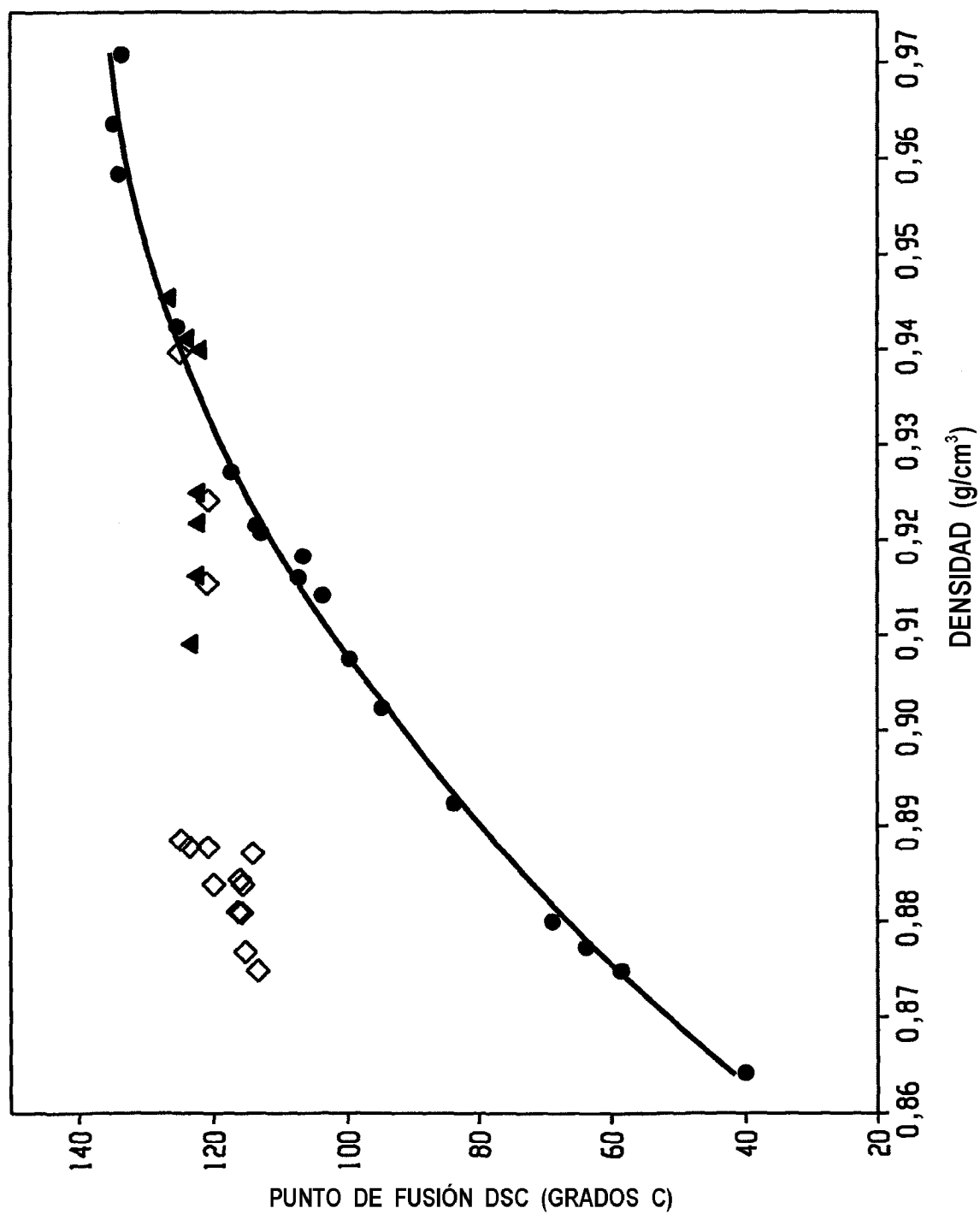


Fig. 1

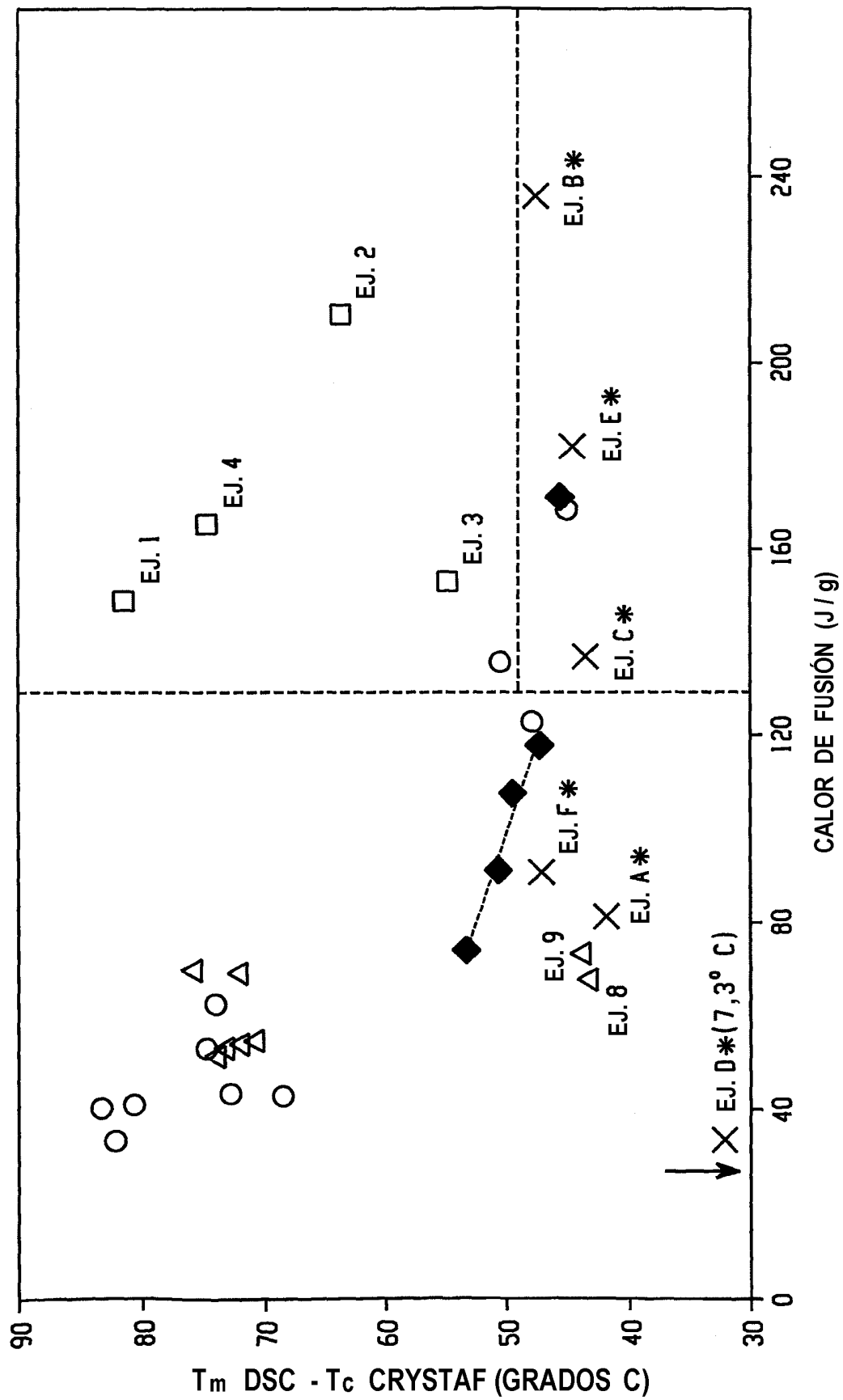


Fig. 2

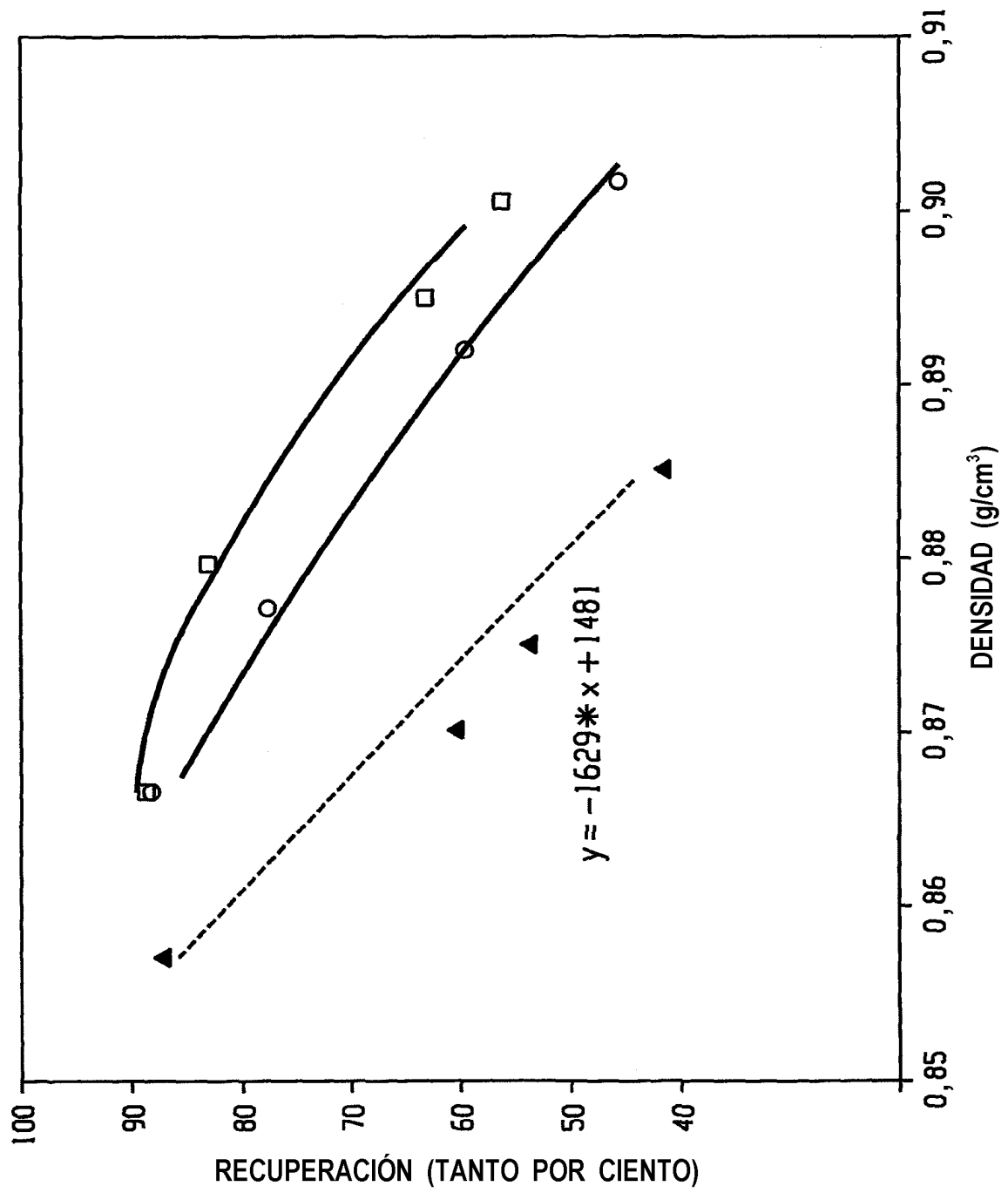


Fig. 3

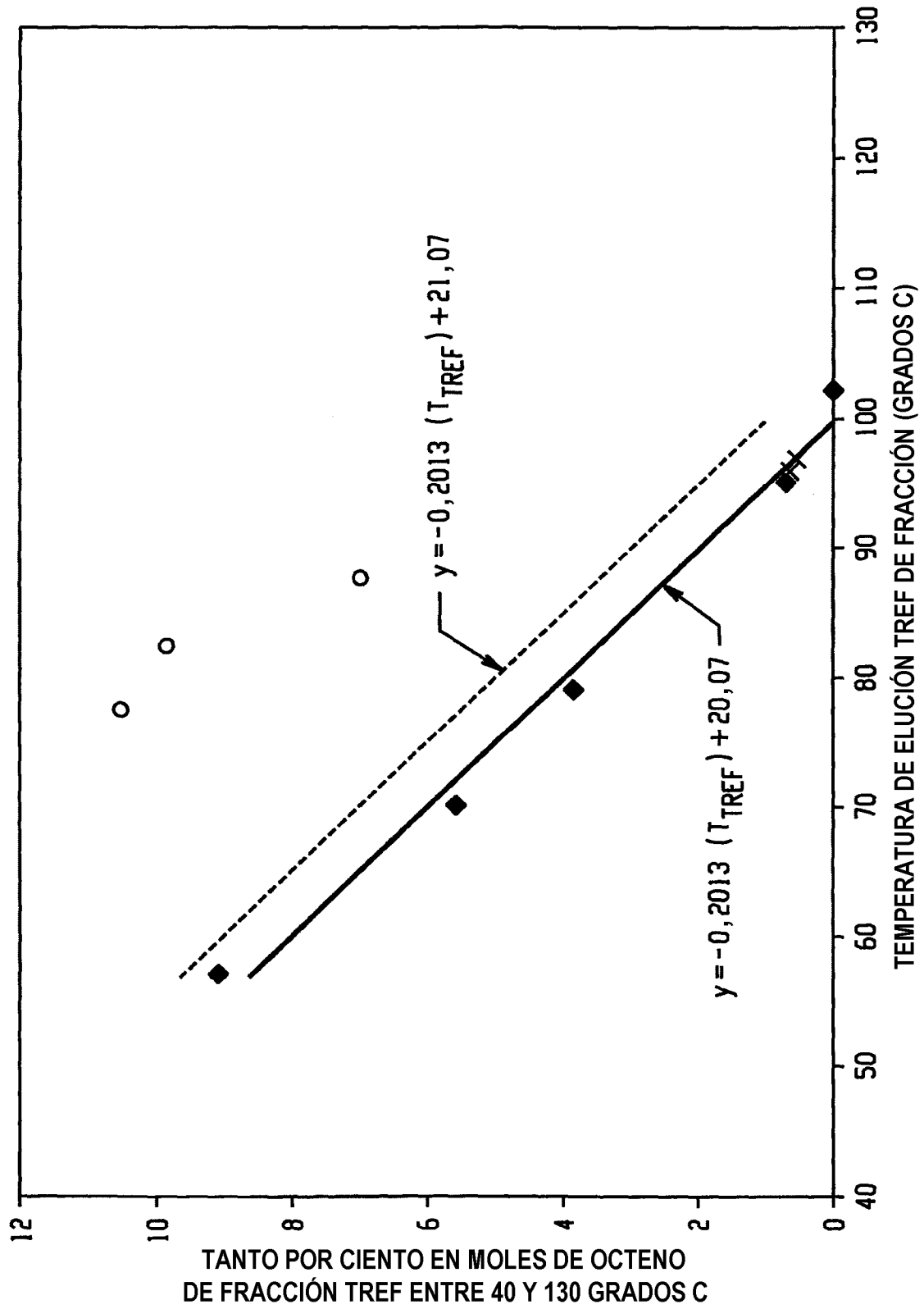


Fig. 4

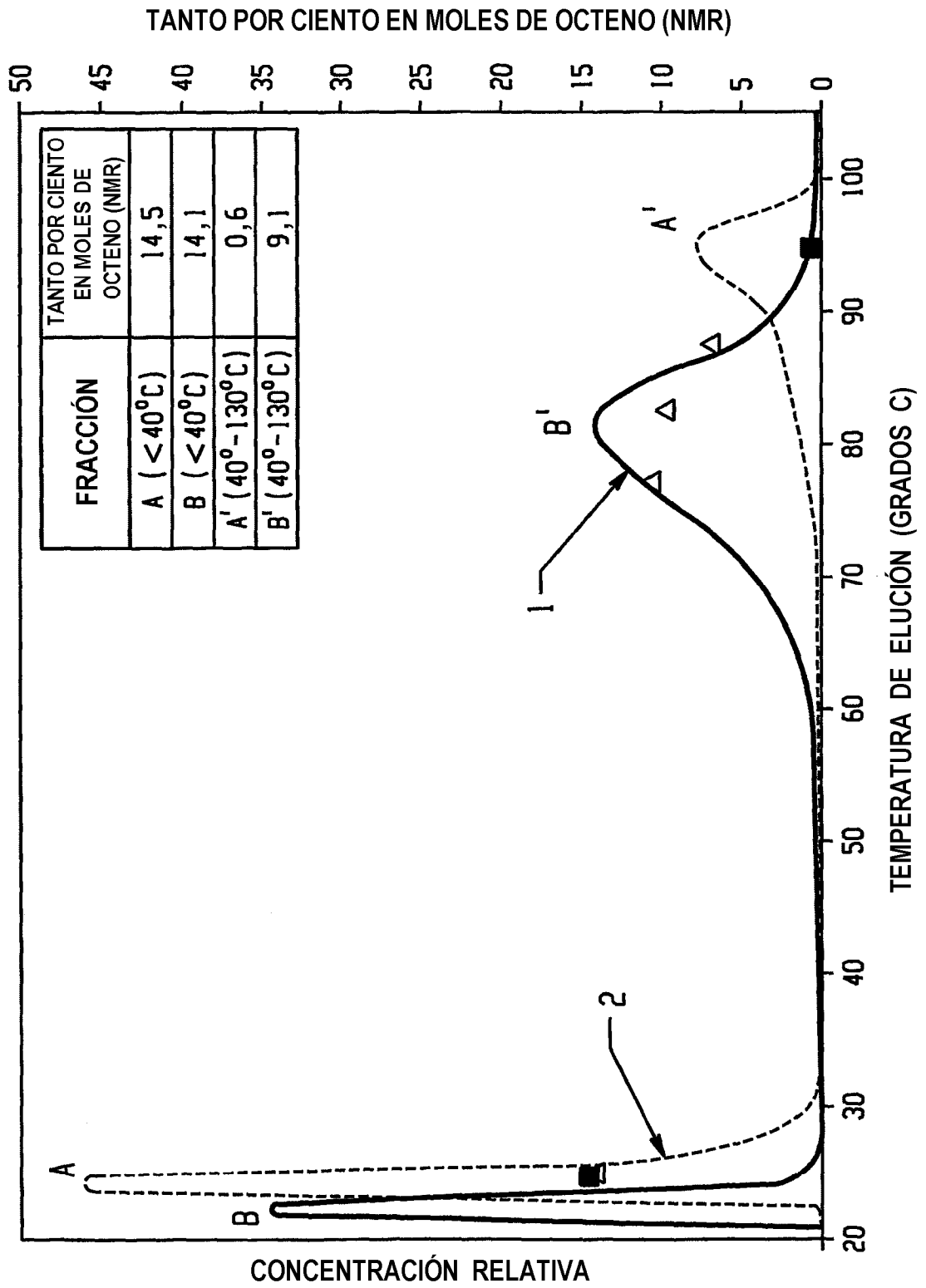


Fig. 5

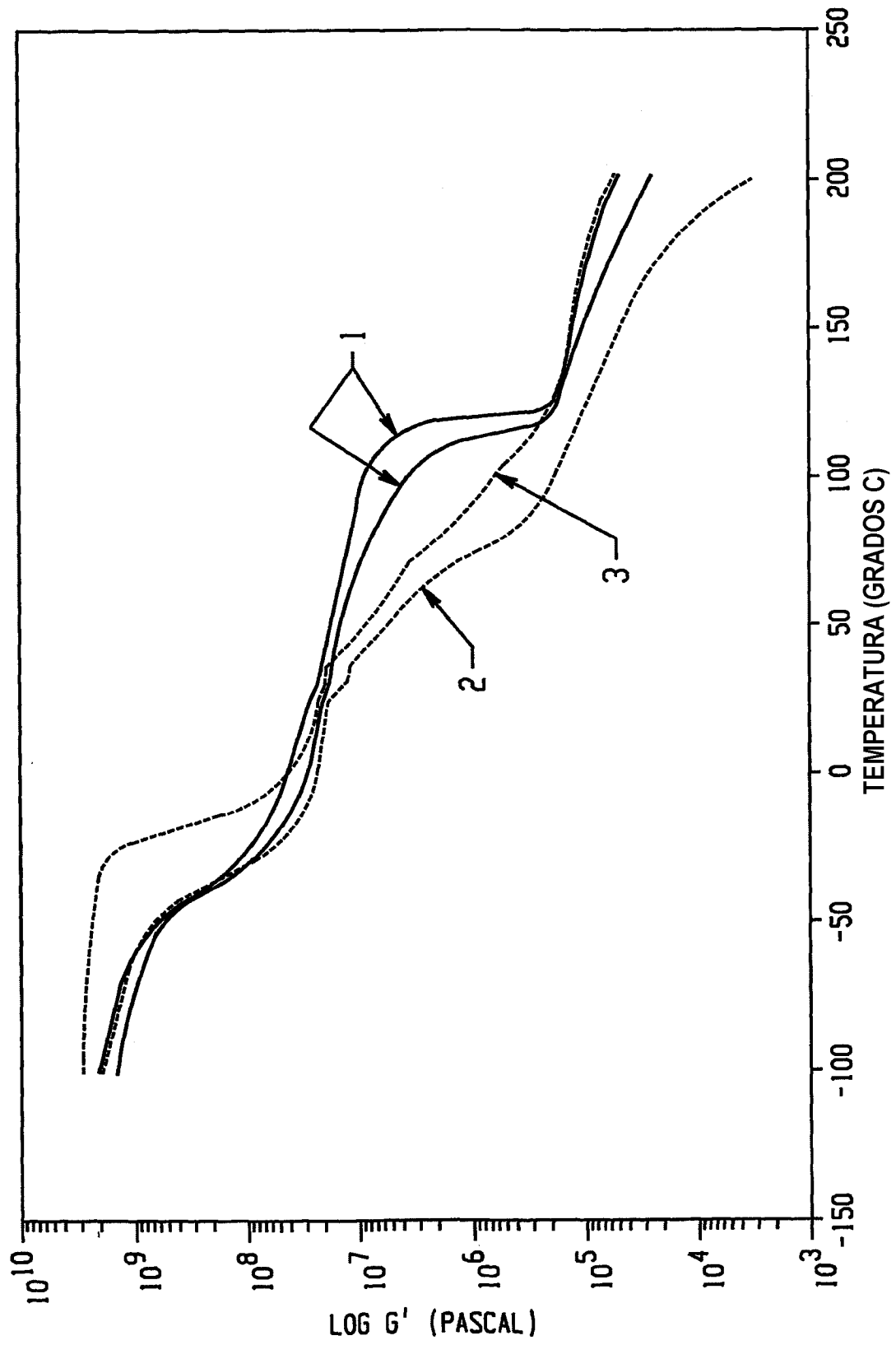


Fig. 6

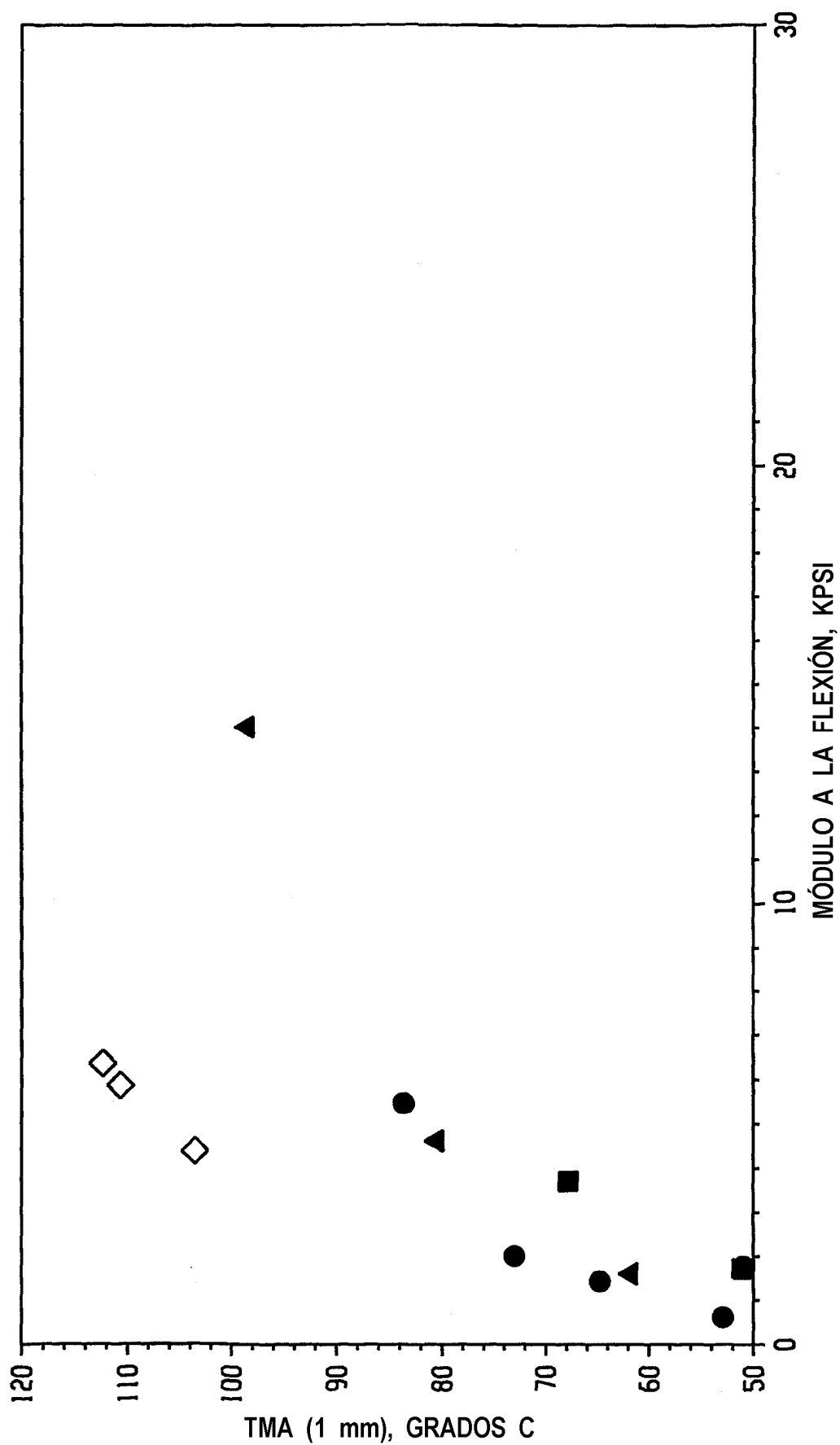


Fig. 7