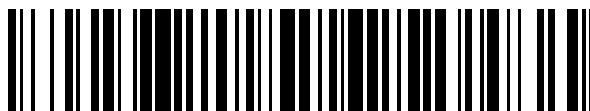


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 682 264**

51 Int. Cl.:

C08L 23/04 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

B32B 27/32 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.02.2008** **PCT/CN2008/070390**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.09.2009** **WO09105938**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.02.2008** **E 08715126 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.05.2018** **EP 2250219**

54 Título: **Películas orientadas que comprenden un interpolímero de bloques de etileno/alfa-olefina**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.09.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

YUN, XIAOBING;
LAI, SHIH-YAW;
LI, JING;
CHEN, HONGYU y
MAEHARA, YUTAKA

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 682 264 T3

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

DESCRIPCIÓN

Películas orientadas que comprenden un interpolímero de bloques de etileno/alfa-olefina

Campo de la invención

La presente invención se refiere a películas orientadas que comprenden una composición polimérica que tiene un interpolímero de bloques de etileno/a-olefina. Las películas orientadas tienen una fuerza de contracción mejorada, temperatura de contracción, resistencia al desgarro, resistencia de sellado y/o estabilidad frente a burbujas.

Antecedentes y sumario de la invención

Las películas de baja fuerza de contracción, tales como las películas de polietileno con orientación biaxial (BOPE), se usan ampliamente en el mercado para el empaquetado de productos delicados y de baja rigidez tales como revistas y materiales textiles debido a su buen aspecto de empaquetado. Además de la baja fuerza de contracción, resulta deseable que la película de empaquetado tenga propiedades deseables tales como baja temperatura de contracción, elevada resistencia al desgarro y/o elevada resistencia de sellado.

Las películas de baja fuerza de contracción que tienen baja temperatura de contracción resultan deseables ya que dicha propiedad puede permitir el envasado de productos termo sensibles (por ejemplo, chocolate, golosinas, etc) a temperaturas bastante por debajo del valor en el cual dichos productos pasan a través del proceso de envasado sin daño o deterioro. Otra propiedad deseable de las películas de baja contracción es la elevada resistencia al desgarro debido a que las rupturas durante los procesos de perforación y recorte pueden provocar la interrupción no deseada de las líneas de envasado. También resulta deseable que las películas de baja fuerza de contracción tengan elevada resistencia de sellado ya que la elevada resistencia de sellado mejora la integridad de envasado y reduce la tasa de fallo de envasado durante el transporte.

Además, también resulta deseable elevada estabilidad frente a burbujas para la producción de películas de baja fuerza de contracción, tales como una película de BOPE, y en particular películas de BOPE que comprenden polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), en particular a una cantidad relativa elevada de LLDPE. Para mejorar la estabilidad de la segunda burbuja formada durante el proceso de extrusión de película (por ejemplo el proceso doble de extrusión de película y burbuja), las películas de BOPE generalmente se reticulan con un agente de reticulación o se someten a co-extrusión con un polipropileno que generalmente tiene una estabilidad de orientación más elevada que los polietilenos tales como LLDPE. Debido a que la reticulación de las películas BOPE puede resultar costosa, sería deseable eliminar la necesidad de la etapa de reticulación. Además, sería también deseable eliminar la necesidad de usar poli(resinas de propileno) como segundo estabilizador de burbujas, ya que el uso de polipropileno tiene un efecto no deseado sobre las propiedades de la película, tales como resistencia al desgarro y temperatura de contracción.

Por tanto, existe necesidad en el mercado de películas de baja fuerza de contracción que tengan baja temperatura de contracción, elevada resistencia al desgarro y elevada resistencia de sellado y/o elevada estabilidad frente a burbujas. Además, es necesario producir películas de baja fuerza de contracción sin necesidad de la etapa de reticulación o el uso de resinas de polipropileno como segundo estabilizador de burbujas. En un primer aspecto, la presente invención se refiere a una película orientada que comprende dos capas externas y una capa interna, comprendiendo las dos capas externas un polietileno; comprendiendo la capa interna una composición polimérica que comprende al menos un interpolímero de etileno/a-olefina, y un segundo polímero, en el que la relación de interpolímero de etileno/a-olefina con respecto al segundo polímero es de 1:10 a 10:1, en el que el interpolímero de etileno/a-olefina es un interpolímero de bloques que:

(a) tiene un 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 gramos/centímetro cúbico, en el que los valores numéricos de T_m y d corresponden a la relación:

$$T_m > -6553,3 + 13735(d) - 7051,7(d)^2,$$

y

(b) tiene un 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 el que los valores numéricos de ΔT y ΔH tienen la siguiente relación:

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

para ΔH mayor de cero y hasta 130 J/g,

$$\Delta T \geq 48^\circ\text{C}$$

para ΔH mayor de 130 J/g, en el que el pico de CRYSTAF está determinado mediante el uso de al menos 5 por ciento del polímero acumulado, y si menos de 5 por ciento del polímero tiene un pico CRYSTAF identificable, entonces la temperatura de CRYSTAF es de 30°C ; y

(c) tiene una recuperación elástica, R_e , en porcentaje a 300 por ciento de tensión y 1 ciclo medido con una película moldeada por compresión de interpolímero de etileno/ α -olefina, y tiene una densidad, d , en gramos/cm³, en el que los valores numéricos de R_e y d cumplen la siguiente relación cuando el interpolímero de etileno/ α -olefina está sustancialmente libre de una fase reticulada:

5 $R_e > 1481 - 1629(d);$

y

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

en el que la tensión de contracción de la película orientada estirada a 110°C es menor de 3 MPa.

10 En una realización preferida, dicho interpolímero de bloques tiene una fracción molecular que eluye entre 40°C y 130°C cuando se separa usando TREF, caracterizado por que la fracción tiene un contenido molar monomérico de al menos 5 por ciento mayor que el de una fracción comparable de interpolímero de etileno aleatorio que eluye entre las mismas temperaturas, en el que dicho interpolímero aleatorio de etileno comparable tiene el(los) mismo(s) comonomero(s), un índice en masa fundida y un contenido molar comonomérico (basado en el polímero total) dentro

15 de un 10 por ciento del correspondiente al interpolímero de etileno/ α -olefina; o

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

20 (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 el que la relación de $G'(25^\circ\text{C})$ con respecto a $G'(100^\circ\text{C})$ es de 1:1 a 10:1; o

(f) tiene al menos una fracción molecular que eluye entre 40°C y 130°C cuando se separa usando TREF, caracterizado por que la fracción tiene un índice de bloques de al menos 0,5 y hasta 1 y una distribución de peso molecular, M_w/M_n , mayor de aproximadamente 1,3.

25 En el segundo aspecto, la invención se refiere a un proceso de preparación de una película orientada como se define en el primer aspecto, que comprende las etapas de:

(a) proporcionar una composición polimérica que comprende al menos un interpolímero de etileno/ α -olefina;

(b) convertir la composición polimérica en una cinta primaria usando una primera etapa de formación de película;

(c) inactivar la cinta primaria a una temperatura de aproximadamente 15°C a aproximadamente 25°C;

30 (d) recalentar la cinta primaria; y

(e) convertir la cinta primaria en la película deseada usando una segunda etapa de formación de película,

en el que el interpolímero de etileno/ α -olefina es un interpolímero de bloques como se ha definido con anterioridad: la película orientada de la reivindicación 13, en la que el índice de masa fundida (I_2) es de aproximadamente 0,5 g/10 minutos a aproximadamente 3 gramos/10 minutos.

35 Las películas orientadas pueden ser películas con orientación biaxial que comprenden un interpolímero de bloques de etileno/ α -olefina y un polietileno. En determinadas realizaciones, el interpolímero de bloques de etileno/ α -olefina se usó en películas con orientación biaxial por medio de co-extrusión y mezcla. En otras realizaciones, el interpolímero de bloques de etileno/ α -olefina exhibe una baja tensión en masa fundida en estado semi-fundido. En determinadas realizaciones, la tensión de contracción de las películas con orientación biaxial divulgadas en la

40 presente memoria se puede reducir en una cantidad de un 10 % a un 40 % en comparación con una película basada en LLDPE puro. En otras realizaciones, la resistencia al desgarro de las películas con orientación biaxial divulgadas en la presente memoria se puede aumentar en un 10 % a un 30 % con respecto a la película basada en LLDPE puro. En realizaciones adicionales, las películas con orientación biaxial divulgadas en la presente memoria pueden tener una resistencia al sellado más elevada, una menor contracción y mejor aspecto de envasado que la película

45 basada en LLDPE puro. Las películas con orientación biaxial divulgadas en la presente memoria también pueden tener una ventana de orientación más amplia que la película basada en LLDPE puro.

En algunas realizaciones, la tensión de contracción de la película orientada estirada a 110°C es menor de 2,5 MPa o menor de 2,0 MPa. En otras realizaciones, la tensión de contracción de la película orientada a 115°C es menor de 1,2 MPa o menor de 1,0 MPa.

50 En determinadas realizaciones, el segundo polímero puede estar seleccionado entre el grupo que consiste en polietileno, polipropileno, polibutileno, poli(etileno-acetato de con-vinilo), poli(cloruro de vinilo), copolímero de etileno-

propileno, un polímero mixto de etileno y acetato de vinilo, polímeros mixtos de estireno-butadieno y combinaciones de los mismos. En otras realizaciones, el segundo polímero es un polietileno. En realizaciones adicionales, el polietileno es polietileno lineal de baja densidad.

5 En algunas realizaciones, el % de contracción de la película orientada es de al menos un 7,5 % o al menos un 8,5 % a una temperatura de contracción de 95°C por medio de ASTM D-2732. En determinadas realizaciones, la resistencia al desgarro de Elmendorf de la película orientada en la dirección transversal es de al menos 0,05 N por medio de ASTM D-1922 cuando la relación de estiramiento es de 4,5 x 4,5 y se estira a 100°C. En otras realizaciones, la densidad del interpolímero de etileno/ α -olefina es de 0,85 g/cm³ (g/cc) a 0,92 g/cm³ (g/cc).

10 En determinadas realizaciones, el índice en masa fundida (I_2) del interpolímero de etileno/ α -olefina es de 0,2 g/10 minutos a 15 g/10 minutos. En otras realizaciones, el índice en masa fundida (I_2) es de 0,5/10 minutos a 3 g/10 minutos.

En algunas realizaciones, la película orientada es una película con orientación monoaxial. En otras realizaciones, la película orientada es una película con orientación biaxial.

15 La película orientada comprende tres capas, en la que dos capas externas comprenden un polietileno y la capa interna comprende la composición polimérica. En realizaciones adicionales, el polietileno de las dos capas externas es un polietileno lineal de baja densidad. En algunas realizaciones, la relación de espesor de las tres capas es de 1:9:1 a 1:2:1, en la que las dos capas externas tienen aproximadamente el mismo espesor.

20 En algunas realizaciones, la película orientada comprende además una capa sellante, una capa de refuerzo, una capa de unión o una combinación de las mismas. En otras realizaciones, el espesor total de la película orientada es de 8 μ m (micrómetros) a 60 μ m (micrómetros).

En determinadas realizaciones, el interpolímero de etileno/ α -olefina es un copolímero de etileno-octeno. En otras realizaciones, el interpolímero de etileno/ α -olefina es un copolímero de etileno-buteno. En realizaciones adicionales, el interpolímero de etileno/ α -olefina es un copolímero de etileno-hexeno.

25 En algunas realizaciones del proceso de la invención, la primera etapa de formación de película y la segunda etapa de formación de película es, independientemente, un proceso de doble-burbuja o un proceso de estiramiento en dispositivo de estiramiento plano.

En algunas realizaciones, la etapa de inactivación se lleva a cabo con un baño de agua a una temperatura de 15°C a 25°C.

30 En algunas realizaciones, la cinta primaria se calienta a una temperatura por encima de su temperatura de reblandecimiento en la etapa de recalentamiento.

En algunas realizaciones, al menos una de las superficies de la película orientada se trata por medio de llama o corona.

35 En algunas realizaciones, la primera etapa de formación de película tiene lugar a una temperatura de 100°C a 117°C. En otras realizaciones, la primera etapa de formación de película tiene lugar a una temperatura de 105°C a 115°C. En algunas realizaciones, la segunda etapa de formación de película tiene lugar a una temperatura de 100°C a 117°C. En otras realizaciones, la segunda etapa de formación de película tiene lugar a una temperatura de 105°C a 115°C.

También se proporcionan en la presente memoria películas orientadas preparadas por medio del proceso divulgado en la presente memoria.

40 También se proporcionan en la presente memoria bolsas que comprenden la película orientada divulgada en la presente memoria.

También se proporcionan en la presente memoria bolsas que comprenden la película orientada divulgada en la presente memoria.

Breve descripción de los dibujos

45 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).

50 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.

5 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.

10 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.

15 La Figura 6 es un gráfico de log del módulo de almacenamiento en función de la temperatura para un copolímero comparativo de etileno/1-octeno (curva 2) y un copolímero de propileno/etileno (curva 3) y para dos copolímeros de bloques de etileno/1-octeno divulgados en la presente memoria preparados con cantidades variables de agente de lanzamiento de cadena (curvas 1).

20 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®.

La Figura 8 muestra la tensión de contracción (MPa) para el Ejemplo Comparativo M y los Ejemplos 23-28.

La Figura 9 muestra la contracción (%) del Ejemplo Comparativo M y los Ejemplos 23-28 cuando se estira a 110°C.

La Figura 10 muestra la Resistencia al Desgarro del Elmendorf del Ejemplo Comparativo M y los Ejemplos 23-28 sometidos a ensayo en la dirección de la máquina (MD) y la dirección transversal (TD).

25 La Figura 11 muestra la resistencia a la tracción final (MPa) del Ejemplo Comparativo M y los Ejemplos 23-28 sometidos a ensayo en la dirección de la máquina (MD) y la dirección transversal (TD).

La Figura 12 muestra el estiramiento final (%) del Ejemplo Comparativo M y los Ejemplos 23-28 sometidos a ensayo en la dirección de la máquina (MD) y la dirección transversal (TD).

30 La Figura 13 muestra la carga máxima (N) del Ejemplo Comparativo M y los Ejemplos 23-28 medida a diferentes temperaturas de sellado.

Descripción detallada de la invención

Definiciones generales

35 "Polímero" se refiere a un compuesto polimérico preparado por medio de polimerización de monómeros, ya sean del mismo tipo o diferentes. El término genérico "polímero" abarca los términos "homopolímero", "copolímero", "terpolímero", así como "interpolímero".

40 "Interpolímero" se refiere a un polímero preparado por medio de 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.

45 La expresión "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 completo, es decir, el etileno comprende al menos 50 por ciento en moles del polímero completo. 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 completo 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 completo y un contenido de octeno de 10 a 15, preferiblemente de 15 a 20 por ciento en moles del polímero completo. En algunas realizaciones, los interpolímeros de etileno/ α -olefina no incluyen los producidos con 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
50 producidos son sustancialmente puros, y comprenden a menudo un componente mayoritario del producto de reacción de un procedimiento de polimerización.

El término "estiramiento" y "orientado" se usan en la técnica y en la presente memoria de forma intercambiable, aunque la orientación es realmente la consecuencia de una película estirada, por ejemplo, empujando la presión del aire interno del tubo o tirando del bastidor de un dispositivo de estiramiento sobre los bordes de la película.

5 Tal y como se usa en la presente memoria y a menos que se indique lo contrario, una composición que está "sustancialmente libre" de un compuesto significa que la composición contiene menos de un 20 % en peso, menos de un 10 % en peso, menos de un 5 % en peso, menos de un 4 % en peso, menos de un 3 % en peso, menos de un 2 % en peso, menos de un 1 % en peso, menos de un 0,5 % en peso, menos de un 0,1 % en peso, o menos de un 0,01 % en peso del compuesto, basado en el peso total de la composición.

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

15 (AB)_n

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 A y B 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.

AAA-AA-BBB-BB

25 En otras realizaciones, los copolímeros de bloques no tienen habitualmente un tercer tipo de bloque, que comprende comonómero(s) diferente(s). En 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 sub-bloques) de composición distinta, tal como un segmento terminal, que tiene una composición sustancialmente diferente que el resto del bloque.

30 Los polímeros de 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 menor que 5 por ciento en peso, y preferiblemente menor que 2 por ciento en peso, en base al peso del polímero. En algunas realizaciones, los segmentos duros comprenden en su totalidad o sustancialmente en su totalidad etileno. 35 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. 40

Con frecuencia los segmentos blandos pueden estar presentes en un interpolímero de bloques de un 1 por ciento en peso a un 99 por ciento en peso, del peso total del interpolímero de bloques, preferentemente de un 5 por ciento en peso a un 95 por ciento en peso, de un 10 por ciento en peso a un 90 por ciento en peso, de un 15 por ciento en peso a un 85 por ciento en peso, de un 20 por ciento en peso a un 80 por ciento en peso, de un 25 por ciento en peso a un 75 por ciento en peso, de un 30 por ciento en peso a un 70 por ciento en peso, de un 35 por ciento en peso a un 65 por ciento en peso, de un 40 por ciento en peso a un 60 por ciento en peso, o de un 45 por ciento en peso a un 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 RMN. Dichos métodos y cálculos se divulgan en la Solicitud de Estados Unidos en tramitación con la presente N°. 2006/0199930-A1 presentada el 15 de marzo de 2006 y la Publicación PCT N°. WO 2005/090427, presentada el 17 de marzo de 2005. 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. 55

La expresión "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 los cristalitos 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 de multi-bloque se caracterizan por las distribuciones únicas de índice de polidispersidad (PDI o Mw/Mn), distribución de longitud de bloques y/o distribución de número de bloques debido al proceso 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.

La "resistencia al sellado" es la resistencia de un sellado térmico a temperatura ambiente después de que se ha formado el sellado y ha alcanzado su resistencia total.

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 divulga un intervalo numérico con un límite inferior, RL, y un límite superior, RU, cualquier número que se encuentre dentro del intervalo se divulga de forma específica. En particular, se describen específicamente los siguientes números dentro del intervalo: $R = R^L + k(R^U - R^L)$, en la que k es una variable que varía desde un 1 por ciento a un 100 por ciento con un incremento de un 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 han definido con anterioridad.

En la presente memoria, se proporcionan películas orientadas que comprenden una composición polimérica que comprende al menos un interpolímero de bloques de etileno/a-olefina, en la que el interpolímero de etileno/a-olefina:

(a) tiene un 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 gramos/cm³, en el que los valores numéricos de T_m y d corresponden a la relación:

$$T_m > -6553,3 + 13735(d) - 7051,7(d)^2,$$

y

(b) tiene un 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 el que los valores numéricos de ΔT y ΔH tienen la siguiente relación:

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

para ΔH mayor de cero y hasta 130 J/g,

$$\Delta T \geq 48^\circ\text{C}$$

para ΔH mayor de 130 J/g, en el que el pico de CRYSTAF está determinado mediante el uso de al menos 5 por ciento del polímero acumulado, y si menos de 5 por ciento del polímero tiene un pico CRYSTAF identificable, entonces la temperatura de CRYSTAF es de 30°C; y

(c) tiene una recuperación elástica, R_e , en porcentaje a 300 por ciento de tensión y 1 ciclo medido con una película moldeada por compresión de interpolímero de etileno/a-olefina, y tiene una densidad, d, en gramos/cm³, en el que los valores numéricos de R_e y d cumplen la siguiente relación cuando el interpolímero de etileno/a-olefina está sustancialmente libre de una fase reticulada:

$$R_e > 1481 - 1629(d);$$

y

(g) tiene un índice medio de bloques mayor que cero y hasta 1,0 y una distribución de peso molecular, M_w/M_n , mayor que 1,3.

La tensión de contracción de la película orientada estirada a 110°C es menor de 3 MPa, preferentemente menor de 2,5 MPa o menor de 2,0 MPa. En otras realizaciones, la tensión de contracción de la película orientada a 115°C es menor de 1,2 MPa o menor de 1,0 MPa.

En determinadas realizaciones, el % de contracción de la película orientada es de al menos un 7,5 % o al menos un 8,5 %, a una temperatura de contracción de 95°C por medio de ASTM D-2732. En otras realizaciones, la densidad del interpolímero de etileno/α-olefina es de 0,85 g/cm³ (g/cc) a 0,92 g/cm³ (g/cc).

- 5 En determinadas realizaciones, la resistencia al desgarro de Elmendorf de la película orientada es al menos 0,05 N, al menos 0,1 N, al menos 0,15 N, al menos 0,2 N, al menos 0,25 N, al menos 0,3 N, al menos 0,35 N o al menos 0,4 N por medio de ASTM D-1922. En otras realizaciones, la resistencia al desgarro del Elmendorf de la película orientada tanto en la dirección de la máquina como en la dirección transversal es al menos 0,05 N, al menos 0,1 N, al menos 0,15 N, al menos 0,2 N, al menos 0,25 N, al menos 0,3 N, al menos 0,35 N o al menos 0,4 N, por medio de ASTM D-1922. En realizaciones adicionales, la resistencia al desgarro de Elmendorf de la película orientada en la
- 10 dirección transversal es de al menos 0,3 N por medio de ASTM D-1922. En realizaciones adicionales, la resistencia al desgarro de Elmendorf de la película orientada en la dirección transversal es de 0,4 N por medio de ASTM D-1922.

En algunas realizaciones, el índice en masa fundida (I₂) del interpolímero de etileno/α-olefina es de 0,2 g/10 minutos a 15 g/10 minutos. En otras realizaciones, el índice en masa fundida (I₂) es de 0,5 g/10 minutos a 3 g/10 minutos.

- 15 En determinadas realizaciones, la película orientada es una película con orientación monoaxial. En otras realizaciones, la película orientada es una película con orientación biaxial.

Interpolímeros de etileno/α-olefina

- 20 Los interpolímeros de etileno/α-olefina divulgados en la presente memoria (también denominados como "interpolímero de la invención" o "polímero de la invención") comprenden etileno y uno o más comonómeros de α-olefina copolimerizables en forma polimerizada, caracterizados por bloques múltiples o segmentos de dos o más unidades monoméricas polimerizadas que difieren en cuanto a propiedades físicas o químicas (interpolímero de bloques), preferentemente un copolímero de multi-bloques. Los interpolímeros de etileno/α-olefina se caracterizan por uno o más de los aspectos descritos como se muestra a continuación.

- 25 En un aspecto, los interpolímeros de etileno/α-olefina divulgados en la presente memoria tienen un M_w/M_n de 1,7 a 3,5 y al menos un punto de fusión, T_m, en grados Celsius y densidad, d, en gramos/centímetro cúbico, en el que los valores numéricos de las variables corresponden a la relación:

$$T_m > -6553,3 + 13735(d) - 7051,7(d)^2,$$

o

$$T_m > -2002,9 + 4538,5(d) - 2422,2(d)^2,$$

- 30 o

$$T_m > -6288,1 + 13141(d) - 6720,3(d)^2,$$

o

$$T_m > 858,91 - 1825,3(d) + 11182,8(d)^2,$$

- 35 Dicha relación de punto de fusión/densidad se ilustra en la Figura 1. A diferencia de los copolímeros aleatorios tradicionales de etileno/α-olefina cuyos puntos de fusión disminuyen al disminuir las densidades, los interpolímeros de la invención (representados por diamantes) exhiben puntos de fusión sustancialmente independientes de la densidad, en particular cuando la densidad está entre 0,87 g/cm³ (g/cc) y 0,95 g/cm³ (g/cc). Por ejemplo, el punto de fusión de dichos polímeros está dentro del intervalo de 110°C a 130°C, cuando la densidad varía de 0,875 g/cm³ (g/cc) a aproximadamente 0,945 g/cm³ (g/cc). En algunas realizaciones, el punto de fusión de dichos polímeros está
- 40 dentro del intervalo de 115°C a 125°C, cuando la densidad varía de 0,875 g/cm³ (g/cc) a 0,945 g/cm³ (g/cc).

En otro aspecto, los interpolímeros de etileno/α-olefina comprenden, en forma polimerizada, etileno y una o más α-olefinas y se caracterizan por un ΔT, en grados Celsius, definido como la temperatura para el pico de Calorimetría de Barrido Diferencial ("DSC") menos la temperatura para el pico más alta por Separación de Análisis de Cristalización ("CRYSTAF") y un calor de fusión en J/g, ΔH, y ΔT y ΔH cumplen las siguientes relaciones:

- 45 ΔT > -0,1299(ΔH) + 62,81,

o

$$\Delta T > -0,1299(\Delta H) + 64,38$$

o

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

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 otro aspecto, los interpolímeros de etileno/a-olefina tienen una fracción molecular que eluye entre 40°C y 130°C cuando se separa usando Separación por Elución Creciente de Temperatura ("TREF"), caracterizada por que dicha fracción tiene un contenido comonomérico molar más elevado, preferentemente al menos un 5 por ciento más elevado, más preferentemente al menos un 10 por ciento más elevado, que la fracción comparable de interpolímero aleatorio de etileno que eluye entre las mismas temperaturas, en el que el interpolímero comparable aleatorio de etileno contiene el(los) mismo(s) comonomero(s), y tiene un índice en masa fundida, densidad y contenido molar de comonomero (basado en el polímero completo) dentro de un 10 por ciento del valor correspondiente al 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 valor correspondiente al interpolímero de bloques.

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

$R_e > 1481 - 1629(d)$;

o

$R_e \geq 1491 - 1629(d)$;

o

$R_e \geq 1501 - 1629(d)$;

o

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

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 etileno/a-olefina tienen una resistencia de tracción por encima de 10 MPa, preferentemente una resistencia de tracción ≥ 11 MPa, más preferentemente una resistencia de tracción ≥ 13 MPa y/o un estiramiento hasta rotura de al menos 600 por ciento, más preferentemente al menos 700 por ciento, de forma altamente preferida al menos 800 por ciento, y lo más preferentemente de al menos 900 por ciento, a una tasa de separación de cabecera de 11 cm/minuto.

En otras realizaciones, los interpolímeros de etileno/a-olefina tienen (1) una relación de módulo de almacenamiento, $G'(25^\circ\text{C})/G'(100^\circ\text{C})$ de 1 a 50, preferentemente de 1 a 20, más preferentemente de 1 a 10; y/o (2) una deformación mecánica 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 una deformación mecánica por compresión de 0 por ciento.

En otras realizaciones, los interpolímeros de etileno/a-olefina tienen una deformación mecánica por compresión a 70°C menor de un 80 por ciento, menor de un 70 por ciento, menor de un 60 por ciento, o menor de un 50 por ciento. Preferiblemente, la deformación mecánica 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 etileno/a-olefina tienen un calor de fusión menor de 85 J/g y/o una resistencia a la formación de bloques de pellas igual o menor de 100 libras/pie² (4800 Pa) preferentemente igual o menor de 50 libras/pie² (2400 Pa), especialmente igual o menor de 5 libras/pie² (240 Pa) y tan baja como 0 libras/pie² (0 Pa).

En otras realizaciones, los interpolímeros de etileno/a-olefina comprenden, en forma polimerizada, al menos 50 por ciento en moles de etileno y tienen una deformación mecánica por compresión a 70°C menor de un 80 por ciento, preferentemente menor de un 70 por ciento o menor de un 60 por ciento, lo más preferentemente menor de un 40 a un 50 por ciento y por debajo de un valor próximo a cero por ciento.

En algunas realizaciones, los copolímeros de 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 polidispersados como una distribución de tamaños de bloque polidispersados, y poseen una distribución más probable de longitudes de bloque. Los copolímeros de 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 comonómero puede medirse usando cualquier técnica adecuada, prefiriéndose las técnicas basadas en espectroscopia de resonancia magnética nuclear ("RMN"). Además, para polímeros o mezclas de polímeros que tienen curvas TREF relativamente amplias, deseablemente el polímero se separa primero usando TREF en fracciones que tienen cada una de ellas un intervalo de temperatura de elución de 10°C o menos. Esto es, cada fracción de elución 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 comonómero molar más alto que una fracción correspondiente del interpolímero comparable.

En otro aspecto, el polímero de la invención es un interpolímero de olefina, que preferentemente comprende etileno y uno o más comonómeros polimerizables en forma polimerizada, caracterizado por bloques múltiples (es decir, al menos dos bloques) o segmentos de dos o más unidades monoméricas polimerizadas que difieren en cuanto a propiedades físicas o químicas (interpolímero bloqueado), lo más preferentemente un copolímero de multi-bloques, presentando dicho interpolímero de bloques un pico (pero no 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 comonómero estimado por medio de espectroscopia de infra-rojos cuando se expande usando un cálculo de área de anchura completa a la mitad del máximo (FWHM), tiene un contenido molar medio de comonómero más elevado, preferentemente al menos un 5 por ciento más elevado, más preferentemente al menos un 10 por ciento más elevado, que el de un pico de interpolímero de etileno aleatorio comparable a la misma temperatura de elución y expandido usando el cálculo de área de anchura completa a la mitad del máximo (FWHM), en el que dicho interpolímero de etileno aleatorio comparable tiene el(los) mismo(s) comonómero(s) y tiene un índice en masa fundida, densidad y contenido molar de comonómero (basado en el polímero total) dentro de un 10 por ciento el valor 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 interpolímero de bloques. El cálculo de anchura completa a la mitad del máximo (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, se define el área FWHM como el área bajo la curva entre T_1 y T_2 , en el que T_1 y T_2 son puntos determinados, a la izquierda y derecha del pico de ATREF, dividiendo la altura de pico entre dos, y a continuación dibujando una línea horizontal hasta la línea base, que intersecta las partes izquierda y derecha de la curva ATREF. Se hace una curva de calibración para el contenido de comonómero usando copolímeros de etileno/a-olefina aleatorios, representando gráficamente el contenido de comonómero por RMN 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 comonómero de interés. El contenido de comonómero 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 comonómero puede medirse usando cualquier técnica adecuada, prefiriéndose las técnicas basadas en espectroscopia de resonancia magnética nuclear ("RMN"). Usando esta técnica, dichos interpolímeros de bloques tienen un contenido molar más elevado que el correspondiente interpolímero comparable.

Preferentemente, para los interpolímeros de etileno y 1-octeno, el interpolímero de bloques tiene un contenido monomérico de la fracción TREF que eluye entre 40 y 130°C mayor o igual que la cantidad $(-0.2013)T + 20,07$, más preferentemente mayor o igual que la cantidad $(-0,2013)T + 21,07$, en la que T es el valor numérico de la temperatura de elución máxima de la fracción de TREF que se compara, medido 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 comonómero 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 muestran contenidos de comonómero para las fracciones de varios interpolímeros de bloques de etileno/1-octeno divulgados en la presente memoria (copolímeros de multi-bloque). 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 comonómero de las fracciones poliméricas para el Ejemplo 5 y el Ejemplo Comparativo F que se comentan a continuación. El pico que eluye de 40°C a 130°C, preferentemente de 60°C a 95°C, para ambos polímeros se separa en tres partes, eluyendo cada una de ellas en un intervalo de temperatura menor de 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 molar de comonómero mayor que el valor determinado a partir de la curva de calibración a la misma temperatura de elución TREF, preferentemente al menos un 5 por ciento mayor, más preferentemente al menos un 10 por ciento mayor.

Además de los aspectos y propiedades anteriores descritos en la presente memoria, 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 preferentemente comprende etileno y uno o más comonómeros copolimerizables en forma polimerizada, caracterizado por bloques o segmentos múltiples de dos o más unidades monoméricas polimerizadas que difieren en cuanto a propiedades físicas y químicas (interpolímero en forma de bloques), lo más preferentemente un copolímero de muti-bloques, presentando dicho interpolímero de bloques una fracción molecular que eluye entre 40°C y 130°C, cuando se separa usando incrementos de TREF, caracterizado por que dicha fracción tiene un contenido molar de comonómero más elevado, preferentemente al menos un 5 por ciento más elevado, más preferentemente al menos un 10, 15, 20 o 25 por ciento más elevado, que el valor de una fracción comparable de interpolímero de etileno aleatorio que eluye entre las mismas temperaturas, en el que dicho interpolímero comparable de etileno aleatorio comprende el(los) mismo(s) comonómero(s), preferentemente es el(los) mismo(s) comonómero(s), y un índice en masa fundida, densidad y contenido molar de comonómero (basado en el polímero total) dentro de un 10 por ciento del valor del interpolímero en forma de bloques. Preferiblemente, la Mw/Mn del interpolímero comparable está también dentro de 10 por ciento del valor correspondiente al interpolímero de bloques y/o el interpolímero comparable tiene un contenido de comonómero total dentro de 10 por ciento en peso del valor correspondiente al interpolímero de bloques.

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

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

En otro aspecto, el polímero de la invención es un interpolímero de olefina, que preferentemente comprende etileno y uno o más comonómeros copolimerizables en forma polimerizada, caracterizado por múltiples bloques o segmentos de dos o más unidades polimerizadas que difieren en cuanto a propiedades físicas y químicas (interpolímero de bloques), lo más preferentemente un copolímero de muti-bloques, presentando dicho interpolímero de bloques una fracción molecular que eluye entre 40°C y 130°C, cuando se separa usando incrementos de TREF, caracterizado por que cada fracción que tiene un contenido comonomérico de al menos un 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 preferentemente, dichas fracciones poliméricas, que tienen al menos un 1 por ciento en moles de comonómero, tienen un punto de fusión DSC que corresponde a la ecuación:

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

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

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

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

$$5 \quad \text{Calor de fusión (J/gm)} \leq (1,1312)(\text{temperatura de elución ATREF en Celsius}) - 22,97.$$

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

La composición comonomérica del pico TREF se puede medir usando un detector de infra-rojos IR4 disponible en Polymer Char, Valencia, España (<http://www.polvmerchar.com/>).

10 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 entre 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.

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 RMN). El contenido de comonomero de un pico ATREF de un polímero se puede estimar mediante aplicación de la calibración de referencia de la relación de las áreas para la respuesta individual de CH_3 y CH_2 (es decir, la relación de área CH_3/CH_2 frente al contenido de comonomero).

25 El área de los picos puede calcularse usando un cálculo de anchura completa a la mitad del máximo (FWHM) después de aplicar las líneas de base apropiadas para integrar las respuestas de señal individuales del cromatograma TREF. El cálculo de anchura completa a la mitad del máximo se basa en la relación del área de respuesta de metilo con respecto a metileno [CH_3/CH_2] del detector de infra-rojos de ATREF, en el que el pico más alto (el más elevado) se identifica a partir de la línea base, y entonces 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 T1 y T2, donde T1 y T2 son puntos determinados, a la izquierda y derecha del pico ATREF, dividiendo la altura de pico entre dos, y dibujando después una línea horizontal a la línea de base, que intersecta las porciones izquierda y derecha de la curva ATREF.

La aplicación de espectroscopia 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.

En otras realizaciones, el interpolímero de etileno/a-olefina se caracteriza por un índice medio de bloques, ABI, que es mayor que cero y hasta 1,0 y una distribución de peso molecular, M_w/M_n , mayor que 1,3. El índice de bloques medio, ABI, es la media ponderada 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:

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

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

45 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):

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

50 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 RMN o IR como se ha descrito con anterioridad. P_{AB} es la fracción en moles de etileno del interpolímero completo de etileno/a-olefina (antes de la separación), que también se puede medir por medio de RMN 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 medio de bloques ponderado, ABI, para el polímero completo. En algunas realizaciones, ABI es mayor que cero pero menor que 0,3 o de 0,1 a 0,3. En otras realizaciones, ABI es mayor que 0,3 y hasta 1,0. 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.

Otras característica del interpolímero de etileno/a-olefina de la invención es que el interpolímero de etileno/a-olefina de la invención comprende al menos una fracción polimérica que se puede obtener por medio de TREF de preparación, en la que la fracción tiene un índice de bloques mayor que 0,1 y hasta 1,0 y una distribución de peso molecular, 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 polimérica tiene un índice de bloques mayor que 0,1 y hasta 1,0, mayor que 0,2 y hasta 1,0, mayor que 0,3 y hasta 1,0, mayor que 0,4 y hasta 1,0, o mayor que 0,4 y hasta 1,0. En otras realizaciones, la fracción de polímero tiene un índice de bloques mayor que 0,1 y hasta 0,5, mayor que 0,2 y hasta 0,5, mayor que 0,3 y hasta 0,5, o mayor que 0,4 y hasta 0,5. En otras realizaciones, la fracción de polímero tiene un índice de bloques mayor que 0,2 y hasta 0,9, mayor que 0,3 y hasta 0,8, mayor que 0,4 y hasta 0,7, o mayor que 0,5 y hasta 0,6.

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 puede tener, solos o en combinación con cualesquiera otras propiedades divulgadas en la presente memoria, un módulo de almacenamiento, G' , tal que $\log(G')$ sea mayor o igual que 400 kPa, preferentemente mayor o igual que 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 la expresión "relativamente plano" en este contexto se quiere decir que el $\log G'$ (en Pascales) disminuye en menos de un orden de magnitud entre 50 y 100°C, preferiblemente entre 0 y 100°C).

Los interpolímeros de la invención pueden caracterizarse de forma adicional por una profundidad de penetración de análisis termomecánico de 1 mm a una temperatura de al menos 90°C, así como también un módulo flexural de 3 kpsi (20 MPa) a 13 kpsi (90 MPa). Alternativamente, los interpolímeros de la invención pueden tener una profundidad de penetración de análisis termomecánico de 1 mm a una temperatura de al menos 104°C, así como un módulo de flexión de al menos 20 MPa (3 kpsi). Pueden caracterizarse por tener una resistencia a la abrasión (o pérdida de volumen) menor que 90 mm³. 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 etileno/a-olefina pueden tener un índice en masa fundida, I_2 , de 0,01 a 2000 g/10 minutos, preferentemente de 0,01 a 1000 g/10 minutos, más preferentemente de 0,01 a 500 g/10 minutos, y

especialmente de 0,01 a 100 g/10 minutos. En ciertas realizaciones, los interpolímeros de etileno/a-olefina tienen un índice en masa fundida, 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 en masa fundida para los polímeros de etileno/a-olefina es 1 g/10 minutos, 3 g/10 minutos o 5 g/10 minutos.

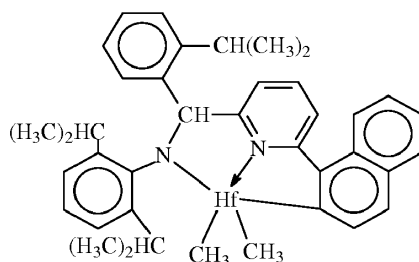
- 5 Los polímeros pueden tener pesos moleculares, M_w , de 1.000 g/mol a 5.000.000 g/mol, preferiblemente de 1.000 g/mol a 1.000.000, más preferiblemente de 10.000 g/mol a 500.000 g/mol, y especialmente de 10.000 g/mol a 300.000 g/mol. La densidad de los polímeros de la invención puede ser de 0,80 a 0,88 g/cm³, y preferentemente para los polímeros que contienen etileno de 0,85 g/cm³ a 0,97 g/cm³. En determinadas realizaciones, la densidad de los polímeros de etileno/a-olefina varía de 0,860 a 0,925 g/cm³ o de 0,867 a 0,910 g/cm³.
- 10 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 PTC N° PCT/US 2005/008917, presentada el 17 de marzo de 2005. Por ejemplo, dicho método comprende poner en contacto etileno y opcionalmente uno o más monómeros polimerizables por adición diferente de etileno en condiciones de polimerización por adición con una composición de catalizador que
- 15 comprende:

La mezcla o producto de reacción que resulta de combinar:

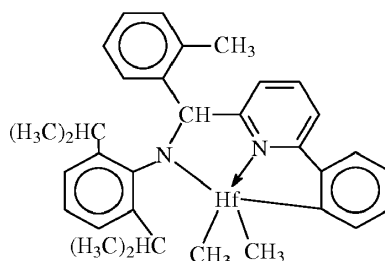
- (A) un primer catalizador de polimerización de olefinas que tiene un alto índice de incorporación de comonómero,
- 20 (B) un segundo catalizador de polimerización de olefinas que tiene un índice de incorporación de comonómero menor que 90 por ciento, preferiblemente menor que 50 por ciento, lo más preferiblemente menor que 5 por ciento del índice de incorporación de comonómero del catalizador (A), y
- (C) un agente de lanzamiento de cadena.

Los catalizadores representativos y el agente de lanzamiento de cadena son como se muestra a continuación.

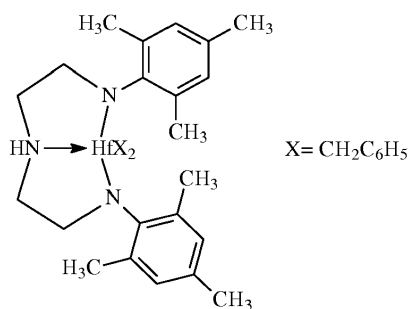
- 25 El Catalizador (A1) es [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(2-isopropilfenil)(α-naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]hafnio dimetilol, preparado de acuerdo con las consideraciones de los documentos WO 03/40195, 2003 US 0204017, USSN 10/429.024, presentado el 2 de mayo de 2003, y WO 04/24740.



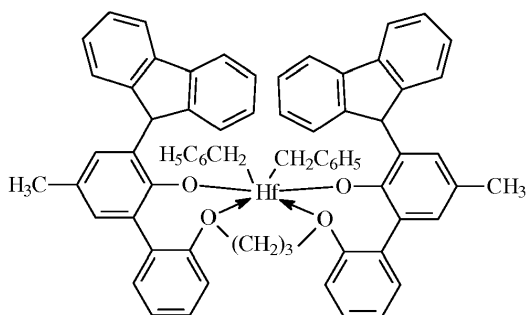
- 30 El Catalizador (A2) es [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(2-metilfenil)(1,2-fenilen-(6-piridin-2-diil)metano)]hafnio dimetilo, preparado de acuerdo con las consideraciones de los documentos WO 03/40195, 2003US0204017 y WO 04/24740.



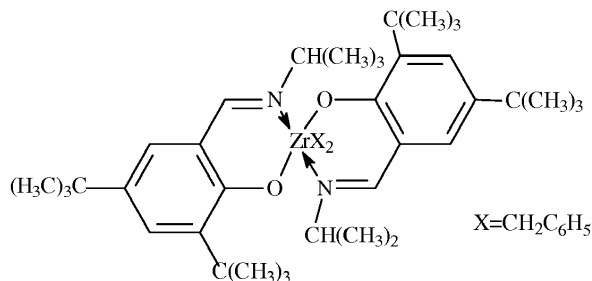
El catalizador (A3) es bis[N,N''-(2,4,6-tri(metilfenil)amido)etilendiamino]hafnio dibencilo.



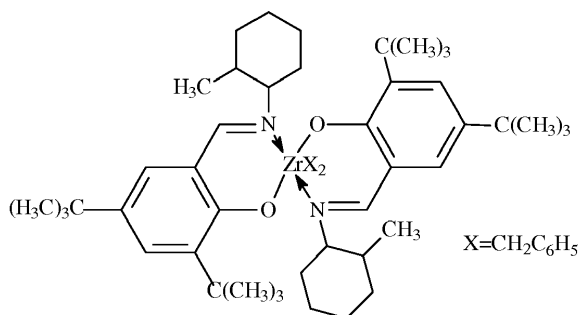
El catalizador (A4) es bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)ciclohexano-1,2-diilcirconio (IV) dibencilo, preparado sustancialmente según las explicaciones del documento US-A-2004/0010103.



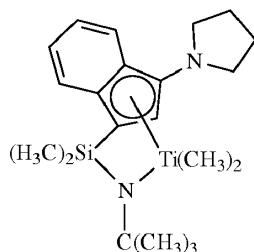
- 5 El catalizador (B1) es 1,2-bis-(3,5-di-t-butilfenilen)(1-(N-(1-metiletil)imino)metil)(2-oxoil)circonio dibencilo.



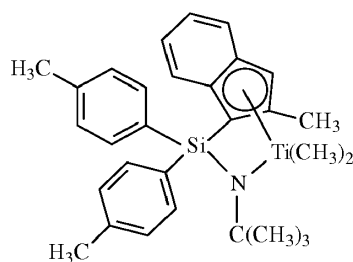
El Catalizador (B2) es 1,2-bis-(3,5-di-t-butilfenilen)(1-(N-(2-metilciclohexil)-imino)metil)(2-oxoil) circonio dibencilo.



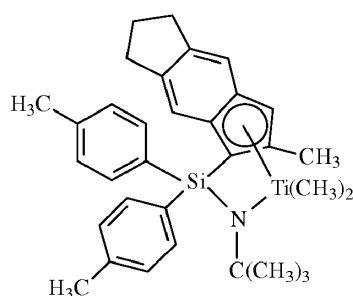
- 10 El catalizador (C1) es (t-butilamido)dimetil(3-N-pirrolil-1,2,3,3a,7a-η-inden-1-il)silanotitanio dimetilo, preparado sustancialmente según las técnicas de la patente de EE.UU. 6.268.444:



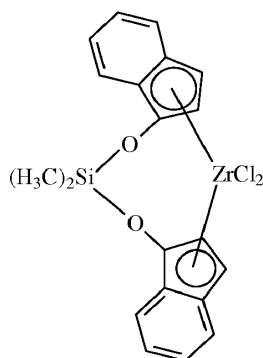
El catalizador (C2) es (t-butilamido)di(4-metilfenil)(2-metil-1,2,3,3a,7a-η-inden-1-il)silanotitanio dimetilo, preparado sustancialmente según las técnicas del documento US-A-2003/004286:



5 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:



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



10 Agentes de lanzamiento. Los agentes de lanzamiento 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-butoxido) de etilcinc.

20 Preferiblemente, el procedimiento anterior toma la forma de un procedimiento continuo en disolución para formar copolímeros de bloques, especialmente copolímeros de multibloques, preferiblemente copolímeros de 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 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 lanzamiento de cadena hasta el catalizador llega a ser ventajoso en comparación con el crecimiento de cadenas, y se forman con alta eficacia copolímeros de multibloques, especialmente copolímeros de multibloques lineales.

25 Los interpolímeros de la invención se pueden diferenciar de los copolímeros aleatorios convencionales, mezclas físicas de polímeros, y copolímeros de bloques preparados por medio de adición de monómero secuencial, catalizadores fluxionales, técnicas de polimerización aniónica o catiónica en desarrollo. 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 una deformación mecánica por compresión más baja, particularmente a temperaturas elevadas, relajación del esfuerzo más baja, resistencia a la fluencia más alta, resistencia al desgarro más alta, resistencia a la formación de bloques más alta, deformación mecánica más rápida debida 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 materiales de relleno.

Los interpolímeros de la invención también exhiben una cristalización y una relación de distribución de ramificación únicas. Es decir, los interpolímeros de la invención tienen una diferencia relativamente grande entre la temperatura máxima más elevada medida usando CRYSTAF y DSC como función del calor de fusión, especialmente cuando se comparan con polímeros aleatorios que contienen los mismos monómeros y el nivel de monómero de las mezclas físicas de polímeros, tal como una mezcla de polímero de elevada densidad y un copolímero de baja densidad, a una densidad total equivalente. Se piensa que esta característica única de los interpolímeros de la invención se debe a la distribución única del comonómero en bloques dentro de la cadena principal polimérica. En particular, los interpolímeros de la invención pueden comprender bloques alternantes de diferentes contenido monomérico (incluyendo los bloques de homopolímero). Los interpolímeros de la invención pueden también comprender una distribución en número y/o tamaño de bloque de los bloques poliméricos de diferente densidad o contenido de comonómero, que es un tipo de distribución de Schultz-Flory. Además, los interpolímeros de la invención también tienen un punto de fusión máximo único y un perfil de temperatura de cristalización que es sustancialmente independiente de la densidad de polímero, módulo, y morfología. 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 de la invención pueden prepararse usando técnicas para ejercer influencia sobre el grado o nivel de formación de bloques. 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 lanzamiento, así como la temperatura de polimerización, y otras variables de polimerización. Un beneficio sorprendente de este fenómeno es el descubrimiento de que, según se aumenta el grado de formación de bloques, las propiedades ópticas, la resistencia al desgarro y las propiedades de recuperación a alta temperatura del polímero resultante mejoran. 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 lanzamiento altas con niveles bajos de terminación de cadena) se suprimen eficazmente otras formas de terminación del polímero. Por consiguiente, se aprecia escasa o nula eliminación de β -hidruro en la polimerización de mezclas de comonómero de etileno/a-olefina de acuerdo con las realizaciones divulgadas en la presente memoria, y los bloques cristalinos resultantes son altamente, o de forma sustancialmente completa, lineales y poseen escasa o nula ramificación de cadena larga.

Los polímeros con extremos de cadena altamente cristalinos se pueden preparar de forma selectiva de acuerdo con realizaciones divulgadas en la presente memoria. En aplicaciones elastoméricas, reducir la cantidad relativa de polímero que termina con un bloque amorfo reduce el efecto de dilución intermolecular sobre regiones cristalinas. Este resultado puede obtenerse eligiendo agentes de transporte de cadena y catalizadores que tengan una respuesta apropiada al hidrógeno u otros agentes de terminación 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 están 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 el reinicio 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 de multibloques resultante son de forma preferida altamente cristalinos.

Los interpolímeros de etileno y α -olefina usados en las realizaciones divulgadas en la presente memoria son preferentemente 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 alquienilbenceno. Los comonómeros insaturados adecuados útiles para polimerizar con etileno incluyen, por ejemplo, monómeros etilénicamente insaturados, dienos conjugados o no conjugados, polienos, alquienilbencenos, 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 apropiados incluyen estireno, estirenos con sustitución de halógeno o alquilo, vinilbenzociclobutano, 1,4-hexadieno, 1,7-octadieno y nafténicos (por ejemplo, ciclopenteno, ciclohexeno y cicloocteno).

Aunque se prefieren interpolímeros de etileno/a-olefina, también se pueden usar otros polímeros de etileno/olefina. Las olefinas tal y como se usan en la presente memoria hacen referencia a compuestos basados en hidrocarburos insaturados con al menos un doble enlace carbono-carbono. Dependiendo de la selección de los catalizadores, se puede usar cualquier olefina en las realizaciones divulgadas en la presente memoria. Preferentemente, las olefinas apropiadas son compuestos aromáticos y alifáticos C₃-C₂₀ que contienen insaturación vinílica, así como compuestos cíclicos, tales como ciclobuteno, ciclopenteno, dicitropentadieno y norborneno, incluyendo pero sin limitarse a, norborneno sustituido en las posiciones 5 y 6 con grupos de ciclohidrocarbilo e hidrocarbilo C₁-C₂₀. También se incluyen mezclas de dichas olefinas así como mezclas de dichas olefinas con compuestos de diolefina C₄-C₄₀.

Los ejemplos de monómeros de olefina incluyen, pero sin limitarse 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, norbonadieno, etiliden norborneno, ciclopenteno, ciclohexeno, dicitropentadieno, cicloocteno, dienos C₄-C₄₀, incluyendo pero sin limitarse a, 1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, otras olefinas C₄-C₄₀ y similares. En ciertas realizaciones, la α -olefina es propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno o una combinación de los mismos. Aunque se puede usar potencialmente cualquier hidrocarburo que contenga un grupo vinílico en las realizaciones divulgadas en la presente memoria, las cuestiones prácticas tales como disponibilidad del monómero, coste y capacidad de eliminación apropiada del monómero que no ha reaccionado resultante del polímero pueden llegar a ser más problemáticas a medida que el peso molecular del monómero se hace demasiado elevado.

Los procedimientos de polimerización descritos en la presente memoria son muy adecuados para la producción de polímeros olefínicos 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 C₃-C₂₀, que comprende opcionalmente un dieno C₄-C₂₀, que tienen propiedades mejoradas.

Los monómeros de dieno no conjugados apropiados pueden ser un hidrocarburo de cadena lineal, de cadena ramificada o cíclica 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 dihidrocineno, 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 tetrahydroindeno, metil tetrahydroindeno, dicitropentadieno, 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 norbonadieno. 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 dicitropentadieno (DCPD). Los dienos especialmente preferidos son 5-etiliden-2-norborneno (ENB) y 1,4-hexadieno (HD).

Una clase de polímeros deseable que se puede preparar de acuerdo con las realizaciones divulgadas en la presente memoria son interpolímeros elastoméricos de etileno, una olefina C₃-C₂₀, 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 CH₂=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 de 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, dicitropentadieno, 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 uniforme o aleatoriamente por todo el polímero, se utilizan más eficazmente, y posteriormente la densidad de reticulación del polímero puede controlarse mejor. Tales elastómeros aptos para reticulación y los productos curados tienen propiedades ventajosas, que incluyen una resistencia a la tracción más alta y una mejor recuperación elástica.

En algunas realizaciones, los interpolímeros de la invención preparados con dos catalizadores que incorporan cantidades diferentes de comonómero tienen una relación en peso de bloques formados a partir de los mismos de

95:5 a 5:95. De manera deseable, los polímeros elastoméricos tienen un contenido de etileno de un 20 a un 90 por ciento, un contenido de dieno de un 0,1 a un 10 por ciento, y un contenido de α -olefina de un 10 a un 80 por ciento, basado en el peso total del polímero. Más preferiblemente, los polímeros elastoméricos de 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 expresado en peso (M_w) de 10.000 a 2.500.000, preferentemente de 20.000 a 500.000, más preferentemente de 20.000 a 350.000, y una polidispersidad menor de 3,5, más preferentemente menor de 3,0, y una viscosidad de 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 etileno/ α -olefina pueden funcionalizarse por medio de la incorporación de al menos un grupo funcional en su estructura de polímero. 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. Dichos grupos funcionales pueden injertarse en un interpolímero de etileno/ α -olefina, o se pueden copolimerizar 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 maleico.

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 SymyxTM Rapid GC para determinar los datos de peso molecular de cada muestra. Se usa una bomba GilsonTM 350 ajustada a 2,0 ml/minuto de caudal para bombear 1,2-diclorobenceno purgado con helio estabilizado a 300 ppm de Ionol como fase móvil a través de tres columnas de Plgel de 10 micrómetros (μ m) Mixed B de 300 mm x 7,5 mm colocadas en serie y calentadas a 160°C. Se usa un Detector Polymer Labs ELS 1000TM con Evaporador ajustado a 250°C, Nebulizador ajustado a 165°C y caudal de nitrógeno ajustado a 1,8 SLM a una presión de 60-80 psi (400-600 kPa) de N₂. Las muestras poliméricas se calientan a 160°C y se inyecta cada muestra en un bucle de 250 μ m usando un robot de manipulación de líquidos y una aguja caliente. 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 EpochTM. 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 normalizado

Las distribuciones de ramificación se determinan por separación 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 hora 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 derivadas. Para calcular la curva CRYSTAF, los parámetros de procesamiento preferidos son con un límite de temperatura de 70°C y con parámetros de suavizado por encima del límite de temperatura de 0,1, y por debajo del límite de temperatura de 0,3.

Método normalizado 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 dispositivo automático de toma de muestra. 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 presiona 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 de caudal (W/g) con respecto a la línea base extraída entre -30°C y el final de la fusión. El calor de fusión se mide como el área bajo la curva de fusión entre -30°C y el fin de la fusión usando una línea de base lineal.

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

El sistema de cromatografía de permeabilidad de gel consiste bien en un instrumento Modelo PL-210TM de Polymer Laboratories o bien en un instrumento Modelo PL-220TM de Polymer Laboratories. La columna y compartimentos del 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.

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 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 máximos 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)): $M_{\text{polietileno}} = 0,431(M_{\text{poliestireno}})$.

Los cálculos de peso molecular equivalente de polietileno se llevan a cabo usando un soporte lógico Viscotek TriSECTM Versión 3.0.

Deformación mecánica por compresión

La deformación mecánica 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

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 de Flexión/Secante/Módulo de Almacenamiento

Las muestras se moldean por compresión usando ASTM D 1928. Los módulos de 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.

Propiedades ópticas

Se moldean por compresión películas de 0,4 mm de espesor usando una prensa caliente (Carver Modelo N°. 4095-4PR1001RTM). 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 de tracción, recuperación y relajación del esfuerzo.

Se mide la claridad usando BYK GardnerTM Haze-gard como se especifica en ASTM D 1746.

Se mide el brillo a 45° usando un BYK Gardner™ Glossmeter Microgloss 45° como se especifica en ASTM D 1746.

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

Propiedades mecánicas - Tracción, Histéresis y Desgarro

- 5 El comportamiento de esfuerzo-deformación en tensión uniaxial se mide usando muestras de ensayo 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 estiramiento hasta rotura se reportan a partir de una media de 5 muestras de ensayo.

- 10 La histéresis a 100% y 300% se determina a partir de una carga cíclica a deformaciones de 100% y 300% usando muestras de ensayo 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:

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

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.

- 20 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:

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

- 25 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.

- 30 Los experimentos de desgarro con muesca de 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 de la muestra de ensayo. 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-estiramiento hasta deformación a carga máxima. Se presenta una media de al menos 3 muestras de ensayo.

TMA

- 35 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.

DMA

- 40 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.

- 45 Se prensa una placa de 1,5 mm y se corta para dar lugar a 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.

- 5 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 en Masa Fundida

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

10 ATREF

- 15 El análisis de separación 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 analizar 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 tasa 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 RMN ^{13}C

- 20 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 RMN 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 transiciones por fichero de datos con un retardo de repetición de pulso de 6 segundos. Para conseguir una relación de señal/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)).

30 Separación del polímero por TREF

- 35 La separación 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.

- 45 Se recogen porciones de aproximadamente 2.000 ml de eluyente de la columna TREF de preparación en un colector de fracciones calientes, 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 masa fundida

- 50 La Resistencia en Masa Fundida (MS) se mide usando un reómetro capilar 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/s². Se registró 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 masa fundida. En el caso de que la fusión del polímero

exhiba resonancia de estiramiento, se toma como resistencia en masa fundida la fuerza de tracción antes del comienzo de la resonancia de estiramiento. La resistencia en masa fundida se registra en centiNewtons ("cN").

Catalizadores

La expresión "durante la noche", si se usa, hace referencia a un tiempo de aproximadamente 16-18 horas, la expresión "temperatura ambiente", hace referencia a una temperatura de 20-25°C, y la expresión "alcanos mixtos" hace referencia a una mezcla de hidrocarburos alifáticos C₆₋₉ obtenida comercialmente y disponible con el nombre comercial ISOPARE® 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-butilsalicilaldehído (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)enil(1-(N-(1-metiletil)imino)metil)(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(CH₂Ph)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-butilsalicilaldehído (10,00 g, 42,67 mmol). La mezcla de reacción se agita durante tres horas y después se enfría hasta -25°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. RMN ¹H es coherente 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(CH₂Ph)₄ (5,28 g, 11,6 mmol) en 600 ml de tolueno. La disolución amarilla resultante se agita durante 1 hora a 25°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 C₁₄₋₁₈)amonio de tetraquis(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(C₆F₅)₄], sustancialmente como se describe en la patente de EE.UU. 5.919.9883, Ej. 2.

Cocatalizador 2. Sal mixta de alquil-C₁₄₋₁₈-dimetilamonio de bis(tris(pentafluorofenil)-aluminio)-2-undecilimidazolida, preparada según la patente de EE.UU. 6.395.671, Ej. 16.

Agentes de lanzamiento Los agentes de lanzamiento 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)i-butilaluminio (SA10), bis(di(n-pentil)amida) de i-butilaluminio (SA11), bis(2,6-di-t-butilfenóxido) de n-octilaluminio (SA12), di(etil(1-naftil)amida) de 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°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) integrado en 48 celdas de reactor individuales en una matriz 6 x 8 que está dotado de un tubo de vidrio prepesado. El volumen de trabajo en cada celda del reactor es 6000 µl. En cada celda se controlan la 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 depósito 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 lanzamiento, 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. 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 seco se pesan, y la diferencia entre este peso y el peso de tara aporta el rendimiento neto del polímero. Los resultados se presentan 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 que la síntesis de copolímeros de bloques lineales por medio de la presente invención queda evidenciada mediante la formación de un copolímero esencialmente monomodal de MWD muy estrecho, cuando DEZ está presente y un producto bimodal de distribución de peso molecular amplia (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 resultantes divulgados en la presente memoria se pueden distinguir en base a la ramificación o densidad.

Tabla 1

Ej.	Cat. (A1) (µmol)	Cat (B1) (µmol)	Cocat (µmol)	MMAO (µmol)	agente de lanzamiento (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

Se puede apreciar que los polímeros producidos de acuerdo con la invención tienen una polidispersidad relativamente estrecha (Mw/Mn) y un contenido de copolímero de bloques grande (trímero, tetrámero o mayor) que los polímeros preparados en ausencia de un agente de lanzamiento.

Se determinan datos característicos 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.

- 5 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.

- 10 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.

- 15 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 valores son coherentes con una resina que es de densidad baja. La diferencia entre la T_m DSC y la $T_{crystaf}$ es 41,8°C.

- 20 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 valores son coherentes con una resina que es de densidad alta. La diferencia entre la T_m DSC y la $T_{crystaf}$ es 47,4°C.

La curva DSC para el comparativo C muestra un punto de fusión (T_m) de 125,3°C con un calor de fusión de 143,0 J/g. La curva CRYSTAF correspondiente muestra el pico más alto a 81,8°C con un área de pico de 34,7 por ciento, así como un pico cristalino más bajo a 52,4°C. La separación entre los dos picos es coherente 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°C.

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

- 30 Las polimerizaciones en disolución continua se llevan a cabo en un reactor de autoclave controlado por ordenador equipado con un agitador interno. Se proporcionan disolvente de alcanos mixtos purificado (ISOPAR™ E disponible en ExxonMobil Chemical Company), etileno a 2,70 libras/horas (1,22 kg/hora), 1-octeno e hidrógeno (cuando se usó) a un reactor de 3,8 litros equipado con una camisa para 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 flujo másico 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 de flujo másico 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 la entrada al reactor. Esta corriente entra en el fondo del reactor. Las disoluciones del componente catalítico se miden usando bombas y medidores de flujo másico 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 intensa. El producto se retira a través de líneas de salida en la parte superior del reactor. Todas las líneas de salida del reactor presentan trazas de vapor y están 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 se presentan en la Tabla 2. Las propiedades del polímero seleccionadas se presentan en la Tabla 3.
- 45

Tabla 2 Detalles del procedimiento para la preparación de polímeros ilustrativos

Ej.	C ₈ H ₁₆ kg/h	Disolv. kg/h	H ₂ sccm ¹	T°C	Cat A1 ² ppm	Flujo de Cat Al kg/h	Cat B2 ³ ppm	Flujo de 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	"	1743	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	1778	1,62	90,0	10,8	261,1
9	"	"	78,43	"	"	"	"	"	"	0,04	"	"	4596	1,63	90,2	10,8	267,9
10	"	"	0,00	123	71,1	0,12	30,3	0,14	0,34	0,19	1743	0,08	415	1,67	90,31	11,1	131,1
11	"	"	"	120	71,1	0,16	"	0,17	0,80	0,15	1743	0,10	249	1,68	89,56	11,1	100,6
12	"	"	"	121	71,1	0,15	"	0,07	"	0,09	1743	0,07	396	1,70	90,02	11,3	137,0
13	"	"	"	122	71,1	0,12	"	0,06	"	0,05	1743	0,05	653	1,69	89,64	11,2	161,9
14	"	"	"	120	71,1	0,05	"	0,29	"	0,10	1743	0,10	395	1,41	89,42	9,3	114,1
15	2,45	"	"	"	71,1	0,14	"	0,17	"	0,14	1743	0,09	282	1,80	89,33	11,3	121,3
16	"	"	"	122	71,1	0,10	"	0,13	"	0,07	1743	0,07	485	1,78	90,11	11,2	159,7
17	"	"	"	121	71,1	0,10	"	0,14	"	0,08	1743	"	506	1,75	89,08	11,0	155,6
18	0,69	"	"	121	71,1	"	"	0,22	"	0,11	1743	0,10	331	1,25	89,93	8,8	90,2
19	0,32	"	"	122	71,1	0,06	"	"	"	0,09	1743	0,08	367	1,16	90,74	8,4	106,0

* Comparativo, no un ejemplo de la invención.

¹ cm³/min estándar² [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(2-isopropilfenil)(α-naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]hafnio dimetilo³ bis-(1-(2-metoxiciclohexil)etil)(2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil)imino) circonio dibencilo⁴ relación molar en el reactor⁵ tasa de producción de polímero⁶ porcentaje de conversión de etileno en el reactor⁷ eficacia, kg polímero/g M, donde g M = g Hf + g Zr

Tabla 3 Propiedades de polímeros ilustrativos

Ej.	Densidad (g/cm ³)	l ₂	l ₁₀	l ₁₀ /l ₂	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 someten a ensayo por DSC y ATREF como con los ejemplos anteriores. Los resultados son los siguientes:

- 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 valores son coherentes con una resina que es de densidad baja. 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 (Tm) 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 valores son coherentes con una resina que es de densidad alta. El delta entre la Tm DSC y la Tcrystaf es 44,6°C.

- 5 La curva DSC para el polímero del comparativo F muestra un pico con un punto de fusión (Tm) 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 Tm DSC y la Tcrystaf es 47,2°C.

Ensayo de propiedades físicas

- 10 Se evalúan muestras poliméricas en cuanto a las propiedades físicas tales como propiedades de resistencia a la temperatura, como queda evidenciado por medio del ensayo de temperatura TMA, la resistencia a la formación de bloques de pellas, la recuperación a temperatura elevada, la deformación mecánica por compresión a temperatura elevada y la relación de módulo de almacenamiento, G'(25°C)/G'(100°C). Se incluyen en los ensayos varios polímeros disponibles en el mercado: G* Comparativo es un copolímero lineal de etileno/1-octeno (AFFINITY®, disponible en The Dow Chemical Company), H* Comparativo es un copolímero lineal sustancialmente elastomérico de etileno/1-octeno (AFFINITY®EG8100, disponible en The Dow Chemical Company), I Comparativo es un copolímero sustancialmente lineal de etileno/1-octeno (AFFINITY®PL1840, disponible en The Dow Chemical Company), J Comparativo es un copolímero de tribloque hidrogenado de estireno/butadieno/estireno (KRATON™ G1652, disponible en KRATON Polymers), K Comparativo es un vulcanizado termoplástico (TPV, una mezcla de poliolefinas que contiene un elastómero reticulado dispersado en la misma). Los resultados se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4. Propiedades Mecánicas a Temperatura Elevada

Ej.	Penetración TMA-1 mm (°C)	Resistencia a la formación de bloques de pellas lb/ft ² (kPa)	G'(25°C)/G'(100°C)	Recuperación de la deformación a 300% (80°C) (tanto por ciento)	Deformación mecánica por compresión (70°C) (tanto por ciento)
D*	51	-	9	Fallo	-
E*	130	-	18	-	-
F*	70	141 (6,8)	9	Fallo	100
5	104	0 (0)	6	81	49
6	110	-	5	-	52
7	113	-	4	84	43
8	111	-	4	Fallo	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

Ej.	Penetración TMA-1 mm (°C)	Resistencia a la formación de bloques de pellas lb/ft ² (kPa)	G'(25°C)/G'(100°C)	Recuperación de la deformación a 300% (80°C) (tanto por ciento)	Deformación mecánica por compresión (70°C) (tanto por ciento)
16	113	-	4	-	42
17	108	0 (0)	4	82	47
18	125	-	10	-	-
19	133	-	9	-	-
G*	75	463 (22,2)	89	Fallo	100
H*	70	213 (10,2)	29	Fallo	100
I*	111	-	11	-	-
J*	107	-	5	Fallo	100
K*	152	-	3	-	40

En la Tabla 4, F Comparativo (que es una mezcla física de dos polímeros resultante de polimerizaciones simultáneas usando el catalizador A1 y B1) tiene una temperatura de penetración de 1 mm de aproximadamente 70°C, mientras que los Ejemplos 5-9 tienen una temperatura de penetración de 1 mm de 100°C o más. Además, los ejemplos 10-19 tienen todos una temperatura de penetración de 1 mm 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 de 1 mm de aproximadamente 107°C, pero tiene una deformación mecánica por compresión muy deficiente (alta temperatura 70°C) de aproximadamente 100 por ciento, y también falló en cuanto a recuperación (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 (bueno) baja, G'(25°C)/G'(100°C), para los polímeros de la invención de 6 o menos, mientras que una mezcla física (F Comparativo) tiene una relación de módulo de almacenamiento de 9 y un copolímero aleatorio de etileno/octeno (G Comparativo) de similar densidad 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 se verán afectados relativamente por la temperatura, y los artículos fabricados preparados a partir de tales polímeros podrán 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 de la Tabla 4 también demuestran que los polímeros divulgados en la presente memoria poseen una mejor resistencia a la formación de bloques de pellas. En particular, el Ejemplo 5 tiene una resistencia a la formación de bloques de pellas de 0 MPa, lo que significa que fluye libremente en las condiciones del ensayo, en comparación con F y G Comparativas que muestran una formación de bloques considerable. La resistencia a la formación de bloques es importante, dado que el transporte a granel de polímeros que tienen resistencias a la formación de bloques grandes puede dar como resultado una aglomeración o apelmazamiento en el almacenamiento o el transporte, dando como resultado propiedades de manipulación deficientes.

La deformación mecánica por compresión a temperatura elevada (70°C) para los polímeros de la invención es generalmente buena, lo que significa generalmente menor de aproximadamente un 80 por ciento, preferentemente menor de aproximadamente un 70 por ciento y especialmente menor de aproximadamente un 60 por ciento. Por el contrario, los F, G, H y J Comparativos tienen todos una deformación mecánica por compresión a 70°C de un 100 por cien (el máximo valor posible, lo que indica ausencia de recuperación). Se necesita especialmente una buena deformación mecánica 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

Ej.	Módulo a flexión (MPa)	Módulo de tracción (MPa)	Resistencia a la tracción (MPa) ¹	Estiramiento hasta rotura ¹ (%)	Resistencia a la tracción (MPa)	Estiramiento hasta rotura (%)	Abrasión: Pérdida de volumen (mm ³)	Resistencia al desgarro con muesca por tracción (mJ)	Recuperación a 100% de deformación 21°C (porcentaje)	Recuperación a 300% de deformación 21°C (porcentaje)	Esfuerzo de retracción a 150% de deformación (kPa)	Deformación mecánica por compresión 21°C (porcentaje)	Relajación del esfuerzo a 50% de deformación ²
D* 12	5	-	10	-	1074	1074	-	-	91	83	760	-	-
E* 895	589	-	31	-	1029	1029	-	-	-	-	-	-	-
F* 57	46	-	12	-	824	824	93	339	78	65	400	42	-
5 30	24	14	16	951	1116	1116	48	-	87	74	790	14	33
6 33	29	-	14	-	938	938	-	-	-	75	861	13	-
7 44	37	15	14	846	854	854	39	-	82	73	810	20	-
8 41	35	13	14	785	810	810	45	461	82	74	760	22	-
9 43	38	-	12	-	823	823	-	-	-	-	-	25	-
10 23	23	-	14	-	902	902	-	-	86	75	860	12	-
11 30	26	-	16	-	1090	1090	-	976	89	66	510	14	30
12 20	17	12	13	961	931	931	-	1247	91	75	700	17	-
13 16	14	-	13	-	814	814	-	691	91	-	-	21	-
14 212	160	-	29	-	857	857	-	-	-	-	-	-	-
15 18	14	12	10	1127	1573	1573	-	2074	89	83	770	14	-
16 23	20	-	12	-	968	968	-	-	88	83	1040	13	-
17 20	18	-	13	-	1252	1252	-	1274	13	83	920	4	-
18 323	239	-	30	-	808	808	-	-	-	-	-	-	-
19 706	483	-	36	-	871	871	-	-	-	-	-	-	-
G* 15	15	-	17	-	1000	1000	-	746	86	53	110	27	50
H* 16	15	-	15	-	829	829	-	569	87	60	380	23	-

Ej.	Módulo a flexión (MPa)	Módulo de tracción (MPa)	Resistencia a la tracción (MPa) ¹	Estiramiento hasta rotura ¹ (%)	Resistencia a la tracción (MPa)	Estiramiento hasta rotura (%)	Abrasión: Pérdida de volumen (mm ³)	Resistencia al desgarro con muesca por tracción (mJ)	Recuperación a 100% de deformación 21°C (porcentaje)	Recuperación a 300% de deformación 21°C (porcentaje)	Esfuerzo de retracción a 150% de deformación (kPa)	Deformación mecánica por compresión 21°C (porcentaje)	Relajación del esfuerzo a 50% de deformación ²
I*	210	147	-	-	29	697	-	-	-	-	-	-	-
J*	-	-	-	-	32	609	-	-	93	96	1900	25	-
K*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-

¹. Sometido a ensayo a 51 cm/minuto
². medido a 38°C durante 12 horas

La Tabla 5 muestra los resultados para las propiedades mecánicas para los nuevos polímeros así como diversos polímeros de comparación a temperatura ambiente. Se puede apreciar que los polímeros de la invención tienen muy buena resistencia a la abrasión cuando se someten a ensayo de acuerdo con ISO 4649, mostrando generalmente una pérdida de volumen menor de 90 mm³, preferentemente menor de aproximadamente 80 mm³, y especialmente menor de 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 también muestra que los polímeros divulgados en la presente memoria tienen mejor tensión de retracción a un 150 por ciento de tensión (demostrado por medio de los valores más elevados de tensión de tracción) que algunas de las muestras comparativas. Los Ejemplos Comparativos F, G y H tienen un valor de retracción a un 150 por ciento de tensión de 400 kPa o menos, mientras que los polímeros de la invención tienen valores de tensión de retracción a un 150 por ciento de tensión de 500 kPa (Ej. 11) hasta un valor elevado como aproximadamente 1100 kPa (Ej. 17). Los polímeros que tienen valores más altos de esfuerzo retractivo 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 también muestra que la relajación de tensión (a un 50 por ciento de tensión) también se ve mejorada (menos) para los polímeros de la invención en comparación, por ejemplo, con el G Comparativo. Una relajación de tensión menor significa que el polímero conserva su fuerza mejor en aplicaciones tales como pañales y otras prendas de ropa en las que resulta deseable la retención de las propiedades elásticas durante largos períodos de tiempo a temperatura corporal.

Ensayo óptico

Tabla 6. Propiedades Ópticas del Polímero

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

Ej.	Turbidez interna (tanto por ciento)	Transparencia (tanto por ciento)	Brillo a 45° (tanto por ciento)
16	39	70	65
17	29	73	66
18	61	22	60
19	74	11	52
G*	5	73	56
H*	12	76	59
I*	20	75	59

Las propiedades ópticas presentadas en la Tabla 6 se basan en películas moldeadas por compresión que carecen sustancialmente de orientación. Las propiedades ópticas de los polímeros pueden variar en amplios intervalos, debido a la variación en el tamaño de los cristalitas, que resulta de la variación en la cantidad de agente de lanzamiento de cadena empleado en la polimerización.

Extracciones de copolímeros de multibloque

Se llevan a cabo estudios de extracción de los polímeros de los ejemplos 5, 7 y E Comparativo. En los experimentos, la muestra de polímero se pesa en un dedal de extracción de vidrio con frita y se ajusta en un extractor de tipo Kumagawa. El extractor con la muestra se purgan con nitrógeno, y se introduce 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 transcurrir 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 del 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 aprecie 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 polimérica restante en el cartucho tras las extracciones se transfiere desde el cartucho a una botella pesada y se seca a vacío durante la noche a 40°C. Los resultados se presentan en la Tabla 7.

Tabla 7

Muestra	peso (g)	soluble en éter (g)	soluble en éter (tanto por ciento)	porcentaje en moles de C ₈ ¹	soluble en hexano (g)	soluble en hexano (porcentaje)	porcentaje en moles de C ₈ ¹	porcentaje 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 RMN ¹³C

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

Para los Ejemplos 19A-I

Las polimerizaciones en disolución continuas se llevan a cabo en un reactor bien mezclado controlado por ordenador. Se combina un disolvente de alcanos mixtos purificados (ISOPAR™ E disponible en Exxon Mobil, Inc.), etileno, 1-octeno e hidrógeno (cuando se usa) y se alimentan a un reactor de 27 galones (102,2 l). Las alimentaciones al reactor se miden mediante controladores de flujo másico. La temperatura de la corriente de alimentación se controla mediante el uso de un intercambiador de calor enfriado por glicol antes de entrar en el reactor. Las disoluciones del componente catalítico se miden usando bombas y medidores de flujo másico. El reactor se opera en líquido-completo a aproximadamente 550 psi de presión (3,79 MPa). 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 de post-reactor se calienta para una desvolatilización de dos etapas. El disolvente y los monómeros que no han reaccionado se retiran durante el procedimiento de desvolatilización. La masa fundida del polímero se bombea a una boquilla para el corte de gránulos bajo el agua.

Para el Ejemplo 19J

Las polimerizaciones en disolución continua se llevan a cabo en un reactor de autoclave controlado por ordenador equipado con un agitador interno. Se suministran un disolvente de alcanos mixtos purificados (ISOPAR™ E disponible en ExxonMobil Chemical Company), etileno a 2,70 libras/hora (1,22 kg/hora), 1-octeno e hidrógeno (cuando se usó) a un reactor de 3,8 l equipado con una camisa para el control de temperatura y un termopar interno. La alimentación de disolvente al reactor se mide mediante un controlador de flujo másico. Una bomba de diafragma de velocidad variable controla el caudal de disolvente y la presión del 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 de flujo másico 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 de flujo másico para proporcionar 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 la entrada al reactor. Esta corriente entra en el fondo del reactor. Las disoluciones del componente catalítico se miden usando bombas y medidores de flujo másico 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 intensa. El producto se retira a través de líneas de salida en la parte superior del reactor. Todas las líneas de salida del reactor presentan trazas de vapor y están 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 se presentan en la Tabla 8. Las propiedades del polímero seleccionadas se presentan en las Tablas 9A-C.

En la Tabla 9B, los ejemplos de la invención 19F y 19G muestran una deformación mecánica inmediata de alrededor de 65-70% de deformación después de 500% de estiramiento.

Tabla 8. Condiciones de Polimerización

Ej.	C ₂ H ₄ libras/h (kg/h)	C ₃ H ₆ libras/h (kg/h)	Disolv. libras/h (kg/h)	H ₂ sccm ⁻¹	T °C	Conc. Cat. A1 ² ppm	Flujo Cat. A1 libras/h (kg/h)	Conc. Cat. B2 ³ ppm	Flujo Cat. B2 libras/h (kg/h)	Conc. DEZ % en peso	Flujo DEZ libras/h (kg/h)	Conc. Cocat. 1 ppm	Flujo Cocat. 1 libras/h (kg/h)	Conc. Cocat. 2 ppm	Flujo Cocat. 2 libras/h (kg/h)	Zn ⁴ en el polímero ppm	Tasa de poly libras/h (kg/h)	Conv. ⁶ % en peso	Polímero % en peso	Eficiencia ⁷
19A	55,29 (25,08)	32,03 (14,53)	323,03 (146,56)	101	120	600	0,25 (0,11)	200	0,42 (0,19)	3,0	0,70 (0,32)	4500	0,65 (0,29)	525	0,33 (0,15)	248	83,94 (38,07)	88,0	17,28	297
19B	539,5 (24,47)	28,96 (13,14)	325,3 (147,56)	577	120	600	0,25 (0,11)	200	0,55 (0,25)	3,0	0,24 (0,11)	4500	0,63 (0,29)	525	0,11 (0,05)	90	80,72 (36,61)	88,1	17,2	295
19C	55,53 (25,19)	30,97 (14,05)	324,37 (147,13)	550	120	600	0,216 (0,10)	200	0,609 (0,28)	3,0	0,69 (0,31)	4500	0,61 (0,28)	525	0,33 (0,15)	246	84,13 (38,16)	88,9	17,16	293
19D	54,83 (24,87)	30,58 (13,87)	326,33 (148,02)	60	120	600	0,22 (0,10)	200	0,63 (0,29)	3,0	1,39 (0,63)	4500	0,66 (0,30)	525	0,66 (0,30)	491	82,56 (37,45)	88,1	17,07	280
19E	54,95 (24,93)	31,73 (14,39)	326,75 (148,21)	251	120	600	0,21 (0,10)	200	0,61 (0,28)	3,0	1,04 (0,47)	4500	0,64 (0,29)	525	0,49 (0,22)	368	84,11 (38,15)	88,4	17,43	288
19F	50,43 (22,87)	34,80 (15,79)	330,33 (149,84)	124	120	600	0,20 (0,09)	200	0,60 (0,27)	3,0	0,74 (0,34)	4500	0,52 (0,24)	525	0,35 (0,16)	257	85,31 (38,70)	87,5	17,09	319
19G	50,25 (22,79)	33,08 (15,00)	325,61 (147,60)	188	120	600	0,19 (0,09)	200	0,59 (0,27)	3,0	0,54 (0,24)	4500	0,51 (0,23)	525	0,16 (0,07)	194	83,72 (37,98)	87,5	17,34	333
19H	50,15 (22,75)	34,87 (15,82)	318,17 (144,32)	58	120	600	0,21 (0,10)	200	0,66 (0,30)	3,0	0,70 (0,32)	4500	0,52 (0,24)	525	0,70 (0,32)	259	83,21 (37,74)	88,0	17,46	312
19I	55,02 (24,96)	34,02 (15,43)	323,59 (146,78)	53	120	600	0,44 (0,20)	200	0,74 (0,34)	3,0	1,72 (0,78)	4500	0,70 (0,32)	525	1,65 (0,75)	600	86,63 (39,30)	88,0	17,6	275
19J	7,46 (3,38)	9,04 (4,10)	50,6 (22,95)	47	120	150	0,22 (0,10)	76,7	0,36 (0,16)	0,5	0,19 (0,09)	-	-	-	-	-	-	-	-	-

¹ Cm³/min estándar

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

³ bis(1-(2-metilciclohexil)etil)(2-oxoil-3,5,di(t-butil)fenil)imino)circonio dimetilo

⁴ ppm en el producto final calculado en balance de masas

⁵ tasa de producción del polímero

⁶ porcentaje en peso de conversión de etileno en el reactor

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

Tabla 9A. Propiedades Físicas del Polímero

Ej.	Densidad (g/cc)	I2	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 la Película Moldeada por Compresión

Ejemplo	Densidad (g/cm ³)	Índice en masa fundida (g/10 min)	Deformación mecánica inmediata después de 100% de tensión (%)	Deformación mecánica inmediata después de 300% de tensión (%)	Deformación mecánica inmediata después de 500% de tensión (%)	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 medio de bloque 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. La Solicitud de Patente N°. 2006/0199930-A1, titulada "Interpolímeros de bloques de etileno/ α -olefina", presentada el 15 de marzo, en nombre de Colin L.P. Shan, Lonnie Hazlitt, et. al. y concedida a Dow Global Technologies Inc., cuya divulgación se incorpora por referencia en la presente memoria en su totalidad.

2. $Zn/C_2 \cdot 1.000 = (\text{flujo de alimentación de Zn} \cdot \text{concentración de Zn} / 1.000.000 / \text{Mw de Zn}) / \text{Flujo de alimentación de etileno total} \cdot (\text{velocidad de conversión de etileno} \cdot 1\text{-fraccional}) / \text{Mw de etileno} \cdot 1.000$. Por favor nótese que "Zn" en " $Zn/C_2 \cdot 1.000$ " 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.

Segundo Polímero

5 La composición polimérica divulgada en la presente memoria puede comprender además un segundo polímero que es diferente de los interpolímeros de etileno/ α -olefina divulgados en la presente memoria. El segundo polímero puede ser una poliolefina (por ejemplo, polietileno, polipropileno, polibutileno y un copolímero de etileno-propileno), poli(etileno-acetato de co-vinilo), poli(cloruro de vinilo), un polímero mixto de etileno y acetato de vinilo, polímeros mixtos de estireno-butadieno y combinaciones de los mismos.

10 En algunas realizaciones, la cantidad de segundo polímero en la composición polimérica es de un 0,5 % en peso a un 75 % en peso, de un 10 % en peso a un 75 % en peso, de un 20 % en peso a un 75 % en peso, o de un 25 % en peso a un 75 % en peso, basado en el peso total de la composición polimérica. En otras realizaciones, la cantidad del segundo polímero en la composición polimérica es de un 50 % en peso a un 75 % en peso, de un 40 % en peso a un 75 % en peso, de un 30 % en peso a un 75 % en peso o de un 50 % en peso a un 75 % en peso, basado en el peso de la composición polimérica. En otras realizaciones, la cantidad del segundo polímero en la composición polimérica es de un 5 % en peso a un 50 % en peso, de un 5 % en peso a un 40 % en peso, de un 5 % en peso a un 30 % en peso, de un 10 % en peso a un 50 % en peso, o de un 20 % en peso a un 50 % en peso, basado en el peso total de la composición polimérica.

20 Se puede usar cualquier poliolefina que sea diferente de los interpolímeros de etileno/ α -olefina divulgados en la presente memoria para ajustar las propiedades físicas de los interpolímeros de etileno/ α -olefina, como segundo polímero a incorporar en la composición polimérica divulgada en la presente memoria. Las poliolefinas pueden ser homopolímeros, copolímeros de olefina, terpolímeros de olefina, cuaterpolímeros de olefina y similares, y combinaciones de los mismos.

25 En algunas realizaciones, el segundo polímero es una poliolefina procedente de una o más olefinas (es decir, alquenos). Una olefina (es decir, alqueno) es un hidrocarburo que contiene al menos un doble enlace carbono-carbono. La olefina puede ser un monoeno (es decir, una olefina que tiene un doble enlace carbono-carbono individual), un dieno (es decir, una olefina que tiene dos enlaces dobles carbono-carbono), un trieno (es decir, una olefina que tiene tres enlaces dobles carbono-carbono), un tetraeno (es decir, una olefina que tiene cuatro enlaces dobles carbono-carbono) y otros polienos. La olefina o alqueno, tal como monoeno, dieno, trieno, tetraeno y otros polienos, pueden tener 3 o más átomos de carbono, 4 o más átomos de carbono, 6 o más átomos de carbono, 8 o más átomos de carbono. En algunas realizaciones, la olefina tiene de 3 a 100 átomos de carbono, de 4 a 100 átomos de carbono, de 6 a 100 átomos de carbono, de 8 a 100 átomos de carbono, de 3 a 50 átomos de carbono, de 3 a 25 átomos de carbono, de 4 a 25 átomos de carbono, de 6 a 25 átomos de carbono, de 8 a 25 átomos de carbono, o de 3 a 10 átomos de carbono. En algunas realizaciones, la olefina es un monoeno lineal o ramificado, cíclico o acíclico, que tiene de 2 a 20 átomos de carbono. En otras realizaciones, el alqueno es un dieno tal como

butadieno y 1,5-hexadieno. En realizaciones adicionales, al menos uno de los átomos de hidrógeno del alqueno está sustituido con un alquilo o arilo. En realizaciones particulares, el alqueno es etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 4-metil-1-penteno, norborneno, 1-deceno, butadieno, 1,5-hexadieno, estireno y una combinación de los mismos.

- 5 En determinadas realizaciones, el segundo polímero es un homopolímero de olefina procedente de una olefina. Se puede usar cualquier homopolímero de olefina conocido por una persona experta común en la técnica. Los ejemplos no limitantes de los homopolímeros de olefina incluyen polietileno, polipropileno, polibutileno, polipenteno-1, polihexeno, poliocteno-1, poli-3-metilbuteno, poli-4-metilpenteno, poliisopreno, polibutadieno, poli-1,5-hexadieno.

- 10 En otras realizaciones, el homopolímero de olefina es un polietileno. Se puede usar cualquier polietileno conocido por la persona experta común en la técnica para preparar las composiciones poliméricas divulgadas en la presente memoria. Los ejemplos no limitantes de polipropileno incluyen polietileno de ultrabaja densidad (ULDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad y alta densidad (LLDPE), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno de alta densidad (HDPE) y polietileno de densidad ultraelevada (UHDPE) y similares, y combinaciones de los mismos.

- 15 En otras realizaciones, el homopolímero de olefina es un polipropileno. Cualquier polipropileno conocido por la persona experta común en la técnica se puede usar para preparar las composiciones poliméricas divulgadas en la presente memoria. Los ejemplos no limitantes de polipropileno incluyen polipropileno de baja densidad (LDPP), polipropileno de alta densidad (HDPP), polipropileno de alta resistencia en masa fundida (HMS-PP), polipropileno de impacto elevado (HIPP), polipropileno isotáctico (iPP), polipropileno sindiotáctico (sPP) y similares, y combinaciones de los mismos.

- 20 En otras realizaciones, el segundo polímero es un copolímero de olefina. El copolímero de olefina puede proceder de dos olefinas diferentes. Se puede usar cualquier copolímero de olefina conocido por la persona experta en la técnica en las composiciones poliméricas divulgadas en la presente memoria. Los ejemplos no limitantes de los copolímeros de olefina incluyen copolímeros procedentes de etileno y un monoeno que tienen 3 o más átomos de carbono. Los ejemplos no limitantes del monoeno que tienen 3 o más átomos de carbono incluyen propeno; butenos (por ejemplo, 1-buteno, 2-buteno e isobuteno), y butenos con sustitución de alquilo; pentenos (por ejemplo, 1-penteno y 2-penteno) y pentenos con sustitución de alquilo (por ejemplo, 4-metil-1-penteno); hexenos (por ejemplo, 1-hexeno, 2-hexeno y 3-hexeno) y hexenos con sustitución de alquilo; heptenos (por ejemplo, 1-hepteno, 2-hepteno y 3-hepteno) y heptenos con sustitución de alquilo; octenos (por ejemplo, 1-octeno, 2-octeno, 3-octeno y 4-octeno) y octenos con sustitución de alquilo; nonenos (por ejemplo, 1-noneno, 2-noneno, 3-noneno y 4-noneno) y nonenos con sustitución de alquilo; decenos (por ejemplo, 1-deceno, 2-deceno, 3-deceno, 4-deceno y 5-deceno) y decenos con sustitución de alquilo; dodecenos y dodecenos con sustitución de alquilo; y butadieno. En algunas realizaciones, el copolímero de olefina es un copolímero de etileno/alfa-olefina (EAO) o un copolímero de etileno/propileno (EPM).

- 30 En otras realizaciones, el copolímero de olefina procede de (i) una olefina C_{3-20} sustituida con un grupo alquilo o arilo (por ejemplo, 4-metil-1-penteno y estireno) y (ii) un dieno (por ejemplo, butadieno, 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno y 1,9-nonadieno). Un ejemplo no limitante de dicho copolímero de olefina incluye polímeros mixtos de estireno-butadieno y un copolímero de bloques de estireno-butadienestireno (SBS).

- 35 En otras realizaciones, el segundo polímero es un terpolímero de olefina. El terpolímero de olefina puede proceder de tres olefinas diferentes. Se puede usar cualquier terpolímero de olefina conocido por la persona experta en la técnica en las composiciones poliméricas divulgadas en la presente memoria. Los ejemplos no limitantes de los terpolímeros de olefina incluyen terpolímeros procedentes de (i) etileno, (ii) un monoeno que tiene 3 o más átomos de carbono, y (iii) un dieno. En algunas realizaciones, el terpolímero de olefina es un terpolímero de etileno/alfa-olefina/dieno (EAODM) y un terpolímero de etileno/propileno/dieno (EPDM).

- 40 En otras realizaciones, el terpolímero de olefina procede de (i) dos monoenos diferentes, y (ii) una olefina C_{3-20} sustituida con un grupo alquilo o arilo. Un ejemplo no limitante de dicho terpolímero de olefina incluye un copolímero de bloques de estireno-etileno-co-(buteno)-estireno (SEBS).

- 45 En otras realizaciones, el segundo polímero es un copolímero de una olefina y un polímero vinílico o un polímero mixto de una olefina y un polímero vinílico. El polímero vinílico está seleccionado entre el grupo que consiste en poli(acetato de vinilo), poli(cloruro de vinilo), poli(acrílico), poli(acrilato de vinilo), poli(maleato de vinilo) y polímeros de poli(ftalato de vinilo). Los ejemplos no limitantes de dicho copolímero incluyen poli(etileno-acetato de co-vinilo) (EVA). Los ejemplos no limitantes de dichos polímeros mixtos incluyen un polímero mixto de etileno y acetato de vinilo.

Aditivos Útiles

- 50 Opcionalmente, la película orientada o la composición polimérica puede comprender, de forma independiente, o estar sustancialmente libre de al menos un aditivo. Algún ejemplo no limitante de los aditivos apropiados incluye agentes de deslizamiento, agentes anti-formación de bloques, plastificantes, aceites, ceras, antioxidantes, estabilizadores UV, colorantes o pigmentos, cargas, coadyuvantes de flujo, agentes de acoplamiento, agentes de reticulación, tensioactivos, disolventes, lubricantes, agentes anti-formación de niebla, agentes de nucleación,

retardadores de llama, agentes antiestáticos y combinaciones de los mismos. La cantidad total de los aditivos puede variar de aproximadamente más de un 0 a un 50 % en peso, de un 0,001 % en peso a un 40 % en peso, de un 0,01 % en peso a un 30 % en peso, de un 0,1 % en peso a un 20 % en peso, de un ,5 % en peso a un 10 % en peso, o de un 1 % en peso a un 5 % en peso, del peso total de la película orientada. Algunos aditivos poliméricos se han descrito en Zweifel Hans et al., "Plastics Additives Handbook", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5ª edición (2001). En algunas realizaciones, las películas orientadas divulgadas en la presente memoria no comprenden un aditivo tal como los divulgados en la presente memoria.

En algunas realizaciones, uno o más capas de la película orientada pueden comprender opcionalmente un agente de deslizamiento. Deslizamiento es el movimiento de las superficies de película una sobre la otra o sobre algunos otros sustratos. El rendimiento de deslizamiento de las películas se puede medir por medio de ASTM D 1894, *Static and Kinetic Coefficients of Friction of Plastic Film and Sheet*, que se incorpora por referencia en la presente memoria. En general, el agente de deslizamiento puede aportar propiedades de deslizamiento mediante la modificación de las propiedades superficiales de las películas; y reduciendo la fricción entre las capas de las películas y entre las películas y otras superficies con las cuales se encuentren en contacto.

Se puede añadir cualquier agente de deslizamiento conocido por el experto común en la técnica a al menos una capa externa de la película orientada divulgadas en la presente memoria. Los ejemplos no limitantes de los agentes de deslizamiento incluyen amidas primarias que tienen de 12 a 40 átomos de carbono (por ejemplo, eurcamida, oleamida, estearamida y behenamida); amidas secundarias que tienen de 18 a 80 átomos de carbono (por ejemplo, estearil erucamida, behenil erucamida, metil erucamida y etil erucamida); bisamidas-secundarias que tienen de 18 a 80 átomos de carbono (por ejemplo, etilen-bis-estearamida y etilen-bis-oleamida); y combinaciones de las mismas.

Opcionalmente, una o más capas de la película orientada divulgada en la presente memoria pueden comprender un agente anti-formación de bloques. El agente anti-formación de bloques se puede usar para evitar la adhesión indeseable entre las capas que se tocan de la película orientada, en particular bajo presión moderada y calentamiento durante el almacenamiento, fabricación o uso. Se puede añadir cualquier agente anti-formación de bloques conocido por la persona experta en la técnica a la película orientada divulgada en la presente memoria. Los ejemplos no limitantes de agentes anti-formación de bloques incluyen minerales (por ejemplo, arcillas, tiza y carbonato de calcio), gel de sílice sintético (por ejemplo, SYLOBLOC® de Grace Davison, Columbia, MD), sílice natural (por ejemplo, SUPER FLOSS® de Celite Corporation, Santa Barbara, CA), talco (por ejemplo, OPTIBLOC® de Luzenac, Centennial, CO), zeolitas (por ejemplo, SIPERNAT® de Degussa, Parsippany, NJ), aluminosilicatos (por ejemplo, SILTON® de Mizusawa Industrial Chemicals, Tokyo, Japón), caliza (por ejemplo, CARBOREX® de Omya, Atlanta, GA), partículas poliméricas esféricas (por ejemplo, EPOSTAR®, partículas de poli(metacrilato de metilo) de Nippon Shokubai, Tokyo, Japón y TOSPEARL®, partículas de silicona de GE Silicones, Wilton, CT), ceras, amidas (por ejemplo, erucamida, oleamida, estearamida, behenamida, etilen-bis-estearamida, etilen-bis-oleamida, estearil erucamida y otros agentes de deslizamiento), tamices moleculares y combinaciones de los mismos. Las partículas minerales pueden rebajar la formación de bloques mediante la creación de una separación física entre los artículos, al tiempo que los agentes orgánicos anti-formación de bloques pueden migrar a la superficie para limitar la adhesión superficial. Cuando se usa, la cantidad del agente anti-formación de bloques en la película orientada puede ser de aproximadamente más de un 0 a un 3 % en peso, de un 0,0001 a un 2 % en peso, de un 0,001 a un 1 % en peso, o de un 0,001 a un 0,5 % en peso, del peso total de la película orientada. Algunos agentes anti-formación de bloques se han descrito en Zweifel Hans et al., "Plastics Additives Handbook", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5ª edición, capítulo 7, páginas 585-600 (2001).

Opcionalmente, una o más capas de la película orientada divulgada en la presente memoria pueden comprender un plastificante. En general, el plastificante es una sustancia química que puede aumentar la flexibilidad y rebajar la temperatura de transición vítrea de los polímeros. Se puede añadir cualquier plastificante conocido por la persona experta común en la técnica, a la película orientada divulgada en la presente memoria. Los ejemplos no limitantes de plastificantes incluyen aceites minerales, abietatos, adipatos, sulfonatos de alquilo, azelatos, benzoatos, parafinas cloradas, citratos, epóxidos, éteres de glicol y sus ésteres, glutaratos, aceites de hidrocarburos, isobutiratos, oleatos, derivados de pentaeritritol, fosfatos, ftalatos, ésteres, polibutenos, ricinoleatos, sebacatos, sulfonamidas, tri- y piromelitatatos, derivados de bifenilo, estearatos, diésteres de difurano, plastificantes que contienen flúor, ésteres de ácido hidroxibenzoico, aductos de isocianato, compuestos aromáticos de multi-anillo, derivados de productos naturales, nitrilos, plastificantes basados en siloxano, productos basados en alquitrán, tioéteres y combinaciones de los mismos. Cuando se usa, la cantidad de plastificante en la película orientada puede ser mayor de 0 a un 15 % en peso, de un 0,5 a un 10 % en peso, o de un 1 % en peso a un 5 % en peso, del peso total de la película orientada. Algunos plastificantes se han descrito en George Wypych, "Handbook of Plasticizers", ChemTec Publishing, Toronto-Scarborough, Ontario (2004).

En algunas realizaciones, una o más capas de la película orientada comprenden opcionalmente un antioxidante que puede evitar la oxidación de los componentes poliméricos y aditivos orgánicos en la película orientada. Cualquier antioxidante conocido por la persona experta común en la técnica se puede añadir a la película orientada divulgada en la presente memoria. Los ejemplos no limitantes de los antioxidantes apropiados incluyen aminas aromáticas e impedidas estéricamente tales como difenilaminas, fenil- α -naftilamina, fenil- α -naftilamina con sustitución de alquilo o aralquilo, p-fenilén diaminas alquiladas, tetrametil-diaminofenilamina y similares; fenoles tales como 2,6-di-t-butil-4-metilfenol; 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3',5'-di-t-butil-4'-hidroxibencil)benceno; tetraquis[(metilén(3,5-di-t-butil-4-

hidroxihidrocinnamato]]metano (por ejemplo, IRGANOX™ 1010, de Ciba Geigy, Nueva York); fenoles con modificación de acrilóilo; octadecil-3,5-di-t-butil-4-hidroxicinnamato (por ejemplo, IRGANOX™ 1076, disponible comercialmente en Ciba Geigy); fosfitos y fosfonitos; hidroxilaminas; derivados de benzofuranona; y combinaciones de las mismas. Cuando se usa, la cantidad de antioxidante en la película orientada puede ser de aproximadamente mayor de un 0 a un 5 % en peso, de un 0,0001 % en peso a un 2,5 % en peso, de un 0,001 % en peso a un 1 % en peso, o de un 0,001 % en peso a un 0,5 % en peso, del peso total de la película orientada. Algunos antioxidantes se han descrito en Zweifel Hans et al., "Plastics Additives Handbook," Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5ª edición, capítulo 1, páginas 1-140 (2001).

En otras realizaciones, una o más capas de la película orientada divulgada en la presente memoria comprenden opcionalmente un estabilizador UV que puede evitar o reducir la degradación de la película orientada por medio de radiaciones UV. Cualquier estabilizador conocido por la persona común experta en la técnica se puede añadir a la película orientada divulgada en la presente memoria. Los ejemplos no limitantes de los estabilizadores UV apropiados incluyen pigmentos inorgánicos, tales como óxidos metálicos tales como óxido de hierro, óxido de cinc, y dióxido de titanio, óxidos de metal mixtos, negro de carbono, pigmentos orgánicos tales como antraquinonas, antantronas, compuesto azo y monoazo, airmidas, bencimidazonas, lacas colorantes BONA, dicetopirolo-pirroles, dioxazinas, compuestos disazo, compuestos de diarilida, flavantronas, indantronas, isoindolinonas, isoindolinas, complejos metálicos, sales de monoazo, naftoles, b-naftoles, naftol AS, lacas colorantes de naftol, perilenos, perinonas, ftalocianinas, pirantronas, quinacridonas y quinoftalonas y combinaciones de los mismos. Cuando se usa, la cantidad del estabilizador UV en la película orientada puede ser de aproximadamente más de un 0 a un 5 % en peso, de un 0,01 a un 3 % en peso, de un 0,1 % en peso a un 2 % en peso, o de un 0,1 % en peso a un 1 % en peso, del peso total de la película orientada. Algunos estabilizadores UV se han descrito en Zweifel Hans et al., "Plastics Additives Handbook," Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5ª edición, capítulo 2, páginas 141-426 (2001).

En realizaciones adicionales, una o más capas de la película orientada divulgada en la presente memoria comprenden opcionalmente un colorante o pigmento que puede cambiar el aspecto de la película orientada apreciada por el ojo humano. Se puede añadir cualquier colorante conocido por la persona experta común a la película orientada divulgada en la presente memoria. Ejemplos no limitantes de los colorantes o pigmentos apropiados incluyen pigmentos inorgánicos, tales como óxidos metálicos tales como óxido de hierro, óxido de cinc, y dióxido de titanio, óxidos de metal mixtos, negro de carbono, pigmentos orgánicos tales como antraquinonas, antantronas, compuesto azo y monoazo, airmidas, bencimidazonas, lacas colorantes BONA, dicetopirolo-pirroles, dioxazinas, compuestos disazo, compuestos de diarilida, flavantronas, indantronas, isoindolinonas, isoindolinas, complejos metálicos, sales de monoazo, naftoles, b-naftoles, naftol AS, lacas colorantes de naftol, perilenos, perinonas, ftalocianinas, pirantronas, quinacridonas y quinoftalonas y combinaciones de los mismos. Cuando se usa la cantidad de colorante o pigmento en la película orientada puede ser de aproximadamente más de un 0 a un 10 % en peso, de un 0,1 % en peso a un 5 % en peso, o de un 0,25 % en peso a un 2 % en peso, del peso total de la película orientada. Algunos colorantes se han descrito en Zweifel Hans et al. "Plastic Additives Handbook", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5ª edición, Capítulo 15, páginas 813-882 (2001).

Opcionalmente, una o más capas de la película orientada divulgada en la presente memoria pueden comprender un material de relleno que se puede usar para ajustar, entre otros, el volumen, peso, costes y/o rendimiento técnico. Se puede añadir cualquier material de relleno conocido por la persona experta en la técnica a la película orientada divulgada en la presente memoria. Ejemplos no limitantes de materiales de relleno apropiados incluyen talco, carbonato de calcio, tiza, sulfato de calcio, arcilla, caolín, sílice, vidrio, sílice pirógena, mica, volastonita, feldespato, silicato de aluminio, silicato de calcio, alúmina hidratada tal como alúmina trihidratada, microesfera de vidrio, microesfera de cerámica, microesfera termoplástica, barita, polvo de madera, fibras de vidrio, fibras de carbono, polvo de mármol, polvo de cemento, óxido de magnesio, hidróxido de magnesio, óxido de antimonio, óxido de cinc, sulfato de bario, dióxido de titanio, titanatos y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el material de relleno es sulfato de bario, talco, carbonato de calcio, sílice, vidrio, fibra de vidrio, alúmina, dióxido de titanio o una mezcla de los mismos. En otras realizaciones, el material de relleno es talco, carbonato de calcio, sulfato de bario, fibra de vidrio o una mezcla de los mismos. Cuando se usa, la cantidad del material de relleno en la película orientada puede ser de aproximadamente más de un 0 a un 50 % en peso, de un 0,01 a un 40 % en peso, de un 0,1 % en peso a un 30 % en peso, de un 0,5 % en peso a un 20 % en peso, o de un 1 % en peso a un 10 % en peso, del peso total de la película orientada. Algunos materiales de relleno se han divulgado en la patente de Estados Unidos N°. 6.103.803 y Zweifel Hans et al., "Plastics Additives Handbook," Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5ª edición, capítulo 17, páginas 901-948 (2001).

Opcionalmente, una o más capas de la película orientada divulgada en la presente memoria pueden comprender un lubricante. En general, el lubricante se puede usar, entre otros, para modificar la reología de la película orientada y fundida, con el fin de mejorar el acabado superficial de los artículos moldeados, y/o para facilitar la dispersión de los materiales de relleno o pigmentos. Se puede añadir cualquier lubricante conocido por la persona experta a la película orientada divulgada en la presente memoria. Ejemplos no limitantes de lubricantes apropiados incluyen alcoholes grasos y sus ésteres de ácido dicarboxílico, ésteres de ácido graso de alcoholes de cadena corta, ácidos grasos, amidas de ácido graso, jabones metálicos, ésteres de ácido graso oligomérico, ésteres de ácido graso de alcoholes de cadena larga, ceras de montana, poli(ceras de etileno), poli(ceras de propileno), ceras de parafina naturales y sintéticas, fluoropolímeros y combinaciones de los mismos. Cuando se usa, la cantidad de lubricante en la película orientada puede ser de más de un 0 a un 5 % en peso, de un 0,1 % en peso a un 4 % en peso, o de un 0,1 % en peso a un 3 % en peso, del peso total de la película orientada. Algunos lubricantes apropiados se han

divulgado en Zweifel Hans et al. "Plastics Additives Handbook", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5ª edición, capítulo 5, páginas 511-552 (2001).

- Opcionalmente, una o más capas de la película orientada divulgada en la presente memoria pueden comprender un agente antiestático. Generalmente, el agente antiestático puede aumentar la conductividad de la película orientada para evitar la acumulación de carga estática. Se puede añadir cualquier agente antiestático conocido por la persona experta en la técnica a la película orientada divulgada en la presente memoria. Los ejemplos no limitantes de agentes antiestáticos incluyen materiales de relleno conductores (por ejemplo, negro de carbono, partículas metálicas y otras partículas conductoras), ésteres de ácido graso (por ejemplo, monoestearato de glicerol), alquilaminas etoxiladas, dietanolaminas, alcoholes etoxilados, alquilsulfonatos, alquilfosfatos, sales de amonio cuaternarias, alquilbetainas y combinaciones de los mismos. Cuando se usa, la cantidad de agente antiestático en la película orientada puede ser de más de un 0 a un 5 % en peso, de un 0,01 a un 3 % en peso, o de un 0,1 % en peso a un 2 % en peso, del peso total de la película orientada. Algunos agentes antiestáticos se han divulgado en Zweifel Hans et al., "Plastics Additives Handbook", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5ª edición, capítulo 10, páginas 627-646 (2001).
- En realizaciones adicionales, una o más capas de la película orientada divulgada en la presente memoria comprenden opcionalmente un agente de reticulación que se puede usar para aumentar la densidad de reticulación de la película orientada. Se puede añadir cualquier agente de reticulación conocido por la persona experta común en la técnica a la película orientada divulgada en la presente memoria. Los ejemplos no limitantes de agentes de reticulación apropiados incluyen peróxidos orgánicos (por ejemplo, peróxidos de alquilo, peróxido de arilo, peroxiésteres, peroxicarbonatos, diacilperóxidos, peroxicetales y peróxidos cíclicos) y silanos (por ejemplo, viniltrimetoxisilano, vinitrietoxisilano, viniltris(2-metoxietoxi)silano, viniltriacetoxisilano, vinilmetildimetoxisilano y 3-metacriloiolixipropiltrimetoxisilano). Cuando se usa, la cantidad de agente de reticulación en la película orientada puede ser mayor de un 0 a un 20 % en peso, de un 0,1 % en peso a un 15 % en peso, o de un 1 % en peso a un 10 % en peso, del peso total de la película orientada. Algunos agentes de reticulación apropiados se han divulgado en Zweifel Hans et al., "Plastics Additives Handbook", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5ª edición, capítulo 14, páginas 725-812 (2001).

- En determinadas realizaciones, una o más capas de la película orientada comprenden opcionalmente una cera, tal como cera de petróleo, un polietileno o polipropileno de bajo peso molecular, una cera sintética, una cera de poliolefina, una cera de abeja, una cera vegetal, una cera de soja, una cera de palma, una cera de vela o un interpolímero de etileno/a-olefina que tiene un punto de fusión mayor de 25°C. En determinadas realizaciones, la cera es un polipropileno o polietileno de bajo peso molecular que tiene un peso molecular medio expresado en peso de 400 a 6.000 g/mol. La cera puede estar presente en el intervalo de un 0 % en peso a un 50 % en peso, o de un 1 % en peso a un 40 % en peso del peso total de la película orientada.

Película Orientada

- El interpolímero de etileno/a-olefina o la composición polimérica se puede usar para preparar la película orientada divulgada en la presente memoria. Se pueden emplear múltiples capas en la película orientada para proporcionar una diversidad de atributos de rendimiento. Dichas capas incluyen, pero sin limitarse a, capas de barrera, capas de unión y capas estructurales. Se pueden usar diversos materiales para estas capas, usándose algunos de ellos como más de una capa en la misma estructura de película, papel metalizado, nailon, 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), poliolefinas (por ejemplo, LLDPE, HDPE, LDPE), nailon, polímeros adhesivos de injerto (por ejemplo, polietileno injertado con anhídrido maleico), polímeros de estireno-butadieno (tales como resinas-K, disponibles en Phillips Petroleum) y papel.
- En realizaciones adicionales, el espesor total de la película orientada de multi-capa es de 12,7 µm (0,5 milésimas de pulgada) a 101 µm (4 milésimas de pulgada). En determinadas realizaciones, el espesor total de la película orientada de multi-capa es de 0,1 µm (micrómetros) a 150 µm (micrómetros), de 1 µm (micrómetro) a 100 µm (micrómetros), de 5 µm (micrómetros) a 80 µm (micrómetros), de 8 µm (micrómetros) a 60 µm (micrómetros) o de 20 µm (micrómetros) a 40 µm (micrómetros).
- En algunas realizaciones, la película orientada comprende dos capas externas y una capa interna. En otras realizaciones, la capa interna comprende la composición polimérica divulgada en la presente memoria. En determinadas realizaciones, la composición polimérica comprende un interpolímero de etileno/a-olefina divulgado en la presente memoria. En otras realizaciones, la composición polimérica comprende una mezcla de interpolímero de etileno/a-olefina divulgado en la presente memoria y al menos un segundo polímero. En una realización adicional, la relación de interpolímero de etileno/a-olefina con respecto al segundo polímero es de 1:10 a 10:1, de 1:8 a 8:1, de 1:6 a 6:1, de 1:5 a 5:1, de 1:4 a 4:1 o de 1:3 a 3:1.

En algunas realizaciones, el segundo polímero es o comprende unidades de repetición procedentes de etileno, por ejemplo, polietileno lineal de baja densidad. En otras realizaciones, el segundo polímero es o comprende un copolímero de etileno/a-olefina, un copolímero de etileno/acetato de vinilo, un copolímero de etileno/acrilato de

alquilo, un copolímero de etileno/ácido acrílico, así como un ionómero tal como una sal metálica de etileno/ácido acrílico.

En algunas realizaciones, el espesor de la capa interna puede ser de un 1 % a un 90 %, de un 3 % a un 80 %, de un 5 % a un 70 %, de un 10 % a un 60 %, de un 15 % a un 50 %, o de un 20 % a un 40 % del espesor total de la película orientada. En otras realizaciones, el espesor de la capa interna es de un 10 % a un 40 %, de un 15 % a un 35 %, de un 20 % a un 30 %, o de un 22,5 % a un 27,5 % del espesor total de la película orientada. En realizaciones adicionales, el espesor total de la capa interna es de un 25 % del espesor total de la película orientada divulgada en la presente memoria.

En algunas realizaciones, el espesor de cada una de las capas externas es de un 1 % a un 90 %, de un 3 % a un 80 %, de un 5 % a un 70 %, de un 10 % a un 60 %, de un 15 % a un 50 %, o de un 20 % a un 40 % del espesor total de la película orientada. En otras realizaciones, el espesor de cada una de las capas externas es de un 10 % a un 40 %, de un 15 % a un 35 %, o de un 20 % a un 30 %, o de un 22,5 % a un 27,5 % del espesor total de la película orientada. En realizaciones adicionales, el espesor de cada una de las capas externas es de un 25 % del espesor total de la película orientada divulgada en la presente memoria.

En algunas realizaciones, la capa de unión se proporciona en la película orientada para favorecer la adhesión entre las dos capas adyacentes. En algunas realizaciones, la capa de unión está entre o en posición adyacente a la capa interna y la capa externa. Algunos ejemplos no limitantes de los polímeros apropiados para la capa de unión incluyen copolímeros de etileno/acetato de vinilo, copolímero de etileno/acrilato de metilo, copolímeros de etileno/acrilato de butilo, polietileno de muy baja densidad (VLDPE), polietileno de densidad ultrabaja (ULDPE), resinas TAFMER™, así como copolímeros de etileno/α-olefina catalizados por metaloceno de densidad baja. Generalmente, algunas resinas apropiadas para el uso en la capa externa pueden servir como resinas de capa de unión. En algunas realizaciones, el espesor de la capa de unión es de un 1 % a un 99 %, de un 10 % a un 90 %, de un 20 % a un 80 %, de un 30 % a un 70 %, o de un 40 % a un 60 % del espesor total de la película orientada. En otras realizaciones, el espesor de la capa de unión es de un 45 % a un 55 % del espesor total de la película orientada. En realizaciones adicionales, el espesor total de la capa de unión es de un 50 % del espesor total de la película orientada divulgada en la presente memoria.

En algunas realizaciones, la capa sellante se proporciona en la película orientada. La capa sellante puede comprender una poliolefina tal como polietileno de baja densidad, un copolímero de etileno/α-olefina, un copolímero de etileno/acetato de vinilo, un copolímero de etileno/acrilato de alquilo, un copolímero de etileno/ácido acrílico, una sal metálica de etileno/ácido acrílico o una combinación de los mismos. En determinadas realizaciones, el espesor de la capa sellante es de un 1 % a un 90 %, de un 3 % a un 80 %, de un 5 % a un 70 %, de un 10 % a un 60 %, de un 15 % a un 50 %, de un 20 % a un 40 % del espesor total de la película orientada. En otras realizaciones, el espesor de la capa sellante es de un 10 % a un 40 %, de un 15 % a un 35 %, de un 20 % a un 30 %, o de un 22,5 % a un 27,5 % del espesor total de la película orientada. En realizaciones adicionales, el espesor de la capa sellante es de aproximadamente un 25 % del espesor total de la película orientada divulgada en la presente memoria.

El interpolímero de etileno/α-olefina divulgado en la presente memoria se puede usar en cualquiera de las capas de las películas orientadas. En algunas realizaciones, el interpolímero de etileno/α-olefina se usa en la capa interna de las películas orientadas. En otras realizaciones, el interpolímero de etileno/α-olefina se usa en al menos una de las capas externas de las películas orientadas.

Las películas orientadas de la presente memoria también se pueden preparar por medio de técnicas de fabricación convencionales, por ejemplo, extrusión de burbuja simple, procesos de orientación biaxiales (tales como bastidores de dispositivos de estiramiento o procesos de burbuja doble), moldeo simple/extrusión de lámina, coextrusión, laminado, extrusión de película fina, etc. Los procesos convencionales de extrusión de burbuja simple (también conocidos como procesos de película soplada en caliente) se describen, por ejemplo, en The Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, 3ª edición, John Wiley & Sons, Nueva York, 1981, Vol. 16, pp. 416-417 y Vol.18, pp. 191-192.

Proceso de Extrusión de Película Soplada

En general, la extrusión es un proceso por medio del cual un polímero es impulsado de forma continua a lo largo de un husillo a través de regiones de alta temperatura y presión donde se funde y compacta, y finalmente se hace pasar a través de una boquilla. El extrusor puede ser un extrusor de husillo individual, un extrusor de husillo múltiple, un extrusor de disco o un extrusor de pistón. Se pueden usar diversos tipos de husillos. Por ejemplo, se puede usar un husillo de vuelo sencillo, husillo de vuelo doble, husillo de vuelo triple u otro husillo de vuelo múltiple. La boquilla puede ser una boquilla de película, una boquilla de película soplada, una boquilla de lámina, una boquilla de tubería, una boquilla de tubo o una boquilla de extrusión de perfil. En el proceso de extrusión de película soplada, se puede usar una boquilla de película soplada para película orientada o película de monocapa. La extrusión de polímeros se ha descrito en C. Rauwendaal, "Polymer Extrusion", Hanser Publishers, Nueva York, NY (1986); y M.J. Stevens, "Extruder Principals and Operation," Elsevier Applied Science Publishers, Nueva York, NY (1985).

En un proceso de extrusión de película soplada, en primer lugar se pueden alimentar uno o más polímeros en un recipiente caliente que contiene un husillo rotatorio a través de una tolva, y se pueden transportar hacia adelante por medio de un husillo rotatorio y se pueden fundir bien por fricción o bien por el calor generador por medio de la rotación del husillo. La masa fundida polimérica puede viajar a través del recipiente desde el extremo de la tolva hasta el otro extremo del recipiente conectado con una boquilla de película soplada. Generalmente, se puede instalar un adaptador en el extremo del recipiente para proporcionar una transición entre la boquilla de película soplada y el recipiente antes de que la masa fundida polimérica experimente extrusión a través de la rendija de la boquilla de película soplada. Para producir una película orientada, se puede usar un equipo con uno o más dispositivos de extrusión unidos con una boquilla de película soplada común. Cada dispositivo de extrusión es responsable de producir una capa de componente, en la que el polímero de cada capa se puede fundir en el recipiente respectivo y se puede someter a extrusión a través de la rendija de la boquilla de película soplada. Tras hacer pasar a través de la boquilla de película soplada, la fracción sometida a extrusión se puede soplar por medio de aire desde el centro de la boquilla de película soplada como un tubo de globo. Montado sobre la parte superior de la boquilla, el anillo de aire de alta velocidad puede insuflar aire sobre la película superior para producir el enfriamiento de la misma. El tubo de película enfriada se hace pasar a continuación a través de rodillos de presión donde el tubo de película se aplana para formar una película plana. La película plana se puede bien mantener como tal o los bordes de la capa-plana se pueden desplazar para producir dos láminas de película plana y se pueden enrollar en carretes para su uso posterior. El volumen de aire del interior del tubo, la velocidad de los rodillos de presión y el rendimiento del dispositivo de extrusión desempeñan generalmente un papel en la determinación del espesor y el tamaño de la película.

En algunas realizaciones, el recipiente tiene un diámetro de 2,54 cm (1 pulgada) a 25,4 cm (10 pulgadas), de 5,1 cm (2 pulgadas) a 20,3 cm (8 pulgadas), de 7,6 cm (3 pulgadas) a 17,8 cm (7 pulgadas), de 10,2 cm (4 pulgadas) a 15,2 cm (6 pulgadas) o de aproximadamente 12,7 cm (5 pulgadas). En otras realizaciones, el recipiente tiene un diámetro de 2,54 cm (1 pulgada) a 10,2 cm (4 pulgadas), de 5,1 cm (2 pulgadas) a 7,6 cm (3 pulgadas) o de aproximadamente 6,4 cm (2,5 pulgadas). En determinadas realizaciones, el recipiente tiene una relación de longitud con respecto a diámetro (L/D) de 10:1 a 30:1, de 15:1 a 25:1, o de 20:1 a 25:1. En realizaciones adicionales, la relación de L/D es de 22:1 a 26:1 o de 24:1 a 25:1.

El recipiente puede estar dividido entre diversas zonas de temperatura. La zona que se encuentra más próxima al extremo de la tolva del recipiente normalmente se denomina Zona 1. El número de zonas aumenta secuencialmente hacia el otro extremo del recipiente. En algunas realizaciones, existen 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 zonas de temperatura en el recipiente. En otras realizaciones, existen más de 10, más de 15, más de 20 zonas de temperatura en el recipiente. La temperatura de cada zona de temperatura en el recipiente puede variar de 10°C (50 °F), a 538°C (1000 °F), de 27°C (80 °F) a 427 °C (800 °F), de 38°C (100 °F) a 371°C (700 °F), de 66°C (150 °F) a 316°C (600 °F), de 93°C (200 °F) a 260°C (500 °F) o de 125°C (250 °F) a 232°C (450 °F). En algunas realizaciones, la temperatura del recipiente aumenta secuencialmente desde la primera zona hasta la última zona. En otras realizaciones, la temperatura del recipiente permanece sustancialmente sin cambios a lo largo de todo el recipiente. En otras realizaciones, la temperatura del recipiente disminuye desde la primera zona hasta la última zona. En realizaciones adicionales, la temperatura del recipiente cambia aleatoriamente de una zona a la otra.

En algunas realizaciones, la boquilla también se puede calentar a una temperatura específica, que varía de 21°C (250 °F) a 371°C (700 °F), de 149°C (300 °F) a 316°C (600 °F), de 177°C (350 °F) a 288°C (550 °F), de 204°C (400 °F) a 260°C (500 °F). En otras realizaciones, la temperatura de la boquilla varía de 218°C (425 °F) a 246°C (475 °F) o de 221°C (430 °F) a 232°C (450 °F).

La temperatura del adaptador puede estar entre la temperatura de la boquilla y la temperatura de la última zona. En algunas realizaciones, la temperatura del adaptador es de 93°C (200 °F) a 343°C (650 °F), de 121°C (250 °F) a 316°C (600 °F), de 149°C (300 °F) a 288°C (550 °F), de 177°C (350 °F) a 260°C (500 °F) y de 204°C (400 °F) a 232°C (450 °F).

Proceso de Película Moldeada

El proceso de película moldeada implica la extrusión de los polímeros fundidos a través de una rendija o boquilla plana para formar una película o lámina fundida y fina. Esta película se puede "perforar" posteriormente en la superficie por medio de rodillo de enfriamiento con ayuda de un golpe de aire procedente de una cuchilla de aire o caja de vacío. El rodillo de enfriamiento puede estar enfriado con agua o metalizado con cromo. Generalmente, la película se inactiva de forma inmediata sobre el rodillo de enfriamiento y posteriormente se pueden cortar sus bordes antes del enrollado.

Debido a la capacidad de inactivación rápida, generalmente la película moldeada es más vítrea y, por tanto, tiene una transmisión óptica más elevada que la película soplada. Además, generalmente, las películas moldeadas se pueden producir a velocidades lineales más elevadas que las películas sopladas. Además, el proceso de película moldeada puede producir mayores retazos debido al recorte de los bordes, y puede proporcionar películas con orientación de película muy escasa en la dirección transversal.

Como película soplada, se puede usar co-extrusión para proporcionar las películas orientadas divulgadas en la presente memoria. En algunas realizaciones, las películas orientadas pueden tener propiedades decorativas, protectoras y funcionales adicionales con respecto a las películas de monocapa. Las películas moldeadas se pueden usar en una diversidad de mercados y aplicaciones, incluyendo películas de adhesión/estiramiento, películas para

5

higiene personal, películas para repostería y películas de elevada transparencia.

En algunas realizaciones, la película moldeada puede comprender un sistema de extrusión, una máquina de moldeo y un bobinador. Opcionalmente, la línea de película moldeada puede comprender además un sistema de calibración, un sistema de tratamiento de superficie y/o un soporte de oscilación. La boquilla de película moldeada puede ubicarse generalmente en posición vertical por encima del rodillo de moldeo principal y la masa fundida se puede perforar contra el rodillo de moldeo con el uso de una cuchilla de aire y/o caja de vacío.

10

La máquina de moldeo generalmente está diseñada para enfriar la película y proporcionar el acabado superficial deseado a la película. En algunas realizaciones, la máquina de moldeo comprende dos rodillos de moldeo. El rodillo de moldeo principal se puede usar para proporcionar enfriamiento inicial y el acabado superficial a la película. El rodillo de moldeo secundario puede enfriar el lado opuesto de la película para proporcionar uniformidad a la película. Para aplicaciones de película estampadas, el rodillo de moldeo puede tener un patrón grabado y puede presionarse con un rodillo de caucho. Opcionalmente, se puede usar un baño de agua y un rodillo de escurrido para enfriar la superficie del rodillo de caucho.

15

Los rodillos de moldeo pueden ser de estilo de cubierta doble con tabique deflector en espiral, y pueden tener un diseño de flujo interno para mantener la temperatura superior en un valor uniforme a través de la anchura de la red. Opcionalmente, el agua de enfriamiento procedente del sistema de transferencia de calor se puede hacer circular para enfriar los rodillos.

20

Una vez moldeada, la película se puede hacer pasar opcionalmente a través de un sistema calibrador para medir y controlar el espesor. Opcionalmente, la película se puede tratar en superficie por medio de un dispositivo de tratamiento de corona o de llama y se puede hacer pasar a través de una estación de oscilación para aleatorizar las bandas de calibración en el producto final enrollado. Antes de que la película moldeada penetre en el bobinador, se pueden recortar los bordes para reciclaje o eliminación. En algunas realizaciones, se proporcionan un rodillo automático y un equipo de manipulación del eje para bobinadores con tiempos de ciclo cortos.

25

Proceso de Película Laminada

En el proceso de película laminada para la preparación de una película orientada, los polímeros de cada una de las capas se procesan de forma independiente por medio de un dispositivo de extrusión para dar lugar a masas fundidas poliméricas. Posteriormente, las masas fundidas poliméricas se combinan en capas en una boquilla, se conforman para dar lugar a un moldeo, y se enfrían hasta alcanzar el estado sólido. Este moldeo se puede extraer de forma uniaxial en la dirección de la máquina por medio de re-calentamiento a una temperatura de 50°C a 200°C y estirando de 3 veces a 10 veces entre rodillos que giran a diferentes velocidades. La película orientada uniaxialmente resultante se puede orientar a continuación en la dirección transversal por medio de calentamiento a una temperatura de 75°C a 175°C en un horno calentado con aire y estirando de 3 veces a 10 veces entre pinzas de desviación en un bastidor de dispositivo de estiramiento.

30

35

Alternativamente, el estiramiento en dos direcciones puede tener lugar de forma simultánea en cuyo caso puede ser de 3 veces a 10 veces en cada dirección. La película orientada puede enfriarse hasta una temperatura próxima a temperatura ambiente. A continuación, se pueden aplicar operaciones de película posteriores, tales como tratamiento de corona y metalizado. Alternativamente, las capas de la película orientada pueden juntarse en etapas en lugar de en la misma boquilla. En algunas realizaciones, la capa interna se moldea de forma inicial, y posteriormente se puede revestir por extrusión la capa externa sobre el moldeo de la capa interna. En otras realizaciones, la capa externa se moldea de forma inicial, y posteriormente se puede revestir por extrusión la capa interna sobre el moldeo de la capa externa. En realizaciones adicionales, la capa externa se moldea de forma inicial, y posteriormente se puede revestir por extrusión la capa de unión y la capa interna sobre el moldeo de la capa externa de forma secuencial o simultánea. En realizaciones adicionales, la capa interna se moldea de forma inicial y posteriormente se revisten por extrusión la capa de unión y la capa externa sobre el moldeo de la capa interna de forma secuencial o simultánea. Esta etapa de revestimiento por extrusión puede tener lugar antes de la orientación MD o después de la orientación MD.

40

45

50

Las películas orientadas divulgadas en la presente memoria se pueden preparar para dar lugar a estructuras de envasado tales como estructuras de conformación-llenado-sellado o estructuras de bolsa-en-caja. Por ejemplo, una operación de conformación-llenado-sellado se describe en *Packaging Foods With Plastics*, ibid, pp. 78-83. También se pueden conformar los envases a partir de una reserva de rodillo de envasado de multicapa por medio de envasado horizontal o vertical de conformación-llenado-sellado y envasado de termoconformación-llenado-sellado, como se describe en "Packaging Machinery Operations: No. 8, Form-Fill-Sealing, A Self-Instructional Course" by C. Patentes Nos. 4.503.102 y 4.521.437. Las películas orientadas que contienen una o más capas divulgadas en la presente memoria se adaptan bien para el envasado de productos termosensibles, tales como chocolate, golosinas, queso y productos alimentarios similares en dichas estructuras de forma-llenado-sellado.

55

Las películas orientadas divulgadas en la presente memoria pueden ser películas con orientación biaxial. Los procesos de fabricación de película con orientación biaxial tal y como se describen en el proceso de "burbuja doble" de la patente de Estados Unidos N°. 3.456.044 (Pahlke) y los procesos descritos en la patente de Estados Unidos N°. 4.352.849 (Mueller), las patentes de Estados Unidos Nos. 4.820.557 y 4.837.084 (ambas de Warren), la patente de Estados Unidos N°. 4.865.902 (Golike et al.), la patente de Estados Unidos N°. 4.927.708 (Herran et al.) la patente de Estados Unidos N°. 4.952.451 (Mueller), y las patentes de Estados Unidos Nos. 4.963.419 y 5.059.481 (ambas de Lustig et al.) también se pueden usar para la preparación de las películas orientadas novedosas divulgadas en la presente memoria.

Como se divulga por parte de Pahlke en la patente de Estados Unidos N°. 3.456.044 y en comparación con el método de burbuja simple, el procesado de película de "burbuja doble" o "burbuja atrapada" puede aumentar significativamente la orientación de la película en las direcciones tanto de la máquina como transversal. De igual forma Pahlke en la patente de Estados Unidos N.º 3.456.044 y Lustig en al. en la patente de Estados Unidos N.º 5.059.481 divulgan que los materiales de polietileno de baja densidad y polietileno de densidad ultra baja, respectivamente, exhiben pobres propiedades de estiramiento transversal y en la dirección de la máquina cuando se fabrican por medio del método de burbuja simple, por ejemplo, de aproximadamente un 3 % del estiramiento libre en ambas direcciones. No obstante, al contrario que los materiales de película conocidos y en particular al contrario que los divulgados por parte de Lustig et al. en las patentes de Estados Unidos Nos. 5.059.481 ; 4.976.898; y 4.863.769, así como al contrario que las divulgadas por parte de Smith en la patente de Estados Unidos N°. 5.032.463, las composiciones interpoliméricas únicas de la presente invención pueden mostrar características mejoradas de estiramiento de burbuja simple en las direcciones tanto de la máquina como transversal. Adicionalmente, cuando se pueden fabricar los interpolímeros únicos por medio del método de burbuja simple a relaciones de soplado elevadas, por ejemplo, mayores o iguales que 2,5:1, o, más preferentemente, por medio del método de "burbuja doble" divulgado por Pahlke en la patente de Estados Unidos N°. 3.456.044 y por parte de Lustig et al en la patente de Estados Unidos N°. 4.976.898, es posible lograr buenas características de estiramiento en la dirección de transversal y la dirección de la máquina, haciendo que las películas resultantes sean apropiadas con fines de envasado mediante envoltorio y estiramiento.

BUR = Diámetro de Burbuja v. Diámetro de Boquilla

En algunas realizaciones, las películas orientadas divulgadas en la presente memoria pueden ser películas de envoltorio o envasado. Las películas de envoltorio y envasado pueden ser películas de monocapa o multicapa. La película formada a partir de las composiciones poliméricas también se pueden someter a co-extrusión con la(s) otra(s) capa(s) o la película se puede laminar sobre la(s) otra(s) capa(s) en una operación secundaria, tal y como se describe en Packaging Foods With Plastics, por parte de Wilmer A. Jenkins y James P. Harrington (1991) o como se describe en " Coextrusion For Barrier Packaging" por parte de W. J. Schrenk y C. Process, Materials, Properties, pp. 31-80 (publicado por TAPPI Press (1992)). Si se produce una película de monocapa por medio de una película tubular (es decir, técnicas de película soplada) o una boquilla plana (es decir, película moldeada) tal y como se describe por parte de K. R. Osborn y W. A. Jenkins en "Plastic Films, Technology and Packaging Applications" (Technomic Publishing Co., Inc. (1992)) entonces la película debe pasar a través de una etapa adicional de pos-extrusión de laminado adhesivo o extrusión hasta las otras capas de material de envasado para formar una estructura de multicapa. "Laminations vs. Coextrusion" de D. Dumbleton (Converting Magazine (Septiembre 1992)) también comenta el laminado frente a la coextrusión.

El revestimiento por extrusión es otra técnica para producir películas de envasado. Una película orientada formada por las composiciones divulgadas en la presente memoria puede revestirse por extrusión sobre un sustrato ya sea en forma de una monocapa o en forma de fracción coextruida sometida a extrusión de acuerdo con, por ejemplo, los procesos descritos en la patente de Estados Unidos 4.339.507. La utilización de extrusores múltiples o el paso de diversos sustratos a través del sistema de revestimiento por extrusión varias veces puede tener como resultado múltiples capas de polímero. Algunos ejemplos no limitantes de aplicaciones apropiadas para dichos sistemas de multi-sustrato/multi-capa son el envasado de queso, alimentos húmedos para mascotas, aperitivos, patatas fritas, alimentos congelados, carnes, perritos calientes y similares.

Si fuese deseable, la película orientada se puede revestir con un metal tal como aluminio, cobre, plata u oro usando técnicas convencionales de metalizado. El revestimiento metálico se puede aplicar a la capa interna o a la capa externa por medio de un tratamiento preliminar de corona de la superficie de la capa interna o la capa externa y posterior aplicación del revestimiento metálico mediante cualquier método conocido tal como metalizado por bombardeo, deposición a vacío o electrometalizado.

Si fuese deseable, se puede añadir o someter a extrusión otras capas sobre la película orientada, tal como un adhesivo o cualquier otro material, dependiendo del uso final particular. Por ejemplo, la superficie externa de la película orientada, tal como la capa sellante, puede laminarse hasta una capa de papel celulósico.

Las películas orientadas preparadas con los interpolímeros descritos en la presente memoria pueden pre-conformarse por medio de cualquier método conocido, tal como, por ejemplo, mediante termo-conformación por extrusión, con respecto a la forma y contornos del producto objeto de envasado. La ventaja de emplear las películas orientadas pre-conformadas consiste en complementar o evitar una operación concreta y particular de envasado tal

como elevada capacidad de extracción, menor espesor de película para un requisito de extracción concreto, menor calentamiento y tiempo de ciclo, etc.

Las películas orientadas divulgadas en la presente memoria pueden mostrar de forma sorprendente una reticulación por irradiación más eficiente, en comparación con el polímero convencional comparativo de etileno/a-olefina lineal polimerizado por Ziegler. En un aspecto de la presente invención, aprovechando la ventaja de la irradiación eficiente de estos polímeros únicos, es posible preparar películas orientadas con capas de película reticuladas de forma diferencial o selectiva. Con el fin de aprovechar la ventaja de este descubrimiento, se pueden formular materiales de capas de película específicos que incluyen los presentes interpolímeros de multi-bloques de etileno/a-olefina con agentes de pro-rad, tales como cianurato de triálilo como se describe por parte de Warren en la patente de Estados Unidos N.º 4.957.790 y/o con inhibidores de reticulación de antioxidante, tales como hidroxitolueno butilado como se describe por parte de Evert et al. en la patente de Estados Unidos N.º. 5.055.328.

La reticulación por irradiación también es útil para aumentar el intervalo de temperatura de contracción de la película orientada. Por ejemplo, la patente de Estados Unidos N.º. 5.089.321 divulga estructuras de película de multicapa que comprenden al menos una capa externa y al menos una capa interna que tienen buen rendimiento de reticulación por irradiación.

A diferencia de la tensión de contracción, se piensa que las propiedades de contracción libre de los interpolímeros de multi-bloque de etileno/a-olefina divulgados en la presente memoria no se ven esencialmente afectadas por el hecho de que la irradiación sea anterior o posterior a la orientación de película final.

Las técnicas de irradiación útiles para el tratamiento de las películas orientadas descritas en la presente memoria incluyen técnicas conocidas por los expertos en la técnica. También cabe esperar que las películas orientadas fabricadas a partir de interpolímeros de multi-bloques de etileno/a-olefina tal y como se describen en la presente memoria exhiban mejores propiedades físicas debido a un menor grado de escisión de cadena que tiene lugar como consecuencia del tratamiento de irradiación.

Los interpolímeros de multi-bloque de etileno/a-olefina, las composiciones poliméricas, y las películas orientadas divulgadas en la presente memoria, y los métodos de preparación de las mismas, se describen de forma más completa en los siguientes ejemplos:

En algunas realizaciones, las películas orientadas divulgadas en la presente memoria se pueden preparar por medio de procesos que comprenden las etapas de:

(a) proporcionar una composición polimérica que comprende al menos un interpolímero de etileno/a-olefina;

(b) convertir la composición polimérica en una cinta primaria usando una primera etapa de formación de película;

(c) inactivar la cinta primaria a una temperatura de aproximadamente 15°C a aproximadamente 25°C;

(d) recalentar la cinta primaria;

(e) convertir la cinta primaria en película orientada usando una segunda etapa de formación de película.

En algunas realizaciones, cada una de las etapas primera de formación de película y segunda de formación de película es, de forma independiente, un proceso de burbuja-doble o un proceso de estiramiento en dispositivo de estiramiento plano.

En determinadas realizaciones, la etapa de enfriamiento se lleva a cabo con un baño de agua a una temperatura de 15°C a 25°C, de 20°C a 30°C, o de 10°C a 30°C.

En algunas realizaciones, la cinta primaria se calienta a una temperatura por encima de su temperatura de reblandecimiento en la etapa de recalentamiento. En realizaciones adicionales, la cinta primaria se calienta hasta una temperatura por encima de su temperatura de transición vítrea en la etapa de recalentamiento.

En determinadas realizaciones, al menos una de las superficies de la película orientada tiene la superficie sometida a tratamiento de corona, plasma (aire) atmosférico, plasma de llama, plasma o una combinación de los mismos. El equipo de descarga de corona consiste en un generador de energía de alta frecuencia, un transformador de alta tensión, un electrodo estacionario y un rodillo conectado a tierra de dispositivo de tratamiento. La energía eléctrica de la instalación convencional se convierte en energía de alta frecuencia que posteriormente se proporciona a la estación del dispositivo de tratamiento. La estación del dispositivo de tratamiento aplica esta energía a través de electrodos metálicos o cerámicos, a lo largo de una separación de aire, sobre la superficie del material.

En algunas realizaciones, la primera etapa de formación de película tiene lugar a una temperatura de 100°C a 117°C, o de 100°C a 115°C. En otras realizaciones, la primera etapa de formación de película tiene lugar a una temperatura de 105°C a 115°C. En algunas realizaciones, la segunda etapa de formación de película tiene lugar a

una temperatura de 100°C a 117°C o de 100°C a 115°C. En otras realizaciones, la segunda etapa de formación de película tiene lugar a una temperatura de 105°C a 115°C.

Ejemplo Comparativo 1 y Ejemplos 20-22

- 5 El Ejemplo Comparativo L es un DOWLEX™ 2045G, un polietileno de baja densidad de copolímero de octeno (LLDPE) que se puede obtener en Dow Chemical Co., Midland, MI. Los Ejemplos 20-22 son interpolímeros de etileno/a-olefina que se prepararon de forma sustancialmente similar a los interpolímeros de etileno/a-olefina de los Ejemplos 19A-I descritos con anterioridad. Las propiedades del Ejemplo Comparativo L y Ejemplos 20-22 se muestran en la Tabla 10 siguiente.

Tabla 10

Muestra	Densidad (g/cc) g/cm ³	Índice en Masa Fundida, I ₂
Ej. Comp. L	0,920	2,0
Ejemplo 20	0,877	1,0
Ejemplo 21	0,877	5,0
Ejemplo 22	0,866	5,0

Películas Orientadas Preparadas con las Composiciones Poliméricas Divulgadas en la Presente Memoria

Las películas orientadas preparadas a partir de las composiciones poliméricas divulgadas en la presente memoria, de manera ventajosa, tienen propiedades deseables tales como buen comportamiento de orientación, baja tensión de contracción, buenas propiedades de tracción y elevada resistencia de termo sellado.

15 Ejemplo Comparativo M, Ejemplos 23-28

- Cada uno de los Ejemplo Comparativo M y Ejemplos 23-28 es una película simétrica que tiene una estructura de película de tres capas, es decir, la primera capa externa, la capa de núcleo y la segunda capa externa. Se produjeron las películas por medio de un proceso de película moldeada convencional usando una Línea de Película de Moldeo Killion de Killion Extruders Inc., Clear Grove, NJ. El equipo contenía tres extrusores, es decir, Extrusores A, B y C. Se usó el extrusor A para preparar la capa de núcleo y tuvo un husillo de 1,5 pulgadas (3,81 cm) x 36 pulgadas (91,44 cm) con una sección de mezcla Maddox y siete zonas de temperatura, es decir, zona 1, zona 2, zona 3 zona de anillo de fijación, adaptador de una zona, adaptador de dos zonas y zona de temperatura de boquilla. Se usó el extrusor B para preparar la capa externa y tuvo un husillo de 2,54 cm x 50,8 cm (1 pulgada x 20 pulgadas). Se usó el extrusor C para preparar la segunda capa y tuvo un husillo de 2,54 cm x 50,8 cm (1 pulgada x 20 pulgadas). Cada uno de los Extrusores B y C tuvo seis zonas de temperatura, es decir, zona 1, zona 2, zona 3, zona de anillo de fijación, zona de adaptador y zona de temperatura de boquilla. El extrusor A contenía materiales mezclados del Ejemplo Comparativo L y/o Ejemplos 20-22, aunque los extrusores B y C contenían el Ejemplo Comparativo L. Se usó el dispositivo de calentamiento para el rodillo de moldeo y se ajustó en 38°C (100 °F) mientras que la temperatura real del rodillo se ajustó en 43°C (110 °F). Se ajustaron los rodillos de moldeo y presión en (6 pies/minuto) 183 cm/minuto.

El espesor total del Ejemplo Comparativo M y los Ejemplos 23-28 fue de aproximadamente 30 µm. La relación de espesor entre la primera capa externa, y la segunda capa externa fue de aproximadamente 15:70:15. La composición de cada uno de los Ejemplo Comparativo M y Ejemplos 23-28 se muestran en la Tabla 11 siguiente.

Tabla 11

Muestra	Primera capa de externa	Capa de Núcleo	Segunda capa externa
Ej. Comp. M	100 % en peso de Ej. Comp. L	100 % en peso de Ej. Comp. L	100 % en peso de Ej. Comp. L
Ejemplo 23	100 % en peso de Ej. Comp. L	75 % en peso de Ej. Comp. L + 25 % en peso de Ejemplo 20	100 % en peso de Ej. Comp. L

Muestra	Primera capa de externa	Capa de Núcleo	Segunda capa externa
Ejemplo 24	100 % en peso de Ej. Comp. L	50 % en peso de Ej. Comp. L + 50 % en peso de Ejemplo 20	100 % en peso de Ej. Comp. L
Ejemplo 25	100 % en peso de Ej. Comp. L	25 % en peso de Ej. Comp. L + 75 % en peso de Ejemplo 20	100 % en peso de Ej. Comp. L
Ejemplo 26	100 % en peso de Ej. Comp. L	100 % en peso de Ejemplo 20	100 % en peso de Ej. Comp. L
Ejemplo 27	100 % en peso de Ej. Comp. L	50 % en peso de Ej. Comp. L + 50 % en peso de Ejemplo 21	100 % en peso de Ej. Comp. L
Ejemplo 28	100 % en peso de Ej. Comp. L	50 % en peso de Ej. Comp. L + 50 % en peso de Ejemplo 22	100 % en peso de Ej. Comp. L

Comportamiento de Orientación

5 Para someter a ensayo los comportamientos de orientación del Ejemplo Comparativo M y los Ejemplos 23-28, se estiraron las películas en orientación biaxial simultánea por medio de un Dispositivo de Estiramiento de Película Bruckner Laboratory de Tipo KARO IV (un aparato de estiramiento biaxial de lote de tipo pantógrafo de Bruckner AG, Alemania). Se punzonaron el Ejemplo M y los Ejemplos 23-28 para dar lugar a muestras de 85 mm x 85 mm. Cada una de las muestras cuadradas se introdujo en el Dispositivo de Estiramiento de Película de Bruckner Laboratory, y se sujetó cada borde por medio de cinco pinzas de sujeción. Se acondicionaron las películas en un horno precalentado a 90°C, 95°C, 100°C, 105°C, 110°C, 115°C y 120°C durante 1 minuto respectivamente con las

10 Velocidad de estiramiento: 400 % s⁻¹

Relación de estiramiento (MD y TD): 4,5 x 4,5

15 Durante el ensayo, el Ejemplo Comparativo M se deslizó fuera de los dispositivos de sujeción de la máquina de orientación a temperaturas de orientación entre 90°C y 105°C. El Ejemplo Comparativo M demostró buen rendimiento de orientación a 110°C y 115°C, pero mostró un estiramiento desigual a una temperatura de 120°C y se rompió a 125°C. Los Ejemplos 23-28 mostraron buen comportamiento de orientación a temperaturas entre 105°C, 110°C y 115°C. Los comportamientos de orientación del Ejemplo Comparativo M y los Ejemplos 23-28 a diferentes temperaturas se muestran en la Tabla 12 siguiente.

Tabla 12

Ej.	90°C	95°C	100°C	105°C	110°C	115°C	120°C
Ej. Comp. M	Deslizado	Deslizado	Deslizado	Deslizado	Bueno	Bueno	Estiramiento desigual, demasiado fino en el centro
23	Deslizado	Deslizado	Deslizado	Desgarro en las pinzas de sujeción	Bueno	Bueno	Estiramiento desigual, demasiado fino en el centro
24	Deslizado	Deslizado	Desgarro en las pinzas de sujeción	Bueno/desgarro en las pinzas de sujeción	Bueno	Bueno	Estiramiento desigual, demasiado fino en el centro
25	Deslizado	Deslizado	Bueno/desgarro en las pinzas de sujeción	Bueno	Bueno	Bueno	Estiramiento desigual, demasiado fino en el centro

Ej.	90°C	95°C	100°C	105°C	110°C	115°C	120°C
26	Deslizado	Deslizado	Bueno/desgarro en las pinzas de sujeción	Bueno	Bueno	Bueno	Estiramiento desigual, demasiado fino en el centro
27	Deslizado	Deslizado	Bueno/desgarro en las pinzas de sujeción	Bueno	Bueno	Bueno	Estiramiento desigual, demasiado fino en el centro
28	Deslizado	Deslizado	Bueno/desgarro en las pinzas de sujeción	Bueno/desgarro en las pinzas de sujeción	Bueno	Bueno	Estiramiento desigual, demasiado fino en el centro

Tensión de Contracción

Se sometieron a ensayo el Ejemplo Comparativo L y los Ejemplos 23-28 en cuanto a la tensión de contracción siguiendo las etapas descritas a continuación. Se usó un Analizador de Sólidos Rheometrics III obtenido en Texas Instruments Inc., Dallas, TX. Se tomó una pieza de 12,7 mm x 63,5 mm de cada L Comparativo y Ejemplos 23-28, y se midió el espesor con un micrómetro. Se colocó cada pieza perpendicularmente en el horno del Analizador de Sólidos Rheometrics III entre los elementos de sujeción superior e inferior. La distancia de separación del elemento fue de 20 mm. Se elevó la temperatura desde 25°C a 160°C con la tasa de rampa de 20°C/minuto, al tiempo que se midió la fuerza de contracción por medio del Analizador de Sólidos Rheometrics III. Se midió la tensión de contracción de las películas orientadas a 110°C y 115°C, respectivamente. La Figura 8 muestra los resultados de tensión de contracción.

Las películas orientadas preparadas con los polímeros divulgados en la presente memoria demuestran baja tensión de contracción cuando las películas orientadas se estiran a temperaturas de 80°C a 140°C, de 85°C a 135°C, de 90°C a 130°C, de 95°C a 125°C, de 100°C a 120°C, de 105°C a 115°C, o de 110°C a 113°C. En algunas realizaciones, la tensión de contracción de la película orientada cuando se estira a aproximadamente 110°C es de aproximadamente menos de 2,8 MPa, menos de 2,2 MPa, menos de 2,0 MPa, menos de 1,8 MPa o menos de 1,5 MPa. En algunas realizaciones, la tensión de contracción de la película orientada cuando se estira a aproximadamente 115°C es de aproximadamente menos de 1,2 MPa, menos de 1,1 MPa, menos de 1,0 MPa, menos de aproximadamente 0,9 MPa, menos de 0,8 MPa, menos de 0,7 MPa o menos de 0,6 MPa.

Alternativamente, la tensión de contracción se puede medir de acuerdo con las etapas descritas en ASTM D-2838, que se incorpora por referencia en la presente memoria en su totalidad. El procedimiento se puede llevar a cabo como se muestra a continuación: se sumerge una tira de ensayo de 2,8 pulgadas (7,11 cm) x 1 pulgada (2,54 cm) (2,8 pulgada (7,11 cm) es la distancia entre las mordazas del medidor de tensión) en un baño de aceite (aceite de silicona Dow Corning 200, 20 centistroke) que se había precalentado a 38°C (100 °F) y posteriormente se calienta a una tasa de aproximadamente 12°C (10 °F) por minuto hasta aproximadamente 149°C (300 °F) al tiempo que se mantiene la tira de ensayo sumergida en las mordazas del medidor de tensión. Se mide la tensión de contracción de forma continua y se presenta en incrementos de 10° y se convierte en psi mediante el uso del espesor inicial de cada tira de ensayo de una pulgada.

Contracción libre

La contracción libre hace referencia en la presente memoria a la reducción rápida e irreversible en la dimensión lineal en una dirección especificada que tiene lugar en una película sometida a temperaturas elevadas en condiciones en las que existe una restricción nula o despreciable para inhibir la contracción. Normalmente, se expresa como el porcentaje de la dimensión original de la película. El ensayo se puede llevar a cabo de acuerdo con las etapas descritas en ASTM D-2732, que se incorpora en su totalidad por referencia en la presente memoria.

Las películas orientadas preparadas con los polímeros divulgados en la presente memoria con frecuencia demuestran un porcentaje de contracción elevado cuando las películas orientadas se estiran a temperaturas de 80°C a 140°C, de 85°C a 135°C, de 90°C a 130°C, de 95°C a 125°C, de 100°C a 120°C, de 105°C a 115°C, o de 110°C a 113°C. En algunas realizaciones, el % de contracción de la película orientada cuando se estira a 95°C en cualquier dirección es de al menos un 7,5 %, al menos un 8 %, al menos un 9 %, al menos un 9,5 %, al menos un 10 %, al menos un 10,5 %, al menos un 11 %, al menos un 11,5 %, o al menos un 12 % de la dimensión total de las películas orientadas. En algunas realizaciones, el % de contracción de la película orientada cuando se estira a 95°C bien en la dirección de la máquina (MD) o bien en la dirección transversal (TD) es de al menos un 7,5 %, al menos un 8,5 %, al menos un 9 %, al menos un 9,5 %, al menos un 10 %, al menos un 10,5 %, al menos un 11 %, al menos un 11,5 % o al menos un 12 % de la dimensión total de las películas orientadas.

El Ejemplo Comparativo M y los Ejemplos 23-28 se analizaron en cuanto a contracción libre siguiendo las etapas descritas en ASTM D-2732, que se incorpora en su totalidad por referencia en la presente memoria. (1) el tamaño de muestra fue de 10,16 cm x 10,16 cm en lugar de 100 mm x 100 mm; (2) la muestra se sumergió en aceite durante 25 segundos en lugar de 10 segundos. El ensayo de contracción libre se llevó a cabo a 95°C, 105°C y 115°C y se midieron los valores de contracción tanto en la dirección de la máquina (MD) como en la dirección transversal (TD). En el ensayo, los Ejemplos 23-28 demostraron una mejor contracción a baja temperatura en comparación con el Ejemplo Comparativo M, y las relaciones de contracción de los Ejemplos 23-28 a baja temperatura son más elevadas que las correspondientes a alta temperatura. Los resultados se muestran en la Figura 9.

Resistencia al Desgarro de Elmendorf

La Resistencia al Desgarro de Elmendorf es una medida de la fuerza necesaria para propagar el corte por desgarro de una película. La fuerza media necesaria para continuar el desgarro de tipo lengua de una película viene determinada por la medición del trabajo realizado para provocar el desgarro de la misma a través de una distancia fija. El dispositivo de ensayo consiste en un péndulo con forma de sector que porta una pinza de sujeción que está alineada con una pinza de sujeción fija en el que el péndulo está en posición de partida elevada, con máxima energía potencial. Se ajusta la tira de ensayo en las pinzas de sujeción y se comienza el desgarro por medio de corte con deslizamiento en la tira de ensayo entre las pinzas de sujeción. El péndulo se libera y la tira de ensayo se desgarra a medida que la pieza de sujeción móvil se desplaza con respecto a la pinza de sujeción fija. Se puede medir la resistencia al desgarro de Elmendorf en Newton (N) de acuerdo con los siguientes métodos normalizados: ASTM D-1922, ASTM D 1424 y TAPPI-T-414 om-88.

Las películas orientadas preparadas con los polímeros divulgados en la presente memoria con frecuencia demuestran una elevada resistencia al desgarro de Elmendorf. En algunas realizaciones, la resistencia al desgarro de Elmendorf de la dirección transversal (TD) de las películas orientadas es más elevada de 0,34 N, más elevada de 0,45 N, más elevada de 0,5 N, más elevada de 0,55 N, o más elevada de 0,6 N, cuando la relación de estiramiento es de 4,5 x 4,5 y se estira a 100°C.

El Ejemplo Comparativo M y los Ejemplos 23-28 también se analizaron en cuanto a resistencia al desgarro de Elmendorf medida tanto en la dirección de la máquina (MD) como en la dirección transversal (TD) tras las etapas descritas en ASTM D-1922, que se incorpora por referencia en su totalidad en la presente memoria. Los resultados se muestran en la Figura 10. Se puede apreciar que los Ejemplos 23-28 poseen una mayor resistencia al desgarro en la dirección transversal (TD), lo cual contribuye a reducir las roturas de película durante el proceso de envasado y el transporte y manipulación posteriores.

Resistencia de Tracción Final y Estiramiento Final

La resistencia de tracción final hace referencia en la presente memoria a la fuerza por unidad de área (MPa o psi) necesaria para romper la película. La tasa a la cual la tira de ensayo se separa en el ensayo puede variar de 0,2 a 20 pulgadas (de 0,51 a 50,8 cm) por minuto y afecta a los resultados. La resistencia de tracción final se puede medir de acuerdo con las etapas descritas en ASTM D-882 o ISO 527.

En algunas realizaciones, la resistencia de tracción final de las películas orientadas divulgadas en la presente memoria en la dirección de la máquina (MD) es de al menos 20 MPa, al menos 30 MPa, al menos 35 MPa, al menos 40 MPa, al menos 45 MPa, al menos 50 MPa, al menos 55 MPa, al menos 60 MPa, o al menos 65 MPa. En algunas realizaciones, la resistencia de tracción final de las películas orientadas divulgadas en la presente memoria en la dirección transversal (TD) es de al menos 20 MPa, al menos 35 MPa, al menos 40 MPa, al menos 45 MPa, al menos 50 MPa, al menos 55 MPa, al menos 60 MPa, al menos 65 MPa, al menos 70 MPa o al menos 75 MPa.

El estiramiento final hace referencia en la presente memoria al aumento de longitud en porcentaje que tiene lugar antes de que la película se rompa bajo tensión y, con frecuencia, viene expresado como porcentaje de la dimensión original de la película. En algunas realizaciones, el estiramiento final se mide de acuerdo con las etapas descritas en ASTM D-882.

En algunas realizaciones, el estiramiento final de las películas orientadas divulgadas en la presente memoria en la dirección de la máquina (MD) es de al menos un 100 %, al menos un 110 %, al menos un 120 %, al menos un 130 %, al menos un 140 %, al menos un 150 %, al menos un 160 %, al menos un 170 %, al menos un 180 % o al menos un 190 % de la dimensión original de las películas orientadas. En algunas realizaciones, el estiramiento final en la dirección transversal (TD) es de al menos un 100 %, al menos un 110 %, al menos un 120 %, al menos un 130 %, al menos un 140 %, al menos un 150 %, al menos un 190 % o al menos un 200 % de la dimensión original de la película.

El Ejemplo Comparativo M y los Ejemplos 23-28 también se analizaron en cuanto a sus propiedades de tracción siguiendo las etapas descritas en ASTM D-882. Los resultados de la resistencia de tracción final y el estiramiento de tracción final se muestran en la Figura 11 y la Figura 12, respectivamente.

Resistencia al Sellado Térmico

La resistencia al sellado térmico de la presente memoria hace referencia a la fuerza necesaria para separar el sellado térmico y normalmente se expresa en la carga máxima (N) a unas temperaturas de sellado especificadas. Se puede controlar la resistencia al sellado térmico mediante la composición de una o más capas de las películas orientadas divulgadas en la presente memoria. En algunas realizaciones, la resistencia al sellado térmico de las películas orientadas divulgadas en la presente memoria se mide de acuerdo con las etapas descritas en ASTM F-88. En algunas realizaciones, la resistencia al sellado térmico se mide por medio de los siguientes procedimientos: una película orientada divulgada en la presente memoria se sella por medio de una capa de revestimiento, a una bandeja APET/CPET convencional usando un dispositivo de sellado de bandejas Microseal PA 201 (Packaging Automation Ltd, Inglaterra) a una temperatura de 180°C y una presión de 80 psi durante un segundo. Se cortaron tiras de la película sellada y la bandeja a 90° hasta el sellado, y se midió la carga necesaria para separar el sellado usando un Instron Modelo 4301 que operaba a una velocidad de cabecera de 0,2 mmin⁻¹. Se repitió el procedimiento y se calculó el valor medio de 5 resultados.

Las películas orientadas formadas con los polímeros divulgados en la presente memoria tienden a demostrar una resistencia al sellado térmico más elevada. En algunas realizaciones, la resistencia al sellado térmico de las películas orientadas medida a 120° es más elevada de 4 N, más elevada de 5 N, más elevada de 6 N, más elevada de 7B, más elevada de 8 N, más elevada de 9 N y más elevada de 12 N.

También se analizó la resistencia al sellado térmico del Ejemplo Comparativo M y los Ejemplos 23-28 de acuerdo con el ensayo normalizado de Dow. Las muestras de película se dimensionan por medio de un dispositivo de corte con aire comprimido y se tratan con un bolígrafo dyne. Se une la muestra a la pinza de sujeción superior en un extremo y se une a la pinza de sujeción inferior en el otro extremo, de forma que el lado tratado de la muestra mire hacia el operador. Se empuja la muestra al interior de una barra de sellado superior y una barra de sellado inferior por medio de un dispositivo de deslizamiento para formar un sellado a una temperatura de sellado térmico predeterminada. Una vez que se ha sellado la muestra, se etiqueta y se coloca en una bolsa de plástico y se acondiciona durante 24 horas antes de comenzar el ensayo de Resistencia al Sellado.

Se usa un Dispositivo de Ensayo de Tracción de Zwick para el Ensayo de Resistencia de Sellado con las siguientes condiciones:

Anchura de la muestra: 25 mm

Fuerza en la célula de carga: 0,2 kN

Tiempo de residencia: 0,5 segundos

Presión de sellado: 0,275 MPa

Tiempo de acondicionamiento de los sellados: > 24 horas

Antes del comienzo, se llevan el elemento de sujeción superior e inferior del dispositivo de ensayo hasta la posición de ajuste. Se une la muestra al elemento de sujeción superior en un extremo y se une al elemento de sujeción inferior en el otro extremo. Se ajusta la fuerza a un valor de cero antes de arrancar el dispositivo de ensayo. Una vez que se completa el proceso de ensayo, se imprime un informe que contiene los resultados de resistencia al sellado térmico. La Figura 13 muestra los resultados de resistencia al sellado térmico.

Aunque se ha descrito la invención con respecto a un número limitado de realizaciones, las características específicas de una realización no deberían atribuirse a otras realizaciones divulgadas en la presente memoria. 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 libres de, cualquier compuesto o etapas no enumeradas en la presente memoria. Existen variaciones y modificaciones a partir de las realizaciones descritas. Finalmente, cualquier número divulgado en la presente memoria debería interpretarse como aproximación, independientemente de si el término "aproximadamente" se usa o no en la descripción del número. Las reivindicaciones adjuntas pretenden abarcar todas las modificaciones y variaciones que se encuentren dentro del alcance de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Una película orientada que comprende dos capas externas y una capa interna, comprendiendo las dos capas externas un polietileno; comprendiendo la capa interna una composición polimérica que comprende al menos un interpolímero de etileno/ α -olefina, y un segundo polímero, en la que la relación de etileno/ α -olefina con respecto al segundo polímero es de 1:10 a 10:1, en la que el interpolímero de etileno/ α -olefina es un interpolímero de bloques que:
- (a) tiene un 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 la que los valores numéricos de T_m y d corresponden a la relación:
- $$T_m > -6553,3 + 13735(d) - 7051,7(d)^2,$$
- y
- (b) tiene un 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 la que los valores numéricos de ΔT y ΔH tienen las siguientes relaciones:
- $$\Delta T > -0,1299(\Delta H) + 62,81$$
- para ΔH mayor que cero y hasta 130 J/g, $\Delta T > 48^\circ\text{C}$ para ΔH mayor de 130 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 ; y
- (c) tiene una recuperación elástica Re , en porcentaje a 300 por ciento de tensión y 1 ciclo medido con una película moldeada por compresión de interpolímero de etileno/ α -olefina, y tiene una densidad, d , en g/cm^3 (gramos/centímetro cúbico), en la que los valores numéricos de Re y d satisfacen la siguiente relación cuando el interpolímero de etileno/ α -olefina está sustancialmente libre de una fase reticulada:
- $$Re > 1481 - 1629(d);$$
- y
- (g) tiene un índice medio de bloques mayor que cero y hasta 1,0 y una distribución de peso molecular, M_w/M_n , mayor que 1,3, en la que la tensión de contracción de la película orientada estirada a 110°C es menor que 3 MPa.
2. La película orientada de la reivindicación 1, en la que el interpolímero de etileno/ α -olefina (d) tiene un contenido comonomérico de la fracción TREF que eluye entre 40°C y 130°C mayor o igual que la cantidad:
- $$(-0,2013) T + 21,07,$$
- en la que T es el valor numérico de la temperatura máxima de elución ATREF, 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 el que la relación de $G'(25^\circ\text{C})$ con respecto a $G'(100^\circ\text{C})$ es de 1:1 a 10:1; o
- (f) tiene al menos una fracción molecular que eluye entre 40°C y 130°C cuando se separa usando TREF, caracterizada por que la fracción tiene un índice de bloques de al menos 0,5 y hasta 1 y una distribución de peso molecular, M_w/M_n , mayor que 1,3.
3. La película orientada de la reivindicación, en la que la tensión de contracción de la película orientada estirada a 110°C es menor que 2,5 MPa.
4. La película orientada de la reivindicación 1, en la que el segundo polímero se escoge entre el grupo que consiste en polietileno, polipropileno, polibutileno, poli(etileno-co-acetato de vinilo), poli(cloruro de vinilo), copolímero de etileno-propileno, un polímero mixto de etileno y acetato de vinilo, polímeros mixtos de estireno-butadieno y combinaciones de los mismos.
5. La película orientada de la reivindicación 4, en la que el segundo polímero es un polietileno.
6. La película orientada de cualquiera de las reivindicaciones 1 y 3-5, en la que el % de contracción de la película orientada es al menos un 7,5 % a una temperatura de contracción de 95°C por medio de ASTM D-2732.
7. La película orientada de una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 3-5, en la que la resistencia al desgarro de Elmendorf de la película orientada en la dirección transversal es de al menos 0,05 N por medio de ASTM D-1922 cuando la relación de estiramiento es de 4,5 x 4,5 y se estira a 100°C .

8. La película orientada de cualquiera de las reivindicaciones 1 y 3-5, en la que la densidad del interpolímero de etileno/ α -olefina es de $0,85 \text{ g/cm}^3$ (g/cc) a $0,92 \text{ g/cm}^3$ (g/cc).
9. La película orientada de cualquiera de las reivindicaciones 1 y 3-5, en la que el índice en masa fundida (I_2) del interpolímero de etileno/ α -olefina es de $0,2 \text{ g/10 min}$ a 15 g/10 min .
- 5 10. La película orientada de cualquiera de las reivindicaciones 1 y 3-5, en la que la película orientada es una película orientada de forma biaxial.
11. La película orientada de cualquiera de las reivindicaciones 1 y 3-5, en la que la película orientada comprende tres o más capas.
- 10 12. La película orientada de la reivindicación 1, en la que el polietileno en las dos capas externas es un polietileno lineal de baja densidad.
13. La película orientada de la reivindicación 1, que además comprende una capa sellante, una capa de refuerzo, una capa de unión o una combinación de las mismas.
14. La película orientada de cualquiera de las reivindicaciones 1 y 3-5, en la que el interpolímero de etileno/ α -olefina es un interpolímero de etileno/ α -olefina C_4 - C_8 .
- 15 15. Un proceso de preparación de una película orientada como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1-14, que comprende las etapas de:
- (a) proporcionar una composición polimérica que comprende al menos un interpolímero de etileno/ α -olefina;
 - (b) convertir la composición polimérica en una cinta primaria usando una primera etapa de formación de película;
 - 20 (c) inactivar la cinta primaria a una temperatura de aproximadamente 15°C a aproximadamente 25°C ;
 - (d) recalentar la cinta primaria; y
 - (e) convertir la cinta primaria en la película deseada usando una segunda etapa de formación de película,
- en la que el interpolímero de etileno/ α -olefina es un interpolímero de bloques como se define en dichas reivindicaciones 1-14.

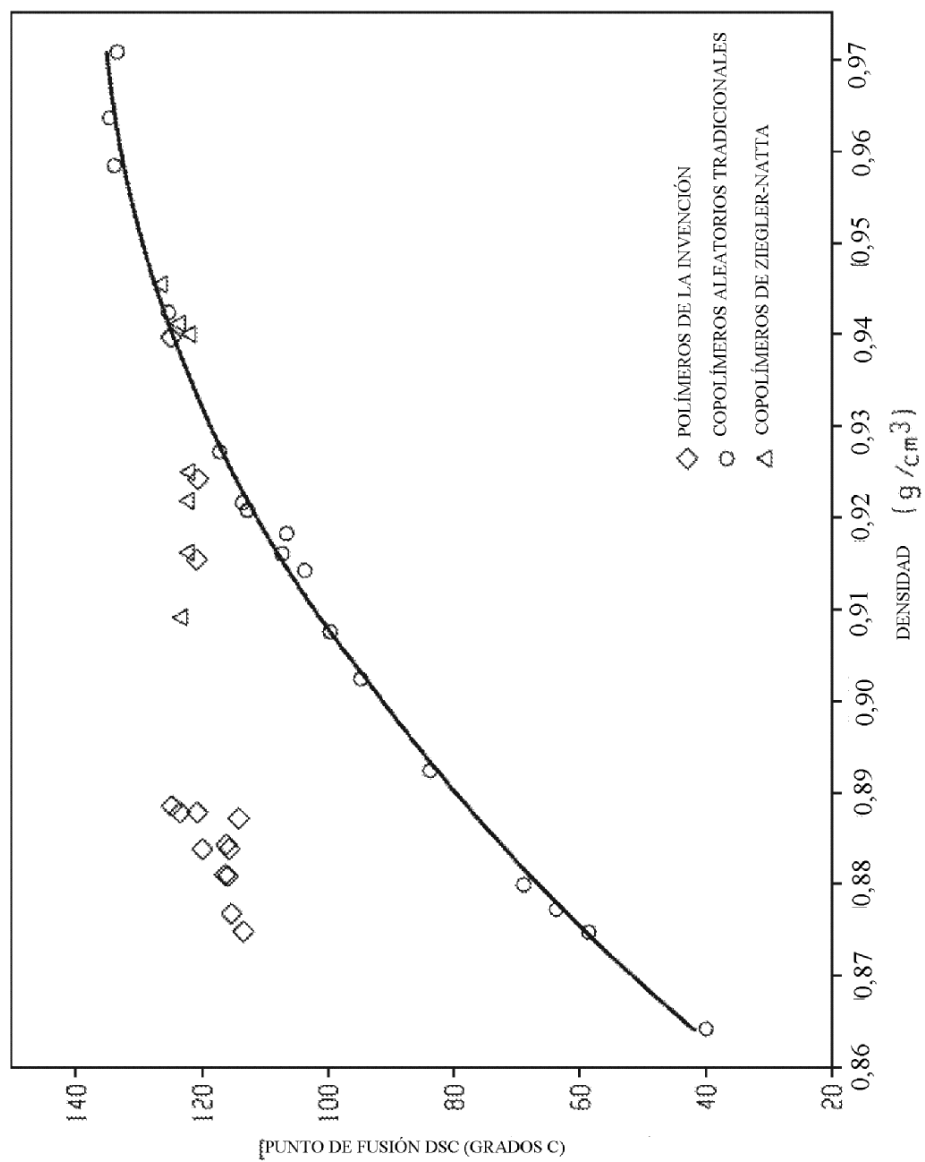


Fig. 1

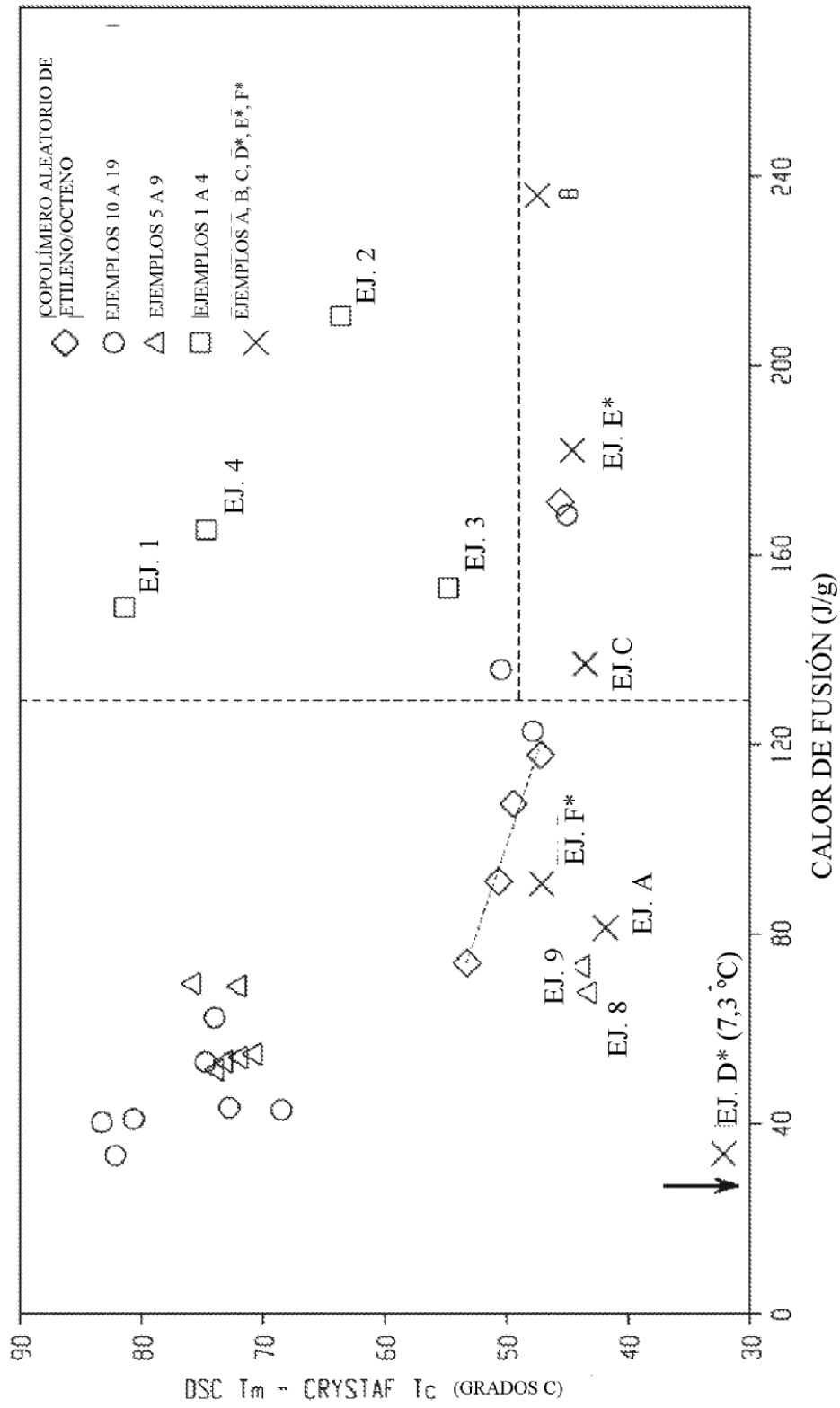
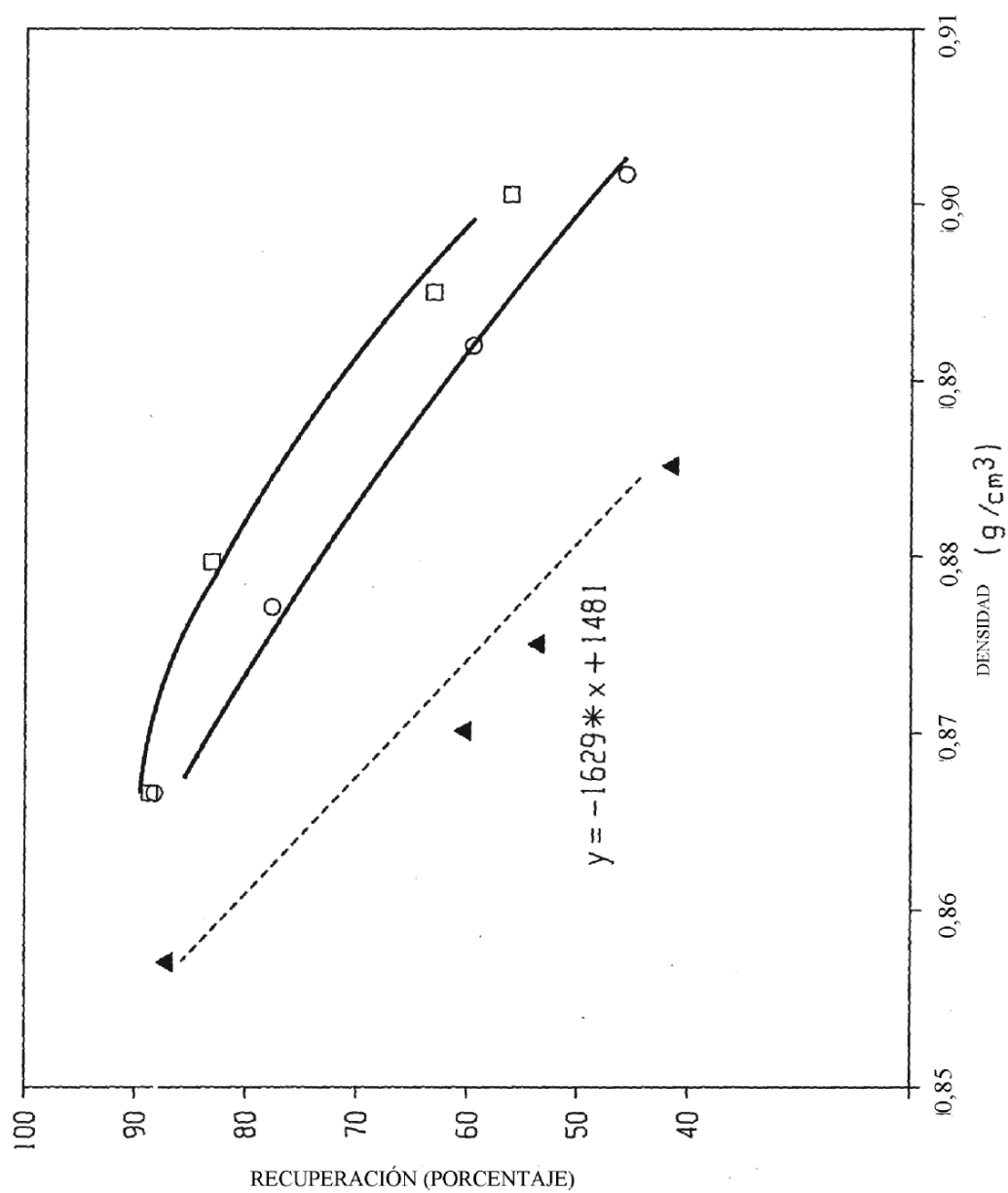


Fig. 2



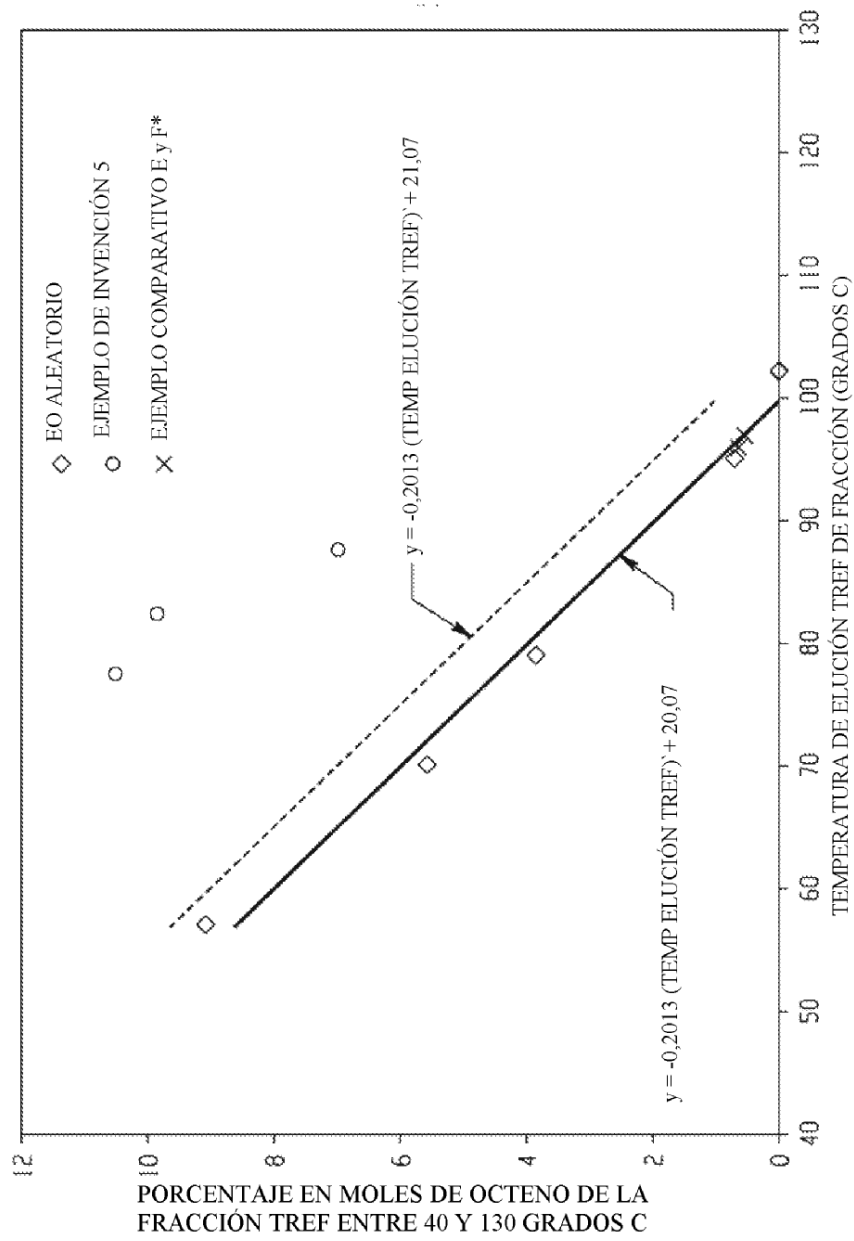


Fig. 4

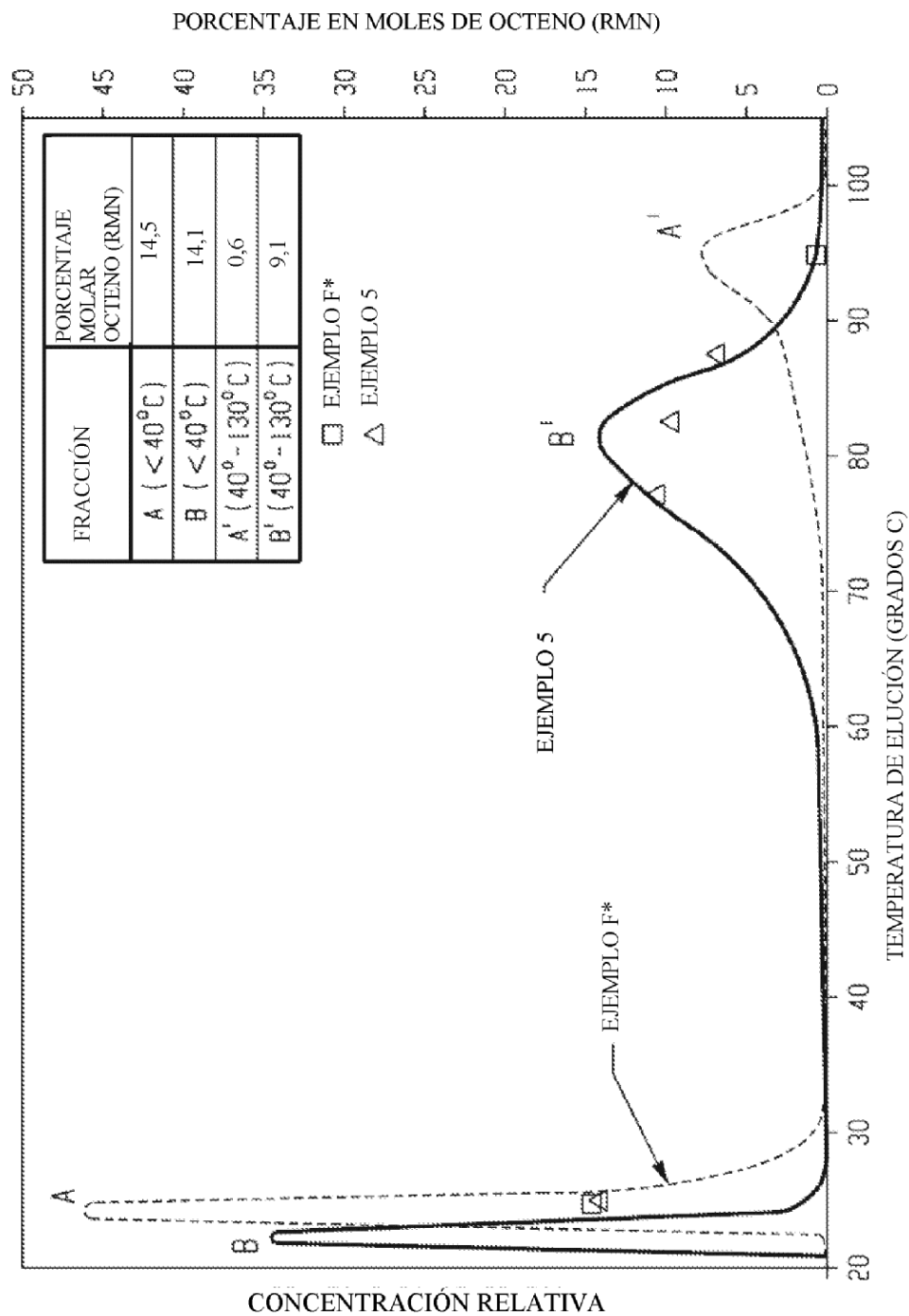


Fig. 5

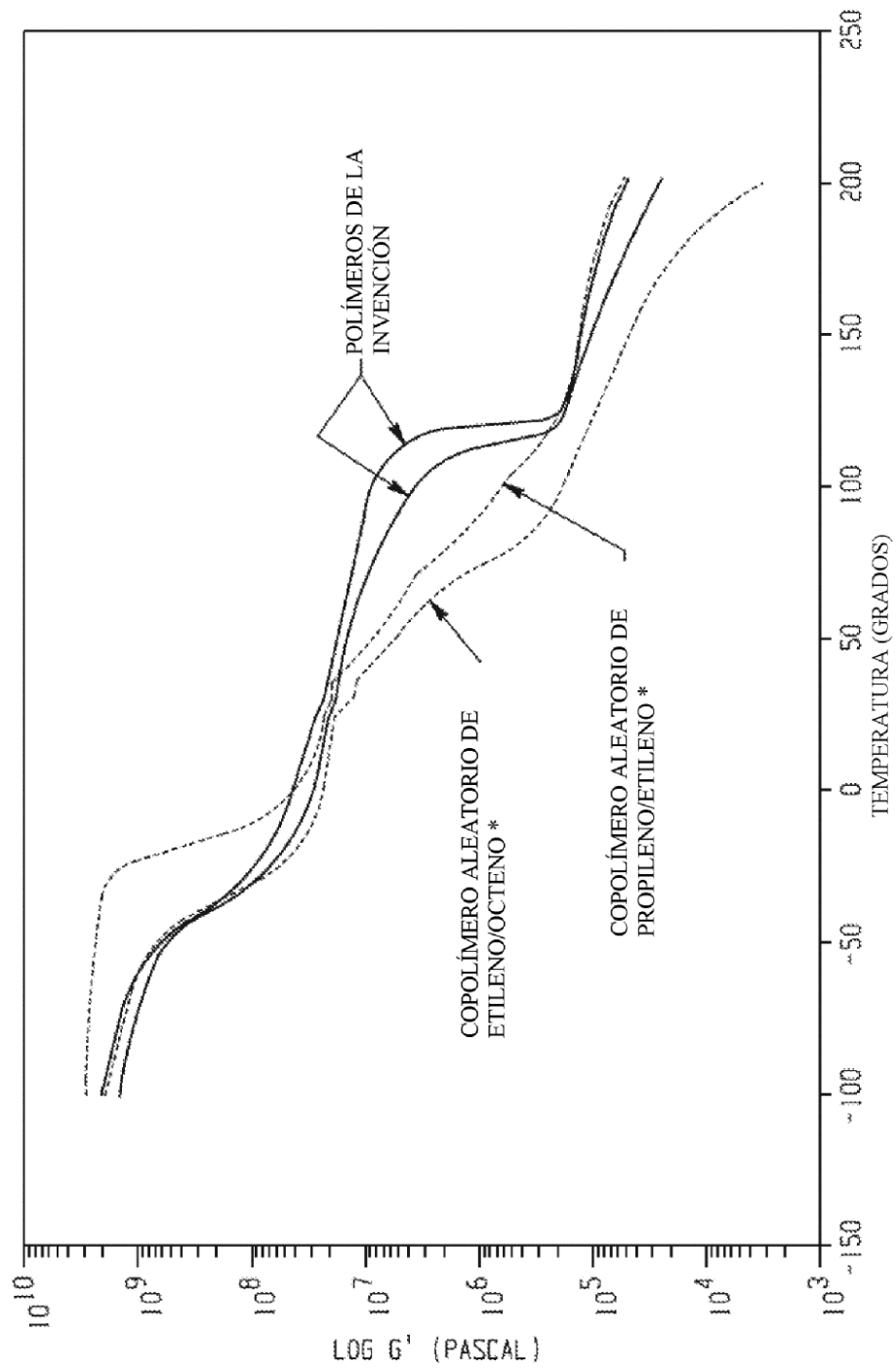


Fig. 6

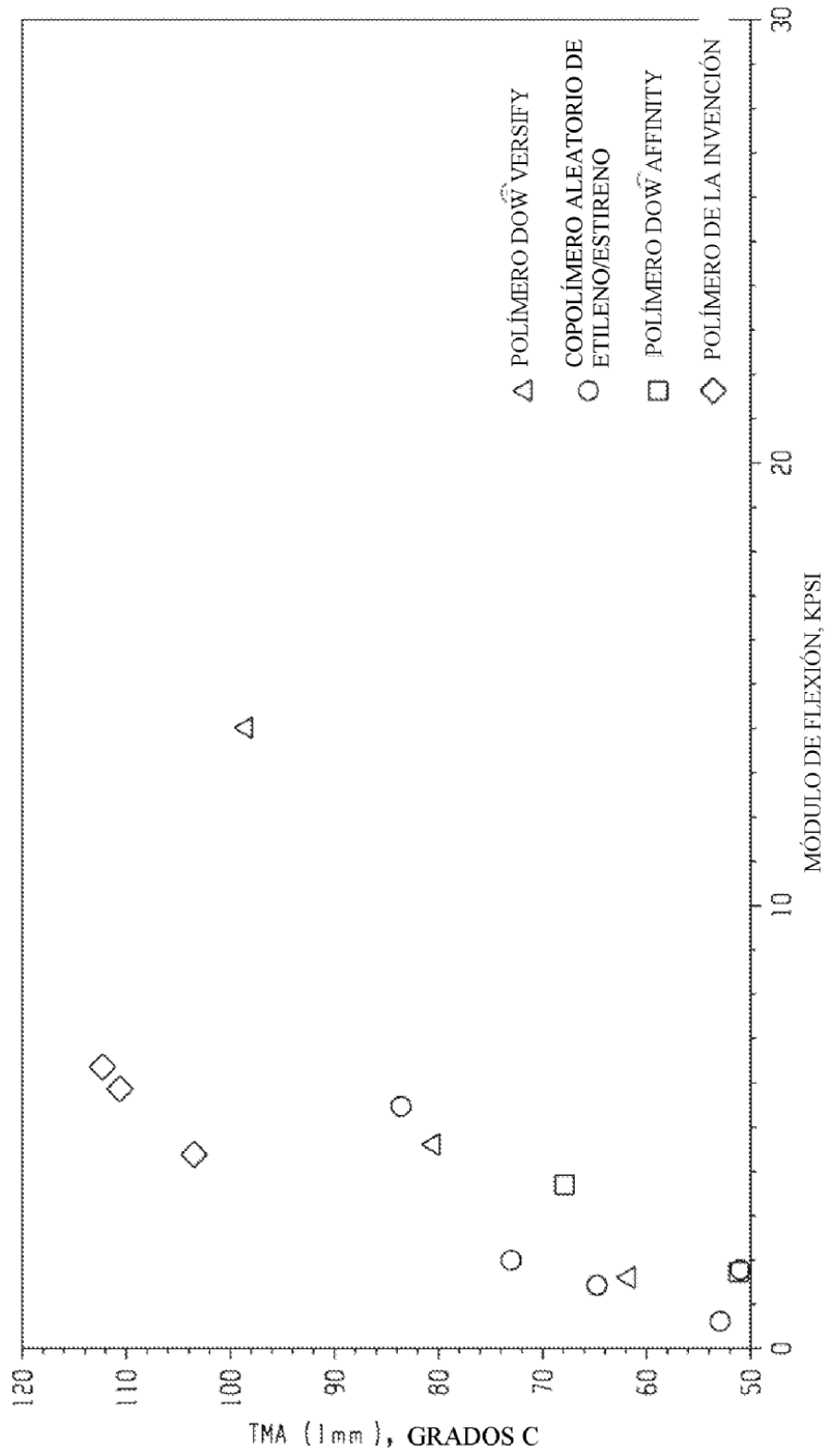


Fig. 7

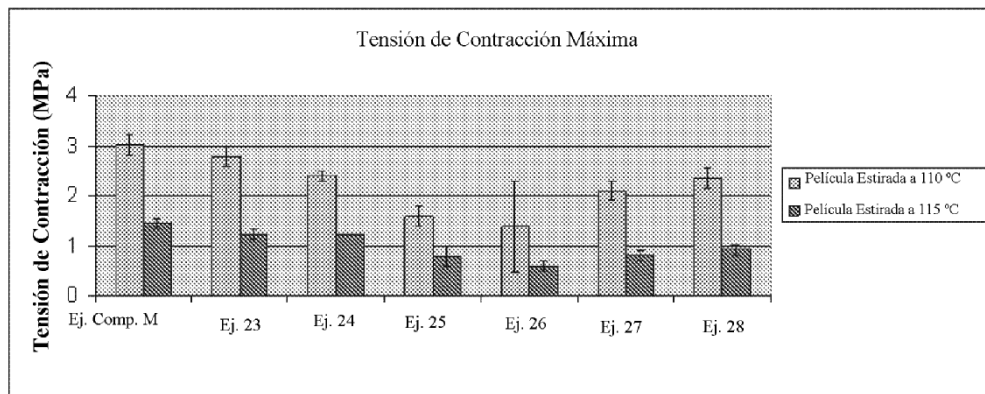


Fig. 8

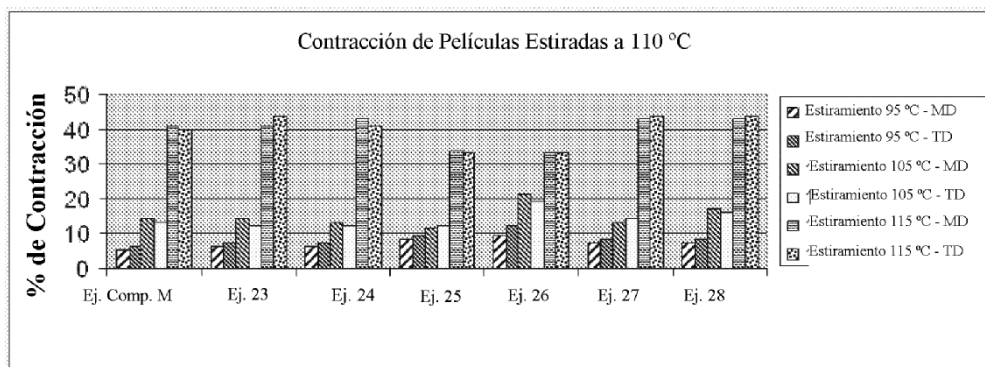


Fig. 9

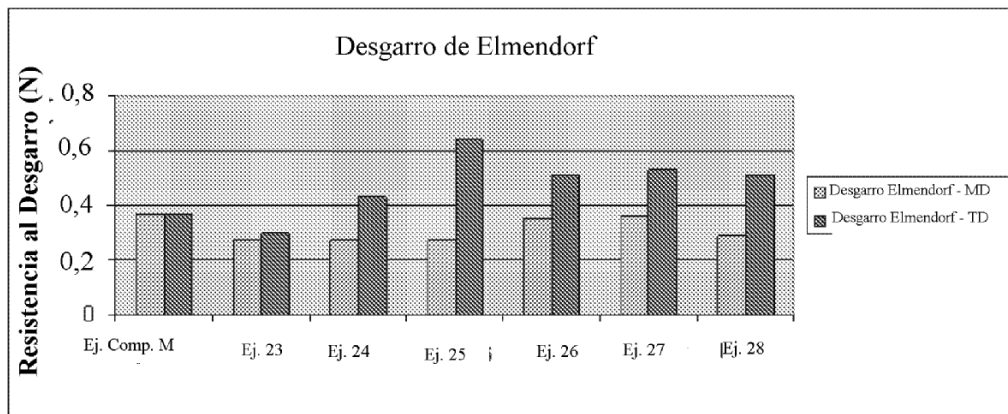


Fig. 10

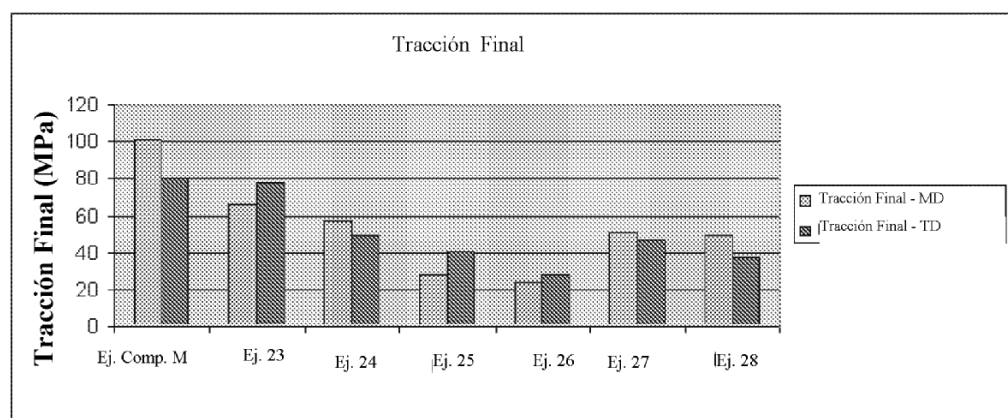


Fig. 11

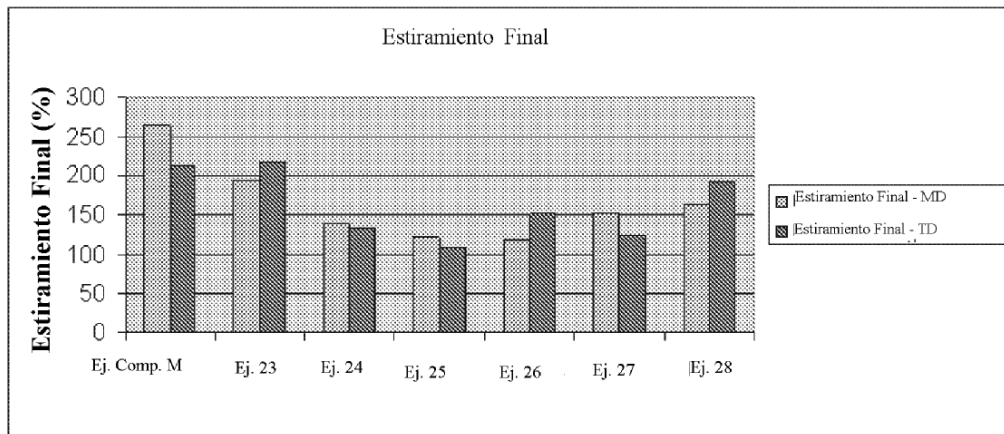


Fig. 12

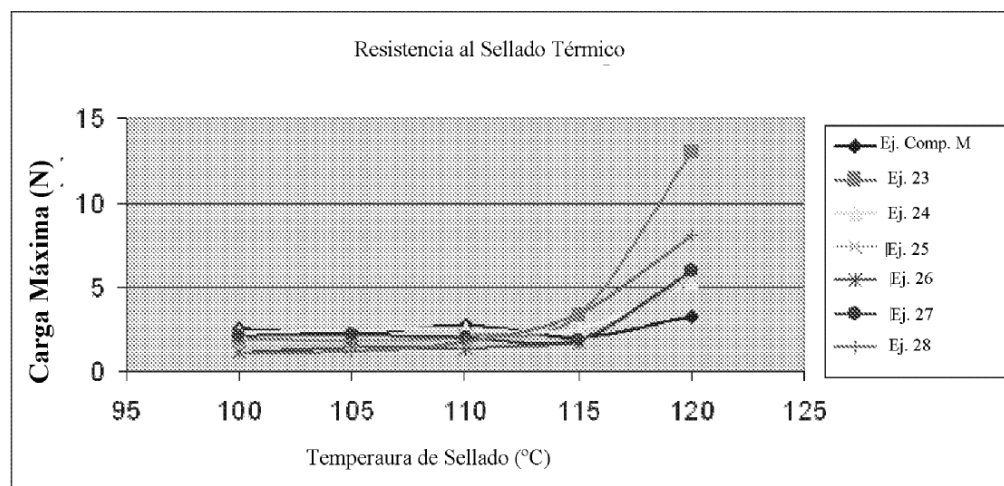


Fig. 13