



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 337 395**

(51) Int. Cl.:  
**C08F 297/08** (2006.01)  
**C08F 4/646** (2006.01)  
**C08F 2/38** (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **06738470 .1**  
(96) Fecha de presentación : **15.03.2006**  
(97) Número de publicación de la solicitud: **1871815**  
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **02.01.2008**

(54) Título: **Composiciones de interpolímeros multibloques de etileno/ $\alpha$ -olefina adecuadas para películas.**

(30) Prioridad: **17.03.2005 PCT/US2005/008917**  
**16.09.2005 US 718198 P**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**23.04.2010**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**23.04.2010**

(73) Titular/es: **DOW GLOBAL TECHNOLOGIES Inc.**  
**2040 Dow Center**  
**Midland, Michigan 48674, US**

(72) Inventor/es: **Demirors, Mehmet;**  
**Jain, Pradeep;**  
**Fuchs, David, Winn;**  
**Cheung, Yunwa, Wilson y**  
**Cham, Pak-meng**

(74) Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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

## DESCRIPCIÓN

Composiciones de interpolímeros multibloques de etileno/ $\alpha$ -olefina adecuadas para películas.

5 **Campo de la invención**

Esta invención se refiere a composiciones de interpolímeros multibloques de etileno/ $\alpha$ -olefina y, en especial, a películas realizadas a partir de las mismas.

10 **Antecedentes y resumen de la invención**

Los artículos alimenticios tales como pollo, verduras, carne roja fresca y queso, además de artículos industriales y al detalle no alimenticios, se embalan por procedimientos de envoltura por retracción, de piel, estirado y/o al vacío. El procedimiento de embalaje retráctil conlleva colocar un artículo(s) en una bolsa fabricada en un material de película termorretráctil, luego cerrar o termosellar la bolsa y, a continuación, exponer la bolsa a calor suficiente para provocar la retracción de la bolsa y el contacto íntimo entre la bolsa y el artículo. El calor puede aportarse por fuentes de calor convencionales, tales como aire calentado, radiación infrarroja, agua caliente, llamas de combustión o similares. La envoltura por retracción de artículos alimenticios ayuda a conservar la frescura, su aspecto atractivo, la higiene y permite una inspección más cercana de la calidad del artículo embalado. La envoltura por retracción de artículos industriales y al detalle, que se denomina de forma alternativa en la técnica y en el presente documento como empaquetado industrial y al detalle, conserva la limpieza del producto y también es un medio conveniente para empaquetar con fines de contabilización.

El procedimiento de embalaje de piel conlleva colocar el producto a embalar sobre un cartón perforado o poroso que está revestido de forma típica con una capa de imprimación para adhesivo, luego desplazar el cartón cargado a la platina de una máquina para embalaje de piel en la que se calienta la película para embalaje de piel hasta que se reblandece y cae, se relaja y cae una segunda vez sobre el cartón cargado. Un vacío hace caer la película alrededor del producto proporcionando un embalaje a modo de segunda "piel" ajustada. El embalaje de piel sirve tanto para los mercados de detalle para el consumidor como de tránsito. En el mercado de tránsito, el embalaje de piel protege productos industriales durante el transporte y distribución. En el mercado al detalle, el embalaje de piel protege los artículos de consumo contra el daño y el hurto así como proporciona "el aspecto de presentación" con el fin de maximizar las posibles ventas de producto embalado. Aunque la mayoría, si no todas, las películas para embalaje de piel no alimentarias son monocapa, las películas para embalaje de piel multicapa son útiles para proteger alimentos por embalaje a vacío y, en especial, por embalaje de piel a vacío.

Los artículos alimenticios también se embalan por el procedimiento de envoltura por estiramiento que conlleva laminar manualmente una película sobre una bandeja de pasta de papel o de poliestireno espumado con el alimento (o empujar la bandeja automáticamente para estirar la película) y luego termosellar la película estirada en sus bordes, normalmente sobre la cara inferior de la bandeja y dejar que la película quede tirante debido a su elasticidad. Para la envoltura por estiramiento de productos no alimenticios, la película para envolver por estiramiento se lamina de forma manual o automática y se estira sobre y/o alrededor de producto, y a continuación el extremo libre de la película se adhiere o pega (en lugar de termosellar) a la otra porción de película ya envuelta alrededor del producto o al propio producto aplicando normalmente presión en la dirección hacia la cual el producto o los artículos se están envolviendo. El embalaje mediante envoltura por estiramiento de alimentos frescos es específico del mercado al detalle al consumidor y permite que en la carne roja fresca aflore el color rojo brillante deseado así como permite que algunas verduras respiren apropiadamente. La envoltura por estiramiento de artículos no alimenticios corresponde al mercado de tránsito e incluye la envoltura en paletas de artículos, así como la envoltura de vehículos nuevos durante la distribución para proteger la capa de acabado final del daño debido a lluvia ácida, piedrecillas de la carretera, residuos, vandalismo y similares.

Mientras que el embalaje mediante envoltura por estiramiento no conlleva normalmente capas película de barrera y es útil para artículos alimenticios y no alimenticios, el embalaje a vacío implica una capa película de barrera a gases u oxígeno y se reserva en general a carnes rojas, carnes procesadas y quesos, pero también se usa para embalar artículos no alimenticios sensibles a los olores o que generen olores, tales como virutas de madera de cedro. Existen varios procedimientos o variaciones del embalaje a vacío incluyendo el embalaje de piel a vacío al que también se hace referencia en la técnica como embalaje conformado a vacío. Un procedimiento conlleva, por ejemplo, llevar una banda de película superior e inferior termorretráctil juntas a vacío en una cámara con el producto cargado entre las bandas; a continuación, termosellar las bandas juntas en sus bordes, y luego evacuar o llenar con gas el espacio que contiene el producto. En el embalaje a vacío, típicamente, la banda inferior adopta la forma del artículo alimenticio que se está embalando.

Aunque el procedimiento de embalaje por retracción se basa en las propiedades termorretráctiles de los materiales de película seleccionados, el sobreembalaje por retracción se basa en la elasticidad del material de película. Por el contrario, un buen embalaje de piel se basa en la adhesión del material de película al cartón con la imprimación y el período de tiempo necesario para hacer que la película caiga doblemente (tiempo del ciclo). Similar al embalaje de piel, un buen embalaje a vacío depende del tiempo requerido por las bandas de película para reblandecerse suficientemente antes de ser arrastradas por el vacío (o empujadas por la presión de aire) alrededor del producto a embalar. Como se

enseña en *Plastics Design and Processing*, Noviembre de 1980, página 4, los materiales de película con más bandas de absorción térmica en el infrarrojo y/o con un menor punto de reblandecimiento Vicat tenderán a calentarse y reblandecerse más rápido y, por ello, permitirán tiempos de ciclo más rápidos en el embalaje de piel y a vacío. En general, polímeros polares tales como, por ejemplo, copolímeros de etileno acetato de vinilo (EVA), copolímeros de etileno ácido acrílico (EAA) y ionómeros, poseerán más bandas térmicas en el infrarrojo que polímeros no polares tales como los polímeros de etileno sustancialmente lineales de la presente invención o LLDPE heterogéneo. Además, los ionómeros muestran más bandas térmicas en el infrarrojo que sus respectivos copolímeros base debido a la propia ionomerización.

El embalaje o la envoltura con éxito para los cuatro procedimientos depende de la tenacidad y las propiedades de resistencia al forzado o la implosión de los materiales de película tal que la integridad del producto embalado se mantenga durante la distribución, manipulación y/o presentación. No obstante, la tenacidad y resistencia al forzado son particularmente importantes en la envoltura por retracción y en el embalaje a vacío de alimentos que con frecuencia implica el embalaje de carne y otros cortes de alimentos con cavidades profundas y huesos puntiagudos expuestos, así como bordes expuestos que pueden pinchar las bandas de película o la bolsa fabricada durante la operación de conformación por termorretracción o vacío o durante la posterior manipulación y distribución del envase. Para evitar pinchazos prematuros, los fabricantes de películas recurren a prácticas costosas para dar rigidez al envase tal como el uso de películas y bolsas más gruesas, usando una capa de película adicional en puntos de contacto críticos de la bolsa a modo de parche como se describe por Ferguson en la patente de Estados Unidos nº 4.755.403, o usando construcciones de capa en diagonal o no paralelas. De igual modo, para potenciar “artificialmente” las características de resistencia a la punción y otras formas de forzado o a la implosión de materiales de película conocidos, los envasadores de alimentos envuelven de forma rutinaria o tapan los bordes de huesos expuestos con telas, artículos de plástico moldeado u otros materiales.

Una propiedad importante a la hora de empaquetar por retracción y embalar de piel, en particular para artículos delicados que tienden a aplastarse o doblarse, tales como artículos de papel, es la tensión o fuerza que ejerce la película sobre el artículo embalado y/o el cartón. Este atributo es conocido en la técnica como tensión de retracción y las películas con demasiada tensión de retracción proporcionan invariablemente embalajes por retracción o de piel con un empaquetado antiestético u ondas en el cartón que en casos severos puede hacer que el artículo embalado sea inservible para su fin deseado. Además de ser antiestético a la vista, los artículos torcidos o alabeados son difíciles de aplicar uniformemente sobre las estanterías de presentación.

Las propiedades ópticas de la película son a menudo importantes para envases embalados por retracción, de piel, por estiramiento y a vacío en los puntos de venta al detalle. En algunos casos, a mayor claridad por contacto y visual, menor es la nitidez de la película interna y mayor el brillo de la película o destello, más probable es que el envase atraiga al posible comprador para una inspección más cercana. Además, algunos consumidores asocian en general la estética del envase, que se base sobre todo en las propiedades ópticas de la película de embalaje, directamente con la calidad del artículo que van a adquirir.

Otro requisito importante del “punto de venta” al detalle que es específico de la envoltura por estiramiento, es la capacidad de la película para “volver a su forma” cuando se deforma en lugar de mantener las indentaciones e impresiones que quedan por las inspecciones de posibles compradores. Este atributo se basa en la recuperación elástica del material de película, y cuando la recuperación elástica es suficientemente elevada, los siguientes posibles compradores no juzgarán innecesariamente la apariencia del envase porque éste haya sido manipulado y rechazado repetidas veces.

Todavía otra característica importante del material de película, que puede afectar al éxito global de los cuatro procedimientos de embalaje y envoltura, es la capacidad de procesamiento de la resina de película durante la fabricación de la película por procedimientos bien conocidos de extrusión en burbuja, por colado o laminado. La buena capacidad de procesamiento se manifiesta como un consumo de energía de extrusión relativamente bajo, una superficie de la película más suave y una burbuja o banda estable incluso a altas relaciones de soplado, relaciones de estirado y/o espesor de la película. Existen numerosos beneficios de una operación de fabricación de películas más suaves, más estables, que incluyen que las anchuras y espesores de película son generalmente más uniformes, se reduce la necesidad de recortes de los bordes (lo cual reduce los desechos), las operaciones de enrollado y desenrollado son típicamente más suaves, existen menores arrugas en la película y se mejora la calidad o apariencia del embalaje final.

Aunque los homopolímeros y copolímeros de etileno polimerizados a alta presión, tales como polietileno de baja densidad (LDPE) y copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA), presentan en general buena capacidad de procesamiento durante la extrusión como consecuencia de que tienen grados relativamente altos de ramificación de cadenas largas, los polímeros olefínicos lineales tales como polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y polietileno de ultra baja densidad (ULDPE), que se conoce de forma alternativa en la técnica como polietileno de muy baja densidad (VLDPE), presentan capacidades de procesamiento de justas a mínimas incluso cuando se emplean diseños de husillos de extrusión realmente sofisticados tales como husillos en barrera, husillos con secciones de mezcla Maddock y otras variaciones similares para mejorar la homogeneidad o estabilizar la corriente de mezcla polimérica y permitir un menor consumo de energía y superficies de polímero más suaves. Además, en intentos por maximizar las características de tenacidad de materiales EVA, ULDPE y LLDPE conocidos, es práctica común emplear calidades de pesos moleculares muy altos, por ejemplo, índices de fluidez ( $I_2$ , medido de acuerdo con la norma ASTM D-1238 (190°C/2,16 kg)) de  $\leq 0,5$  g/10 minutos, que añade inevitablemente dificultades al procesamiento.

Para cumplir los diversos requerimientos de rendimiento implicados en los cuatro procedimientos de embalaje y envoltura, se han usado diversos materiales de película como componentes únicos y combinaciones mezcladas tanto para el embalaje de monocapa como de multicapa. Por ejemplo, Smith en la patente de Estados Unidos nº 5.032.463 revela películas monocapa y multicapa estiradas biaxialmente que comprenden mezclas de etileno/1-buteno y polietileno de ultra baja densidad y etileno/1-hexano y polietileno de ultra baja densidad.

Como otro ejemplo, Lustig *et al.* en la patente de Estados Unidos nº 5.059.481 describen películas de embalaje monocapa y multicapa de polietileno de ultra baja densidad biaxialmente orientadas con una capa central de barrera, una capa intermedia de etileno/acetato de vinilo y, como capa externa, mezclas de ULDPE/EVA. En la patente de Estados Unidos nº 4.863.769, Lustig *et al.* revelan el uso de estas películas de ultra baja densidad biaxialmente orientadas como bolsas para el embalaje de pollo congelado y, en la patente de Estados Unidos nº 4.976.898, Lustig *et al.* revelan que el procedimiento de “doble burbuja” se puede usar para preparar las películas de polietileno de ultra baja densidad biaxialmente orientadas.

En otro ejemplo, Botto *et al.* en la solicitud de patente europea 0 243 510 y la patente de Estados Unidos nº 4.963.427 describen una película para embalaje de piel multicapa consistente en un ionómero iónico, EVA y HDPE que es particularmente útil para el embalaje de piel a vacío de alimentos.

Aunque los materiales de película de la técnica anterior tienen diversos grados de tenacidad, resistencia a la implosión, características de retracción a menor temperatura y comportamiento en termosellado para generar una bolsa, se desean materiales de película incluso más tenaces en el embalaje por retracción, de piel y a vacío para conseguir reducidos pinchazos de la bolsa o para mantener los niveles de resistencia a la punción cuando se reduce el espesor de película por motivos de reducción medioambiental de las fuentes, por eficiencia de costes o por otras consideraciones. Además, aunque el polietileno de baja densidad (LDPE) producido mediante polimerización de etileno a alta presión, exenta de radicales, se comporta de forma satisfactoria en aplicaciones de embalaje de piel y por retracción industrial (tránsito), las propiedades ópticas del LDPE no son en general satisfactorias para aplicaciones de embalaje al detalle para el consumidor y en el caso del embalaje de piel la detalle, los envasadores siguen confiando en materiales de película costosos, tales como ionómeros de Surlyn<sup>TM</sup> suministrado por E. I Dupont, por la apariencia óptica. Sin embargo, incluso los productos de costosos ionómeros presentan deficiencias en el embalaje de piel tales como baja resistencia al desgarrar/corte biaxial e insuficiente capacidad de retractilarse que pueden proporcionar arrugas y puentes estéticamente indeseados cuando se embalan varios artículos en un único cartón.

Aunque tener baja resistencia al desgarrar/corte tanto en la dirección de la máquina como en la transversal es claramente una desventaja de los ionómeros, existe el beneficio de reducir la resistencia al desgarrar/corte en una dirección o en otra, es decir, para facilitar una fácil apertura del envase manteniendo su calidad de evidenciar su manipulación indebida.

La búsqueda de una alternativa a las películas de poli(cloruro de vinilo) (PVC) para la envoltura por estiramiento para alimentos es otro ejemplo de que los envasadores tienen que confiar en materiales de película costosos. Tales alternativas han sido típicamente películas multicapa de olefinas. La búsqueda es importante, sin embargo, debido a que el PVC tiene indeseables tendencias de migración del plastificante así como cada vez más problemas medioambientales relacionados con los polímeros clorados en general. Aunque se han revelado diversas películas multicapa (por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos números 5.112.674 y 5.006.398, y en los documentos EP 0 243 965, EP 0 333 508 y EP 0 404 969) con similar recuperación o recuperación elástica al PVC, muchas de estas soluciones conllevan coextrusiones con copolímeros de etileno tales como copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA) y etileno-ácido acrílico (EAA). El uso de estos copolímeros polares presenta limitaciones de procesado que incluyen estabilidad térmica e incompatibilidad de reciclado/recortes.

Otra mejora deseada sobre los polímeros olefínicos conocidos se revela en el documento EP 0 404 368 en el que se muestra que copolímeros de alfa-olefina catalizados por Ziegler, tales como copolímeros etileno/1-buteno, etileno/1-hexano y etileno/1-octeno requieren la mezcla con LDPE para proporcionar materiales de película con adecuadas propiedades de retracción (en especial en la dirección transversal) cuando se procesan mediante extrusión de película por soplado simple.

A la hora de proporcionar materiales de película con características mejoradas de tenacidad y resistencia al forzado o implosión para embalaje por retracción, también se debe proporcionar un buen comportamiento de termorretracción a baja temperatura tanto en la dirección de la máquina como en la dirección transversal. Además, para embalajes por retracción y de piel sin excesivos dobleces o alabeado, se debe mantener la tensión de retracción a un bajo nivel, y para conseguir las características deseadas de retracción libre, el material de película deberá poseer la morfología y ser suficientemente fuerte para soportar el estiramiento biaxial físico que se produce durante la fabricación de la película en el procedimiento de extrusión en burbuja simple o en procedimientos más elaborados tales como el procedimiento de doble burbuja descrito por Pahlke en la patente de Estados Unidos nº 3.555.604, cuya revelación se incorpora en la presente memoria por referencia. Los materiales de película mejorados también deben presentar buena capacidad de procesado y propiedades ópticas con respecto a materiales de película conocidos y, en particular, con respecto a los materiales de polietileno de muy baja densidad (VLDPE) y películas reveladas por Lustig *et al.* en las patentes de Estados Unidos números 5.059.481; 4.863.769; y 4.976.898.

Mitsui Petrochemical ha estado comercializando productos preparados por polimerización de etileno y una  $\alpha$ -olefina superior con el nombre comercial "Tafmer<sup>TM</sup>" durante más de una década que se consideran que son una clase de materiales de VLDPE de muy bajo módulo. Algunas de las calidades de Tafmer<sup>TM</sup> se han comercializado para uso en estructuras de embalaje de películas multicapa. Por ejemplo, la patente de Estados Unidos n° 4.429.079 (Shibata *et al.*) cedida a Mitsui Petrochemical Industries, cuya revelación de incorpora en la presente memoria por referencia, revela una composición en la que un copolímero de etileno al azar (LLDPE convencional que tiene uno, dos o más puntos de fusión desde 115°C a 130°C denominado como componente (A) se mezcla con otro copolímero de etileno al azar (uno que tiene un único punto de fusión desde 40°C a 100°C), denominado como componente (B) proporcionando composiciones en las que el componente (B) no supera el 60 por ciento en peso de la composición total con propiedades mejoradas, en particular, capacidad de termosellado a baja temperatura y tenacidad a la flexión para resistir la formación de agujeritos durante la manipulación mejoradas. Sin embargo, a pesar de la capacidad de termosellado y flexibilidad mejorada, los productos Tafmer<sup>TM</sup> no están reconocidos o se comercializan en general por tener excelentes propiedades de resistencia al forzado y características de retracción. Los productos Tafmer<sup>TM</sup> que tienen un único punto de fusión son polietilenos lineales homogéneamente ramificados que se describieron con anterioridad por Elston en la patente de Estados Unidos n° 3.645.992 y se preparan por un procedimiento de polimerización relacionado usando catalizadores de vanadio.

Exxon Chemical Company ha introducido recientemente productos similares a los productos Tafmer<sup>TM</sup> de Mitsui Petrochemical, preparándolos Exxon por polimerización de etileno y una  $\alpha$ -olefina (por ejemplo, 1-buteno n-hexeno) en presencia de un catalizador metalocénico de un único sitio. En un artículo presentado en septiembre 22-27, 1991 en la 1991 IEEE Power Engineering Society Transmission and Distribution Conference ("New Specialty Linear Polymers (SLP) For Power Cables", impreso en las actas en las páginas 184-190) en Dallas, Tex., Monica Hendewerk y Lawrence Spenadel, de Exxon Chemical Company, expusieron que los polímeros poliolefínicos Exact<sup>TM</sup> de Exxon, que afirman eran producidos usando la tecnología de catalizador metalocénico de único sitio, son útiles en aplicaciones de revestimiento de hilos y cables. Además, en las actas de Polymers, Laminations & Coatings Conference 1991, páginas 289-296 ("A New Family of Linear Ethylene Polymers Provides Enhanced Sealing Performance" de Dirk G, F. Van der Sanden and Richard W. Halle, (también publicado en TAPPI Journal de febrero de 1992)), y en las actas de ANTEC '92, páginas 154-158 ("Exact<sup>TM</sup> Linear Ethylene Polymers for Enhanced Sealing Performance" de D. Van der Sanden and R. W. Halle), Exxon Chemical describe sus nuevos polímeros de estrecha distribución de peso molecular realizados usando catalizadores metalocénicos de un único sitio como "resinas de estructura lineal que no contienen ramificaciones funcionales o de cadena larga". También se dice que las películas preparadas a partir de los polímeros producidos por Exxon tienen ventajas en las características de sellado medidas por las curvas de calor-pegajosidad y calor-sellado, pero estas publicaciones no describen características de retracción. Los nuevos polímeros de Exxon se dice que son lineales y tienen distribuciones de peso molecular estrechas y, debido a la distribución de peso molecular estrecha, también se dice que tienen la "posibilidad de fractura en estado fundido". Exxon Chemical ha reconocido que "es bien conocido que los polímeros con estrecha distribución de peso molecular son algo más difíciles de procesar".

Por consiguiente, aunque se emplean muchos materiales para aplicaciones de películas tales como con fines de embalaje o envoltura flexible, existe todavía la necesidad de composiciones adecuadas para películas de embalaje y bolsas o envolturas fabricadas de las mismas, siendo necesarias mejoras particulares en, por ejemplo, la recuperación, las características de retracción, la capacidad de retractilarse a vacío, la resistencia al forzado o a la implosión y la capacidad de procesado con respecto a los polímeros de olefinas VLDPE con estructuras tales como los descritos por Lustig *et al.* en las patentes de Estados Unidos números 4.863.769; 4.976.898 y 5.059.481.

La invención se refiere a estructuras de película, que comprenden uno o más interpolímeros multibloques de etileno/ $\alpha$ -olefina. Las películas comprenden además uno o más polímeros diferentes y pueden comprender uno o más aditivos. Estructuras de película adecuadas incluyen tanto películas monocapa como multicapa.

En detalle, la presente invención se refiere a una película que comprende al menos un interpolímero multibloques de etileno/ $\alpha$ -olefina, en el que el interpolímero multibloques de etileno/ $\alpha$ -olefina:

- (a) tiene una  $M_w/M_n$  de 1,7 a 3,5, al menos un punto de fusión,  $T_m$ , en grados centígrados y una densidad,  $d$ , en gramos/centímetro cúbico, correspondiendo los valores numéricos de  $T_m$  y  $d$  a la relación:

$$T_m > -2002,9 + 4538,5(d) - 2442,2(d)^2;$$

o

- (b) tiene una  $M_w/M_n$  de 1,7 a 3,5, y se caracteriza por un calor de fusión,  $\Delta H$  en J/g, y un valor de delta,  $\Delta T$ , en grados centígrados definido como la diferencia de temperatura entre el pico de DSC mayor y el pico de CRYSTAF mayor, teniendo los valores numéricos de  $\Delta T$  y  $\Delta H$  las siguientes relaciones:

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

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

## ES 2 337 395 T3

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

- (c) se caracteriza por una recuperación elástica,  $Re$ , en tanto por ciento para una deformación de 300 por ciento y 1 ciclo medido con una película moldeada por compresión del interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina y tiene una densidad,  $d$ , en gramos/centímetro cúbico, donde los valores numéricos de  $Re$  y  $d$  satisfacen la siguiente relación cuando los interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina están esencialmente libres de fase reticulada:

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

o

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

### Breve descripción de los dibujos

La figura 1 muestra la relación punto de fusión/densidad para los polímeros usados en la invención (representados por rombos) en comparación con los copolímeros al azar tradicionales (representados por círculos) y los copolímeros de Ziegler-Natta (representados por triángulos).

La figura 2 muestra la gráfica de delta DSC-CRYSTAF en función de la entalpía de fusión obtenida por DSC para varios polímeros. Los rombos representan copolímeros al azar de etileno/octeno; los cuadrados representan los ejemplos de polímero 1-4; los triángulos representan los ejemplos de polímero 5-9; y los círculos representan los ejemplos de los polímeros 10-19. Los símbolos "X" representan los ejemplos A\*-F\* de polímero.

La figura 3 representa el efecto de la densidad sobre la recuperación elástica para películas no orientadas elaboradas a partir de interpolímeros (representados por los cuadrados y los círculos) usados en la invención y copolímeros tradicionales (representados por los triángulos que son diversos polímeros de Dow AFFINITY®). Los cuadrados representan copolímeros de etileno/butano usados en la invención; y los círculos representan copolímeros de etileno/octeno usados en la invención.

La figura 4 es una figura del contenido de octeno de las fracciones de copolímero de etileno/1-octeno fraccionado por TREF frente a la temperatura de elución obtenida por TREF de la fracción del polímero del Ejemplo 5 (representado por círculos) y los polímeros comparativos E y F (representados por los símbolos "X"). Los rombos representan copolímeros al azar de etileno/octeno tradicionales.

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

La figura 6 es una gráfica del logaritmo del módulo de almacenamiento en función de la temperatura para el copolímero de etileno/1-octeno comparativo (curva 2) y el copolímero de propileno/etileno (curva 3) y para dos copolímeros de bloques de etileno/1-octeno usados en las películas de la invención elaborados con diferentes cantidades de agentes de transferencia de cadena (curvas 1).

La figura 7 es una gráfica de TMA (1 mm) frente al módulo de flexión para algunos polímeros de la invención (representados por los rombos), comparado con algunos polímeros conocidos. Los triángulos representan diversos polímeros Dow VERSIFY®; los círculos representan diversos copolímeros al azar de etileno/estireno; y los cuadrados representan diversos polímeros Dow AFFINITY®.

### Descripción detallada de la invención

#### Definiciones generales

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

"Interpolímero" significa un polímero preparado por la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. El término genérico "interpolímero" incluye el término "copolímero" (que se emplea usualmente para referirse a un polímero preparado a partir de dos monómeros diferentes) así como el término "terpolímero" (que se emplea usualmente para referirse a un polímero preparado a partir de tres tipos diferentes de monómeros). También incluye polímeros elaborados por polimerización de cuatro o más tipos de monómeros.

## ES 2 337 395 T3

La expresión “interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina” se refiere generalmente a polímeros que comprenden etileno y una  $\alpha$ -olefina que tiene 3 ó 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 esencialmente el resto del polímero completo al menos otro comonomero que es preferiblemente una  $\alpha$ -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 algunos modos de realización, los interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina no incluyen los producidos con bajos rendimientos o en una cantidad menor o como subproductos de un procedimiento químico. Aunque los interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina se pueden mezclar con uno o más polímeros, los interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina tal y como se producen son esencialmente puros y a menudo comprenden un componente mayoritario del producto de reacción de un procedimiento de polimerización.

Los interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina comprenden etileno y uno o más comonomeros de  $\alpha$ -olefina copolimerizables de forma polimerizada, caracterizados por múltiples bloques o segmentos de dos o más unidades monoméricas polimerizadas que difieren en sus propiedades químicas o físicas. Es decir, los interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina son interpolímeros de bloques, preferiblemente interpolímeros o copolímeros multibloques. Los términos “interpolímero” y “copolímero” se usan de forma indistinta en la presente memoria. En algunos modos de realización, el copolímero multibloques se puede representar por la siguiente fórmula:



en la que 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 A y B están unidos de una forma sustancialmente lineal, en contraposición a una forma sustancialmente ramificada 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 polimérica. En otras palabras, los copolímeros de bloques generalmente no tienen una estructura como sigue:



En otras realizaciones, los copolímeros de bloques no tienen normalmente un tercer tipo de bloque, el cual comprende diferente(s) monómero(s). Todavía en otro modo de realización, cada bloque A y cada bloque B tienen monómeros o comonomeros sustancialmente distribuidos al azar en el bloque. En otras palabras, ni el bloque A ni el bloque B comprende dos o más subsegmentos (o subbloques) de distinta composición, tal como un segmento terminal, que tiene una composición sustancialmente diferente que la del resto del bloque.

Los polímeros multibloques comprenden típicamente cantidades variables de los segmentos “duro” y “blando”. Los segmentos “duros” se refieren a bloques de unidades polimerizadas en las que el etileno está presente en una cantidad mayor que 95 por ciento y preferiblemente mayor que 98 por ciento en peso en base al peso del polímero. En otras palabras, el contenido en comonomero (contenido de monómeros distintos de etileno) en los segmentos duros es menor que 5 por ciento en peso, y preferiblemente menor que 2 por ciento en peso basado en el peso del polímero. En algunos modos de realización, los segmentos duros comprenden únicamente etileno o esencialmente solo etileno. Los segmentos “blandos”, por otro lado, se refieren a bloques de unidades polimerizadas en las cuales el contenido en comonomero (contenido de monómeros distintos de 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 algunos modos de realización, el contenido de comonomero en los segmentos blandos puede ser mayor que 20 por ciento en peso, mayor que 25 por ciento en peso, mayor que 30 por ciento en peso, mayor que 35 por ciento en peso, mayor que 40 por ciento en peso, mayor que 45 por ciento en peso, mayor que 50 por ciento en peso o mayor que 60 por ciento en peso.

Los segmentos blandos pueden estar presentes en un interpolímero de bloques de 1 por ciento en peso a 99 por ciento en peso del peso total del interpolímero de bloques, preferiblemente de 5 por ciento en peso a 95 por ciento en peso, de 10 por ciento en peso a 90 por ciento en peso, de 15 por ciento en peso a 85 por ciento en peso, de 20 por ciento en peso a 80 por ciento en peso, de 25 por ciento en peso a 75 por ciento en peso, de 30 por ciento en peso a 70 por ciento en peso, de 35 por ciento en peso a 65 por ciento en peso, de 40 por ciento en peso a 60 por ciento en peso o de 45 por ciento en peso a 55 por ciento en peso del peso total del interpolímero de bloques. Por el contrario, los segmentos duros pueden estar presentes en intervalos similares. El porcentaje en peso del segmento blando y el porcentaje en peso del segmento duro se pueden calcular en base a datos obtenidos de DSC o RMN. Tales procedimientos y cálculos se revelan en un documento presentado al mismo tiempo US-A1-2006/0199930 (solicitud de patente de Estados Unidos nº \_\_\_\_\_ (insertar cuando se conozca), Expediente del Agente nº 385063-999558), titulada “Interpolímeros de bloques de etileno/ $\alpha$ -olefina”, presentada el 15 de marzo de 2006, a nombre de Colin L.P. Shan, Lonnie Hazlitt, *et. al.* y cedida a Dow Global Technologies Inc.,

## ES 2 337 395 T3

El término “cristalino” si se emplea, se refiere a un polímero que presenta una transición de primer orden o un punto de fusión cristalino ( $T_m$ ) determinado por calorimetría de barrido diferencial (DSC) o una técnica equivalente. El término se puede usar de forma indistinta con el término “semicristalino”. El término “amorfo” se refiere a un polímero que no presenta un punto de fusión cristalino determinado por calorimetría de barrido diferencial (DSC) o una técnica equivalente.

El término “copolímero multibloques” o “copolímero segmentado” se refiere a un polímero que comprende dos o más regiones o segmentos químicamente distintos (denominados “bloques”) preferiblemente unidas de forma lineal, es decir un polímero que comprende unidades químicamente diferenciadas que están unidas extremo-con-extremo con respecto al grupo funcional etilénico polimerizado, más que en una forma ramificada o injertada. En un modo de realización preferido, los bloques se diferencian en la cantidad o tipo de comonomero incorporados en ellos, la densidad, el grado de cristalinidad, el tamaño del grano cristalino atribuible a un polímero de dicha composición, el tipo o grado de tacticidad (isotáctico o sindiotáctico), la regiorregularidad o regioirregularidad, la cantidad de ramificaciones, incluyendo ramificación de cadena larga o hiper-ramificación, la homogeneidad o cualquier otra propiedad física o química. Los copolímeros multibloques se caracterizan por distribuciones del índice de polidispersión (PDI o  $M_w/M_n$ ), distribución de la longitud de bloques y/o distribución del número de bloques singulares debido al procedimiento singular de elaboración de los copolímeros. Más específicamente, cuando se producen en un procedimiento continuo, los polímeros presentan de forma deseable 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 2,8. Cuando se producen en un procedimiento en lotes o semi-lotes, los polímeros presentan 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 2,8.

### *Interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina*

Los interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina usados en las realizaciones de la invención (también denominados como “interpolímero de la invención” o “polímero de la invención”) comprenden etileno y uno o más comonomeros de  $\alpha$ -olefina copolimerizables en forma polimerizada, caracterizado por múltiples bloques o segmentos de dos o más unidades de monómero polimerizadas que se diferencian en las propiedades químicas o físicas (interpolímero de bloques), preferiblemente un copolímero multibloques. Los interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina se caracterizan por uno o más de los aspectos descritos a continuación.

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

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

y preferiblemente

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

y más preferiblemente:

$$T_m \geq 858,91 - 1825,3(d) + 1112,8(d)^2.$$

Dicha relación punto de fusión/densidad se ilustra en la figura 1. A diferencia de los copolímeros al azar de etileno/ $\alpha$ -olefinas tradicionales, cuyos puntos de fusión disminuyen al disminuir la densidad, los interpolímeros de la invención (representados por rombos) presentan puntos de fusión esencialmente independientes de la densidad, particularmente cuando la densidad está entre 0,87 g/cm<sup>3</sup> (g/cc) y 0,95 g/cm<sup>3</sup> (g/cc). Por ejemplo, el punto de fusión de dichos polímeros está en el intervalo de 110°C a 130°C cuando la densidad varía de 0,875 g/cm<sup>3</sup> (g/cc) a 0,945 g/cm<sup>3</sup> (g/cc). En algunos modos de realización, el punto de fusión de dichos polímeros está en el intervalo de 115°C a 125°C cuando la densidad varía de 0,875 g/cm<sup>3</sup> (g/cc) a 0,945 g/cm<sup>3</sup> (g/cc).

En otro aspecto, los interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina comprenden, en forma polimerizada, etileno y una o más  $\alpha$ -olefinas que se caracterizan por una  $\Delta T$ , en grados centígrados, definida como la temperatura para la que el pico mayor de la calorimetría de barrido diferencial (“DSC”) menos la temperatura para el pico mayor del fraccionamiento analítico de polímeros cristalizables (“CRYSTAF”) y el calor de fusión en J/g,  $\Delta H$ , y  $\Delta T$  y  $\Delta H$  satisfacen las siguientes relaciones:

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

y preferiblemente

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



## ES 2 337 395 T3

y más preferiblemente:

$$\Delta T \geq -0,1299(\Delta H) + 65,92,$$

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

Todavía en otro aspecto, los interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina tienen una fracción molecular que eluye entre 40°C y 130°C cuando se fracciona usando fraccionamiento por elución con aumento de temperatura ("TREF"), caracterizada porque dicha fracción tiene un contenido molar de comonomero mayor, preferiblemente al menos 5 por ciento mayor, más preferiblemente al menos 10 por ciento mayor, que el de una fracción de interpolímero al azar de etileno que eluye entre las mismas temperaturas, donde el interpolímero al azar de etileno comparable contiene el (los) mismo(s) comonomero(s) y tiene un índice de fluidez, densidad y contenido molar de comonomero (basado en el polímero completo) que están en el 10 por ciento de los del interpolímero de bloques. Preferiblemente, la  $M_w/M_n$  del interpolímero comparable también está en el 10 por ciento de la del interpolímero de bloques y/o el interpolímero comparable tiene un contenido de comonomero total en el 10 por ciento en peso el del interpolímero de bloques.

Todavía en otro aspecto, los interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina se caracterizan por una recuperación elástica en tanto por ciento para una deformación de 300 por ciento y 1 ciclo, medido en una película moldeada por compresión de un interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina y tiene una densidad,  $d$ , en gramos/centímetro cúbico, donde los valores numéricos de  $Re$  y  $d$  satisfacen la siguiente relación cuando los interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina están esencialmente libres de fase reticulada:

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

y preferiblemente

$$Re \geq 1481 - 1629(d);$$

y más preferiblemente:

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

e incluso más preferiblemente

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

La figura 3 muestra el efecto de la densidad sobre la recuperación elástica para películas no orientadas elaboradas a partir de algunos interpolímeros de la invención y de copolímeros al azar tradicionales. Para la misma densidad, los interpolímeros de la invención tienen recuperaciones elásticas esencialmente mayores.

En algunos modos de realización, los interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina presentan una resistencia a la tracción por encima de 10 MPa, preferiblemente una resistencia a la tracción  $\geq 11$  MPa, más preferiblemente una resistencia a la tracción  $\geq 13$  MPa y/o una elongación de ruptura de al menos 600 por ciento, más preferiblemente al menos 700 por ciento, muy preferiblemente al menos 800 por ciento y lo más preferiblemente al menos 900 por ciento con una velocidad de separación de la cruceta de 11 cm/minuto.

En otros modos de realización, los interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina presentan (1) una relación de módulo de almacenamiento,  $G'(25^\circ\text{C})/G'(100^\circ\text{C})$ , de 1 a 50, preferiblemente de 1 a 20, más preferiblemente de 1 a 10; y/o (2) una deformación permanente por compresión a 70°C de menos de 80 por ciento, preferiblemente menos que 70 por ciento, especialmente menos que 60 por ciento, menos que 50 por ciento o menos que 40 por ciento, hasta una deformación permanente por compresión de 0 por ciento.

Todavía en otros modos de realización, los interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina presentan una deformación permanente por compresión a 70°C de menos de 80 por ciento, menos de 70 por ciento, menos de 60 por ciento o menos de

## ES 2 337 395 T3

50 por ciento. Preferiblemente, la deformación permanente por compresión a 70°C de los interpolímeros es menos de 40 por ciento, menos de 30 por ciento, menos de 20 por ciento y puede bajar hasta aproximadamente 0 por ciento.

En algunos modos de realización, los interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina presentan un calor de fusión de menos de 85 J/g y/o una resistencia a la adherencia en gránulos igual o menor que 100 libras/pie<sup>2</sup> (4800 Pa), preferiblemente igual o menor a 50 libras/pie<sup>2</sup> (2400 Pa), especialmente igual o menor a 5 libras/pie<sup>2</sup> (240 Pa) y tan bajo como 0 libras/pie<sup>2</sup> (0 Pa).

En otros modos de realización, los interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina comprenden, en forma polimerizada, al menos 50 por ciento en moles de etileno y tienen una deformación permanente por compresión a 70°C de menos de 80 por ciento, preferiblemente menos de 70 por ciento o menos de 60 por ciento, lo más preferiblemente menos de 40 a 50 por ciento y disminuyendo hasta cerca de cero por ciento.

En algunos modos de realización, los copolímeros multibloques presentan un PDI que se ajusta a la distribución de Schultz-Flory más que a una distribución de Poisson. Los copolímeros se caracterizan además porque tienen tanto una distribución polidispersa de bloques como una distribución polidispersa de tamaños de bloques y porque presentan una distribución de longitud de bloques más probable. Los copolímeros multibloques preferidos son aquellos que contienen 4 o más bloques o segmentos incluyendo los bloques terminales. Más preferiblemente, los copolímeros incluyen al menos 5, 10 ó 20 bloques o segmentos incluyendo los bloques terminales.

El contenido de comonomero se puede medir usando cualquier técnica adecuada, prefiriéndose las técnicas basadas en la espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN). Además, para polímeros o mezclas de polímeros que tienen curvas de TREF relativamente amplias, el polímero de forma deseable se fracciona primero usando TREF en dos fracciones que tienen cada una un intervalo de temperatura de elución en un intervalo de 10°C o menos. Es decir, cada fracción eluida tiene una ventana de temperatura de obtención de 10°C o menos. Usando esta técnica, dichos interpolímeros de bloques tienen al menos una de dichas fracciones que tiene un contenido molar de comonomero mayor que una fracción correspondiente del interpolímero comparable.

En otro aspecto, el polímero de la invención es un interpolímero olefínico que comprende preferiblemente etileno y uno o más comonomeros polimerizables en forma polimerizada, caracterizado por múltiples bloques (es decir, al menos dos bloques) o segmentos o dos o más unidades monoméricas polimerizadas que se diferencian en sus propiedades químicas o físicas (interpolímero con estructura en bloques), más preferiblemente un copolímero multibloques, teniendo dicho interpolímero de bloques un pico (pero no solo una fracción molecular) que eluye entre 40°C y 130°C (pero sin obtención y/o aislamiento de fracciones individuales), *caracterizado porque* dicho pico tiene un contenido de comonomero estimado por espectrometría infrarroja cuando se expande usando un cálculo de área a la anchura total a la mitad del máximo (FWHM), tiene un contenido molar medio de comonomero mayor, preferiblemente al menos 5 por ciento mayor, más preferiblemente al menos 10 por ciento mayor, que el de un pico de interpolímero al azar de etileno comparable a la misma temperatura de elución y expandido usando un cálculo de área a la anchura total a la mitad del máximo (FWHM), donde dicho interpolímero al azar de etileno comparable tiene el (los) mismo(s) comonomero(s) y tiene un índice de fluidez, densidad y contenido molar de comonomero (basado en el polímero completo) en el 10% de los del interpolímero con estructura en bloques. Preferiblemente, la  $M_w/M_n$  del interpolímero comparable también está en el 10 por ciento de la del interpolímero con estructura en bloques y/o el interpolímero comparable tiene un contenido de comonomero total en el 10 por ciento en peso el del interpolímero con estructura en bloques. El cálculo de la anchura total a la mitad del máximo (FWHM) se basa en la relación de las áreas de respuesta del metilo y el metileno [ $\text{CH}_3/\text{CH}_2$ ] del detector de infrarrojos del ATREF, donde el pico de mayor intensidad (el mayor) se identifica a partir de la línea de base y a continuación se determina el área a la FWHM. Para una distribución usando un pico de ATREF, el área a la FWHM se define como el área bajo la curva entre  $T_1$  y  $T_2$ , donde  $T_1$  y  $T_2$  son puntos determinados, de izquierda a derecha del pico de ATREF, dividiendo la altura del pico por dos y luego dibujando una línea horizontal paralela a la línea de base que intersecta las porciones izquierda y derecha de la curva de ATREF. Se elabora una curva de calibración para el contenido de comonomero usando copolímeros al azar de etileno/ $\alpha$ -olefina representando el contenido de comonomero por RMN frente a la relación de áreas a la FWHM del pico obtenido por TREF. Para este procedimiento por infrarrojos, la curva de calibración se genera a partir del mismo tipo de comonomero de interés. El contenido de comonomero del pico de TREF del polímero de la invención se puede determinar a partir de esta curva de calibración usando como referencia la relación de áreas a la FWHM de metilo: metileno [ $\text{CH}_3/\text{CH}_2$ ] del pico de TREF.

El contenido de comonomero se puede medir usando cualquier técnica adecuada, prefiriéndose las técnicas basadas en la espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN). Usando esta técnica, dichos interpolímeros con estructura en bloques tienen un contenido molar de comonomero mayor que el interpolímero comparable correspondiente.

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

La figura 4 muestra gráficamente un modo de realización de los interpolímeros de bloques de etileno y 1-octeno en el que una representación gráfica del contenido de comonomero frente a la temperatura de elución de TREF para varios interpolímeros (copolímeros al azar) de etileno/1-octeno comparables se ajusta a la línea que representa  $(-0,2013)T$

## ES 2 337 395 T3

+ 20,07 (línea continua). La línea de la ecuación  $(-0,2013) T + 21,07$  se muestra con un línea punteada. También se muestran los contenidos de comonomero para las fracciones de varios interpolímeros de bloques de etileno/1-octeno de la invención (copolímeros multibloques). Todas las fracciones de interpolímeros de bloques tienen un contenido de 1-octeno significativamente mayor 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 en las cadenas poliméricas que tienen tanto naturaleza cristalina como amorfa.

La figura 5 muestra gráficamente la curva de TREF y los contenidos de comonomero de las fracciones de polímeros para el Ejemplo 5 y el Ejemplo comparativo F que se presentarán a continuación. El pico que eluye desde 40 a 130°C, preferiblemente desde 60°C a 95°C para ambos polímeros se fracciona en tres partes, eluyendo cada parte sobre un intervalo de temperatura menor que 10°C. Los datos reales para el Ejemplo 5 se representan por triángulos. El experto en la técnica puede apreciar que se puede construir una curva de calibración apropiada para interpolímeros que contienen monómeros diferentes y una línea usada como ajuste comparativo respecto a los valores de TREF obtenidos de interpolímeros comparativos de los mismos monómeros, preferiblemente copolímeros al azar preparados usando un catalizador metalocénico u otra composición de catalizador homogéneo. Los interpolímeros de la invención se caracterizan por un contenido molar de comonomero mayor que el valor determinado a partir de la curva de calibración a la misma temperatura de elución por TREF, preferiblemente al menos 5 por ciento mayor, más preferiblemente al menos 10 por ciento mayor.

Además de los aspectos y propiedades anteriores descritos en la presente memoria, los polímeros de la invención se pueden caracterizar por una o más características adicionales. En un aspecto, el polímero de la invención es un interpolímero olefínico que comprende preferiblemente etileno y uno o más comonomeros copolimerizables en forma polimerizada, caracterizados por bloques o segmentos múltiples de dos o más unidades monoméricas polimerizadas que se diferencian en sus propiedades químicas o físicas (interpolímero con estructura en bloques), más preferiblemente un copolímero multibloques, teniendo dicho interpolímero de bloques una fracción molecular que eluye entre 40°C y 130°C cuando se fracciona usando incrementos por TREF, *caracterizado porque* dicha fracción tiene un contenido molar de comonomero mayor, preferiblemente al menos 5 por ciento mayor, más preferiblemente al menos 10, 15, 20 ó 25 por ciento mayor, que el de la fracción del interpolímero al azar de etileno comparable que eluye entre las mismas temperaturas, donde dicho interpolímero al azar de etileno comparable que comprende el (los) mismo(s) comonomero(s), preferiblemente es (son) el (los) mismo(s) comonomero(s), y tiene un índice de fluidez, densidad y contenido molar de comonomero (basado en el polímero completo) en el 10 por ciento de los interpolímero con estructura en bloques. Preferiblemente, la  $M_w/M_n$  del interpolímero comparable también está en el 10 por ciento de la del interpolímero con estructura en bloques y/o el interpolímero comparable tiene un contenido de comonomero total en el 10 por ciento en peso el del interpolímero con estructura en bloques.

Preferiblemente, los interpolímeros anteriores son interpolímeros de etileno y al menos una  $\alpha$ -olefina, especialmente aquellos interpolímeros que tienen una densidad del polímero completo de 0,855 a 0,935 g/cm<sup>3</sup>, y más especialmente para polímeros que tienen más de 1 por ciento en moles de comonomero, el interpolímero con estructura en bloques tiene un contenido de comonomero de la fracción de TREF que eluye entre 40 y 130°C mayor que o igual a la cantidad  $(-0,1356)T + 13,89$ , más preferiblemente mayor que o igual a la cantidad  $(-0,1356)T + 14,93$ , y lo más preferible mayor que o igual a la cantidad  $(-0,2013)T + 21,07$ , donde T es el valor numérico de la temperatura de elución del pico por ATREF de la fracción de TREF que está siendo comparada, medida en °C.

Preferiblemente, para los interpolímeros anteriores de etileno y al menos una alfa-olefina, especialmente aquellos interpolímeros que tienen una densidad del polímero completo de 0,855 a 0,935 g/cm<sup>3</sup>, y más especialmente para polímeros que tienen más de 1 por ciento en moles de comonomero, el interpolímero con estructura en bloques tiene un contenido de comonomero de la fracción de TREF que eluye entre 40 y 130°C mayor que o igual a la cantidad  $(-0,2013)T + 20,07$ , más preferiblemente mayor que o igual a la cantidad  $(-0,2013)T + 21,07$ , donde T es el valor numérico de la temperatura de elución del pico de la fracción de TREF que está siendo comparada, medida en °C.

Todavía en otro aspecto, el polímero de la invención es un interpolímero olefínico que comprende preferentemente etileno y uno o más comonomeros copolimerizables en forma polimerizada, caracterizado por bloques o segmentos múltiples de dos o más unidades monoméricas polimerizadas que se diferencian en sus propiedades químicas o físicas (interpolímero con estructura en bloques), lo más preferiblemente un copolímero multibloques, teniendo dicho interpolímero de bloques una fracción molecular que eluye entre 40°C y 130°C cuando se fracciona usando incrementos de TREF, *caracterizado porque* cada fracción que tiene un contenido de comonomero de al menos 6 por ciento en moles tiene un punto de fusión mayor que 100°C. Para aquellas fracciones que tienen un contenido de comonomero de 3 por ciento en moles a 6 por ciento en moles, cada fracción tiene un punto de fusión por DSC de aproximadamente 110°C o mayor. Más preferiblemente, dichas fracciones poliméricas que tienen al menos 1 por ciento en moles de comonomero tienen un punto de fusión por DSC que corresponde a la ecuación:

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

Todavía en otro aspecto, el polímero de la invención es un interpolímero olefínico que comprende preferentemente etileno y uno o más comonomeros copolimerizables en forma polimerizada, caracterizado por bloques o segmentos múltiples de dos o más unidades monoméricas polimerizadas que se diferencian en sus propiedades químicas o físicas

## ES 2 337 395 T3

(interpolímero con estructura en bloques), lo más preferiblemente un copolímero multibloques, teniendo dicho interpolímero de bloques una fracción molecular que eluye entre 40°C y 130°C cuando se fracciona usando incrementos de TREF, caracterizado porque cada fracción que tiene una temperatura de elución por ATREF mayor que o igual a 76°C, tiene una entalpía de fusión (calor de fusión) medida por DSC que se corresponde con la ecuación:

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

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

$$\text{Calor de fusión (J/g)} \leq (1,1312) (\text{temperatura de elución por ATREF en grados centígrados}) - 22,97.$$

### *Medida de la composición de comonomero del pico de ATREF por detector de infrarrojos*

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

El “modo composición” del detector está equipado con un sensor de medida ( $\text{CH}_2$ ) y un sensor de composición ( $\text{CH}_3$ ) que están provistos con filtros de infrarrojo de banda estrecha en la región de  $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ . El sensor de medida detecta los átomos de carbono del metileno ( $\text{CH}_2$ ) en el polímero (que se relacionan directamente con la concentración de polímero en disolución), mientras que el sensor de composición detecta los grupos metilo ( $\text{CH}_3$ ) del polímero. La relación matemática entre la señal de composición ( $\text{CH}_3$ ) dividida entre la señal de medida ( $\text{CH}_2$ ) es sensible al contenido de comonomero del polímero medido en disolución y su respuesta se calibra con patrones de copolímeros de etileno y alfa-olefina bien conocidos.

Cuando se usa el detector con un instrumento de ATREF proporciona tanto una señal de respuesta de concentración ( $\text{CH}_2$ ) como de composición ( $\text{CH}_3$ ) del polímero eluido durante el procedimiento de TREF. Se puede obtener una calibración específica para el polímero midiendo la relación de áreas entre la señal de  $\text{CH}_3$  y la de  $\text{CH}_2$  para polímeros de contenido de comonomero conocido (preferiblemente medido por RMN). El contenido de comonomero de un pico de ATREF de un polímero se puede estimar aplicando la calibración de referencia de la relación de áreas de las respuestas individuales de  $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2$  (es decir, la relación de áreas  $\text{CH}_3/\text{CH}_2$  frente al contenido de comonomero).

El área de los picos se puede calcular usando un cálculo a la anchura total a la mitad del máximo (FWHM) después de aplicar las líneas de base apropiadas para integrar las respuestas de señal individuales a partir del cromatograma de TREF. El cálculo a la anchura total a la mitad del máximo FWHM se basa en la relación de las áreas de respuesta del metilo y el metileno [ $\text{CH}_3/\text{CH}_2$ ] del detector de infrarrojos del ATREF, donde el pico de mayor intensidad (el mayor) se identifica a partir de la línea de base, y a continuación se determina el área a la FWHM. Para una distribución usando un pico de ATREF, el área a la FWHM se define como el área bajo la curva entre T1 y T2, donde T1 y T2 son puntos determinados, de izquierda a derecha del pico de ATREF, dividiendo la altura del pico por dos y luego dibujando una línea horizontal paralela a la línea de base que intersecta las porciones izquierda y derecha de la curva de ATREF.

La aplicación de la espectroscopía de infrarrojos a la medida del contenido de comonomero de los polímeros en estos procedimientos de ATREF-infrarrojos es, en principio, similar a la de los sistemas GPC/FTIR como se describe 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 formas de realización, el interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina de la invención se caracteriza por un índice de bloques promedio, 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 promedio, ABI, es el peso ponderado del índice de bloques (“BI”) para cada una de las fracciones de polímero obtenida por TREF preparativa de 20°C a 110°C, con un incremento de 5°C:

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

donde  $BI_i$  es el índice de bloques para la fracción  $i$  del interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina de la invención por TREF preparativa y  $w_i$  es el porcentaje en peso de la fracción  $i$ .

## ES 2 337 395 T3

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

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

donde  $T_X$  es la temperatura de elución por ATREF preparativa para la fracción  $i$  (expresada preferiblemente en Kelvin),  $P_X$  es la fracción molar de etileno para la fracción  $i$  que se puede medir por RMN o por IR como se describe antes.  $P_{AB}$  es la fracción molar de etileno en el interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina completo (antes de fraccionamiento) que también se puede medir por RMN o por IR.  $T_A$  y  $P_A$  son la temperatura de elución por ATREF y la fracción molar de etileno para los "segmentos duros" puros (que se refieren a los segmentos cristalinos del interpolímero). Como una 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 presentados en la presente memoria,  $T_A$  es 372°K,  $P_A$  es 1.

$T_{AB}$  es la temperatura por ATREF para un copolímero al azar de la misma composición y que tiene una fracción molar de etileno de  $P_{AB}$ .  $T_{AB}$  se puede calcular a partir de la siguiente ecuación:

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

donde  $\alpha$  y  $\beta$  son dos constantes que se pueden determinar por calibración usando una serie de copolímeros de etileno al azar conocidos. Nótese que  $\alpha$  y  $\beta$  pueden variar de un instrumento a otro. Por otro lado, sería necesario crear su propia curva de calibración con la composición de polímero de interés y también en un intervalo de pesos moleculares similares en lo que se refiere a las fracciones. Hay un ligero efecto del peso molecular. Si se obtiene la curva de calibración a partir de intervalos de peso molecular similares, dicho efecto debería ser básicamente despreciable. En algunas formas de realización, copolímeros de etileno al azar satisfacen la siguiente relación:

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

$T_{XO}$  es la temperatura por ATREF para un copolímero al azar de la misma composición y que tiene una fracción molar de etileno de  $P_X$ .  $T_{XO}$  se puede calcular a partir de  $\ln P_X = \alpha/T_{XO} + \beta$ . Por el contrario,  $F_{XO}$  es la fracción molar de etileno para un copolímero al azar de la misma composición y que tiene unas temperaturas por ATREF de  $T_X$ , que se pueden calcular a partir de  $\ln P_{XD} = \alpha/T_X + \beta$ .

Una vez que se obtiene el índice de bloques (BI) de cada fracción de TREF preparativa, se puede calcular el peso medio del índice de bloques, ABI, para el polímero completo. En algunos modos de realización, ABI es mayor que cero pero menor que 0,3 o de 0,1 a 0,3. En otros modos de realización, ABI es mayor que 0,3 y hasta 1,0. Preferiblemente, ABI variará en el intervalo de 0,4 a 0,7, de 0,5 a 0,7, o de 0,6 a 0,9. En algunos modos de realización, 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 otros modos de realización, ABI está en el intervalo de 0,4 a 1,0, de 0,5 a 1,0, o de 0,6 a 1,0, de 0,7 a 1,0, de 0,8 a 1,0, o de 0,9 a 1,0.

Otra característica del interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina de la invención es que el interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina de la invención comprende al menos una fracción polimérica que se puede obtener por TREF preparativa, donde 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 algunos modos de realización, 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 otros modos de realización, la fracción de polímero tiene un índice de bloques mayor que 0,1 y hasta 1,0, mayor que 0,2 y hasta 1,0, mayor que 0,3 y hasta 1,0, mayor que 0,4 y hasta 1,0, o mayor que 0,4 y hasta 1,0. Todavía en otros modos de realización, 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. Todavía en otros modos de realización, 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  $\alpha$ -olefina, los polímeros de la invención presentan 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 preferible al menos 2,6, hasta un valor máximo de 5,0, más preferiblemente hasta un máximo de 3,5 y especialmente hasta un máximo de 2,7; (2) un calor de fusión de 80 J/g o menos; (3) un contenido de etileno de al menos 50 por ciento en peso; (4) una temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , menor que -25°C, más preferiblemente menor que -30°C y/o (5) una y solo una  $T_m$ .

Además, los polímeros de la invención pueden tener, solo o en combinación con cualquiera de las otras propiedades descritas en la presente memoria, un módulo de almacenamiento,  $G'$ , tal que el  $\log(G')$  es mayor que o igual a 400 kPa, preferiblemente mayor que o igual a 1,0 MPa, a una temperatura de 100°C. Además, los polímeros de la invención presentan un módulo de almacenamiento relativamente plano en función de la temperatura en el intervalo de 0 a 100°C (como se muestra en la figura 6) que es característico de los copolímeros de bloques y hasta el momento desconocido para un copolímero olefínico, especialmente un copolímero de etileno y una o más  $\alpha$ -olefinas  $C_{3-8}$  alifáticas. (En este contexto mediante la expresión "relativamente plano" se indica que  $\log G'$  (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 se pueden caracterizar además por una profundidad de penetración en análisis termomecánico de 1 mm a una temperatura de al menos 90°C así como un módulo de flexión de 3 kpsi (20 MPa) a 13 kpsi (90 MPa). Alternativamente, los interpolímeros de la invención pueden tener una profundidad de penetración en análisis termomecánico de 1 mm a una temperatura de al menos 104°C así como un módulo de flexión de al menos 3 kpsi (20 MPa). Se pueden caracterizar por una resistencia a la abrasión (o pérdida de volumen) de menos de 90 mm<sup>3</sup>. 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 mejor equilibrio flexibilidad-resistencia al calor que los otros polímeros.

Adicionalmente, los interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina pueden tener un índice de fluidez,  $I_2$ , de 0,01 a 2000 g/10 minutos, preferiblemente de 0,01 a 1000 g/10 minutos, más preferiblemente de 0,01 a 500 g/10 minutos y especialmente de 0,01 a 100 g/10 minutos. En algunos modos de realización, los interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina tienen un índice de fluidez,  $I_2$ , 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 algunos modos de realización, el índice de fluidez para los polímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina es 1 g/10 minutos, 3 g/10 minutos o 5 g/10 minutos.

Los polímeros pueden tener pesos moleculares,  $M_w$ , de 1.000 g/mol a 5.000.000 g/mol, preferiblemente de 1.000 g/mol a 1.000.000, más preferiblemente de 10.000 g/mol a 500.000 g/mol y especialmente de 10.000 g/mol a 300.000 g/mol. La densidad de los polímeros de la invención puede ser de 0,80 a 0,99 g/cm<sup>3</sup> y preferiblemente para los polímeros que contienen etileno de 0,85 g/cm<sup>3</sup> a 0,97 g/cm<sup>3</sup>. En algunos modos de realización, la densidad de los polímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina varía de 0,860 a 0,925 g/cm<sup>3</sup> o de 0,867 a 0,910 g/cm<sup>3</sup>.

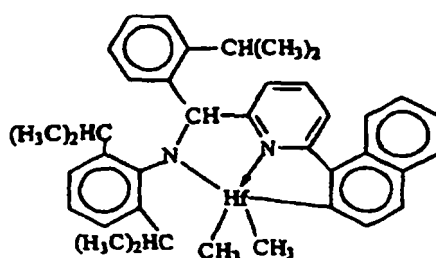
El procedimiento para elaborar los polímeros ha sido descrito en las siguientes solicitudes de patente: WO 2005/090427, WO 2005/090426 y WO 2005/090425. Por ejemplo, uno de dichos procedimientos comprende poner en contacto etileno y opcionalmente uno o más monómeros polimerizables por adición, distintos del etileno, en condiciones de polimerización por adición con una composición catalítica que comprende:

la mezcla o producto de reacción que resulta de combinar:

- (A) un primer catalizador de polimerización de olefinas con un índice de incorporación de comonómero elevado,
- (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, más preferiblemente menor que 5 por ciento del índice de incorporación de comonómero del catalizador (A), y
- (C) un agente de transferencia de cadena.

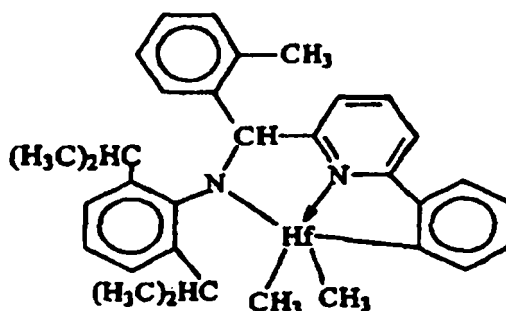
Catalizadores y agentes de transferencia de cadena representativos son los siguientes.

El Catalizador (A1) es dimetil-[N-(2,6'-di(1-metiletil)fenil)amido](2-isopropilfenil)( $\alpha$ -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]hafnio, preparado de acuerdo con las enseñanzas del documento WO 03/40195. 2003US0204017, USSN 10/429.024, presentado el 2 de mayo de 2003, y el documento WO 04/24740.

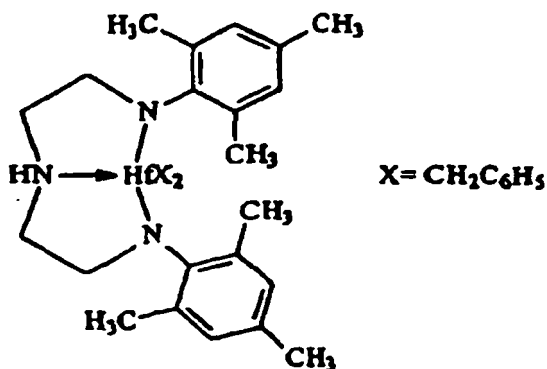


# ES 2 337 395 T3

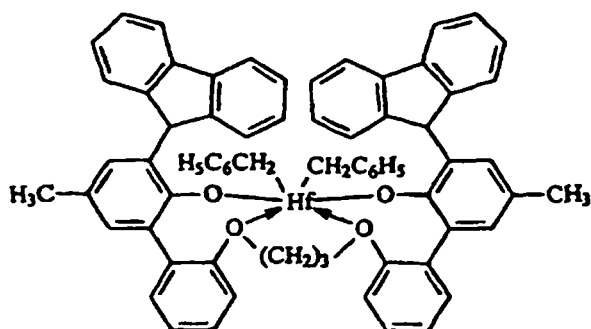
El Catalizador (A2) es dimetil-[N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido](2-metilfenil)(1,2-fenileno-(6-piridin-2-diil)metano)]hafnio, preparado de acuerdo con las enseñanzas del documento WO 03/40195, 2003US0204017, USSN 10/429.024, presentado el 2 de mayo de 2003, y el documento WO 04/24740.



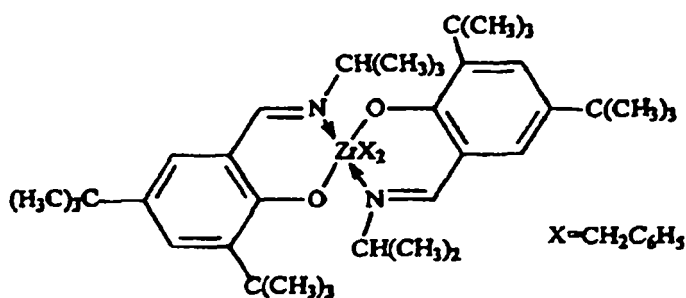
El Catalizador (A3) es el dibencil-bis[N,N'-(2,4,6-tri(metilfenil)amido)etilendiamina]hafnio.



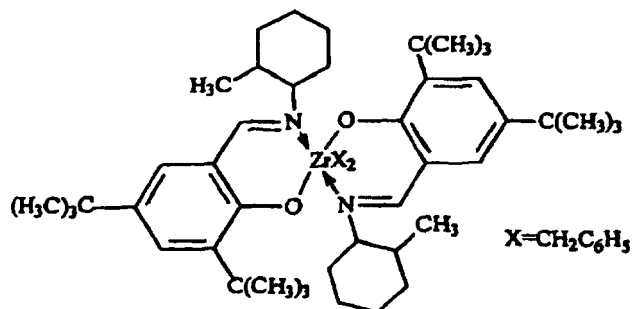
El Catalizador (A4) es dibencil-bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)ciclohexano-1,2-diil zirconio (IV), preparado sustancialmente de acuerdo con las enseñanzas del documento US-A-2004/0010103.



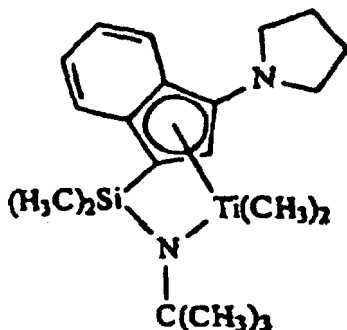
El Catalizador (B1) es el dibencil-1,2-bis-(3,5-di-t-butilfenil)(1-(N-(1-metiletil)imino)metil)(2-oxoil)zirconio.



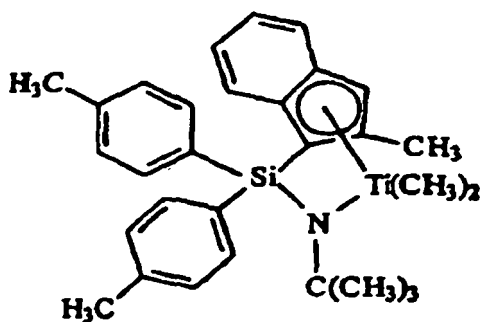
El Catalizador (B2) es el dibencil-1,2-bis-(3,5-di-*t*-butilfenil)(1-(*N*-(2-metilciclohexil)imino)metil)(2-oxoil)zir-  
conio.



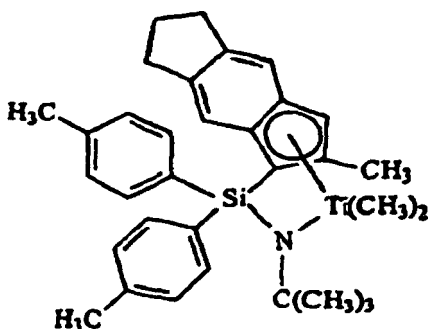
El Catalizador (C1) es dimetil-(*t*-butilamido)dimetil(3-*N*-pirrolil-1,2,3,3a,7a- $\eta$ -inden-1-il)silanotitanio preparado  
sustancialmente de acuerdo con las enseñanzas del documento USP 6.268.444:



El Catalizador (C2) es dimetil-(*t*-butilamido)di(4-metilfenil)(2-metil-1,2,3,3a,7a- $\eta$ -inden-1-il)silanotitanio prepa-  
rado sustancialmente de acuerdo con las enseñanzas del documento US-A-2003/004286:

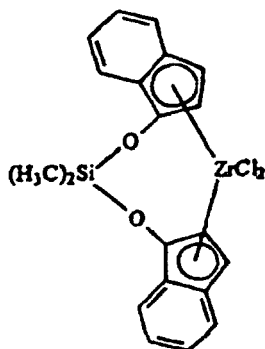


El Catalizador (C3) es dimetil-(*t*-butilamido)di(4-metilfenil)(2-metil-1,2,3,3a,8a- $\eta$ -s-indacen-1-il)silanotitanio pre-  
parado sustancialmente de acuerdo con las enseñanzas del documento US-A-2003/004286:





El Catalizador (D1) es el dicloruro de bis(dimetildisiloxano)(inden-1-il)zirconio disponible en Sigma-Aldrich.



*Agentes de transferencia de cadena.* Los agentes de transferencia de cadena empleados incluyen dietilzinc, di(i-butil)zinc, di(n-hexil)zinc, trietilaluminio, triocetilaluminio, trietilgalio, i-butilaluminio bis(dimetil(t-butil)siloxano), i-butilaluminio bis(di(trimetilsilil)amida), n-octilaluminio di(piridin-2-metóxido), bis(n-octadecil)i-butilaluminio, i-butilaluminio bis(di(n-pentil)amida), n-octilaluminio bis(2,6-di-t-butilfenóxido), n-octilaluminio di(etil(1-naftil)amida), etilaluminio bis(t-butildimetilsilóxido), etilaluminio di(bis(trimetilsilil)amida), etilaluminio bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanoamida), n-octilaluminio bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanoamida), n-octilaluminio bis(dimetil(t-butil)silóxido), etilzinc (2,6-difenilfenóxido) y etilzinc (t-butoxido).

Preferiblemente, los procedimientos precedentes tienen forma de un procedimiento en disolución continuo para formar copolímeros de bloques, especialmente copolímeros multibloques, preferiblemente copolímeros multibloques lineales de dos o más monómeros, más especialmente de etileno y una olefina o cicloolefina  $C_{3-20}$ , y lo más especialmente de etileno y una  $\alpha$ -olefina  $C_{4-20}$ , usando catalizadores múltiples que son incapaces de interconversión. Es decir, los catalizadores son químicamente diferentes. En condiciones de polimerización en disolución continua, el procedimiento es adecuado idealmente para la polimerización de mezclas de monómeros con conversiones de monómero elevadas. En estas condiciones de polimerización, la transferencia del agente de transferencia de cadena al catalizador se hace ventajosa en comparación con el crecimiento de la cadena y los copolímeros multibloques, especialmente los copolímeros multibloques lineales, se forman con una eficacia elevada.

Los interpolímeros de la invención se pueden diferenciar de los copolímeros al azar convencionales, las mezclas físicas de polímeros y los copolímeros de bloques preparados por adición secuencial de monómeros, catálisis fluxional o técnicas de polimerización viva aniónica o catiónica. En particular, en comparación con un copolímero al azar de los mismos monómeros y de igual contenido de monómero para una cristalinidad o módulo equivalentes, los interpolímeros de la invención tienen mejor (mayor) resistencia al calor medida por su punto de fusión, mayor temperatura-penetración por TMA, mayor resistencia a la tracción a alta temperatura y/o mayor módulo de almacenamiento por torsión a alta temperatura, como se determina mediante análisis mecánico dinámico. En comparación con los copolímeros al azar que contienen los mismos monómeros y tienen el mismo contenido de monómero, un interpolímero de la invención presenta una menor deformación permanente por compresión, particularmente a altas temperaturas, menor relajación de la tensión, mayor resistencia a la deformación retardada, mayor resistencia al desgarrar, mayor resistencia a la adherencia, un endurecimiento más rápido debido a una mayor temperatura de cristalización (solidificación), mayor recuperación (particularmente a elevadas temperaturas), mejor resistencia a la abrasión, mayor fuerza de retracción y mejor capacidad de admisión de aceite y de agentes de relleno.

Los interpolímeros de la invención también presentan una relación singular entre la cristalización y la distribución de las ramificaciones. Es decir, los interpolímeros de la invención presentan una diferencia relativamente grande entre la temperatura del pico mayor medido usando CRYSTAF y usando DSC en función del calor de fusión, especialmente en comparación con los copolímeros al azar que contienen los mismos monómeros y con el mismo nivel de monómero o con las mezclas físicas de polímeros, tales como una mezcla de un polímero de alta densidad y un copolímero de densidad inferior, para una densidad total equivalente. Se cree que esta característica única de los interpolímeros de la invención es debida a la distribución singular del comonómero de bloques dentro de la estructura del polímero. En particular, los interpolímeros de la invención pueden comprender bloques alternos con diferente contenido de comonómero (incluyendo bloques de homopolímero). Los interpolímeros de la invención también pueden comprender una distribución en el número y/o el tamaño de bloque de los bloques poliméricos de diferente densidad o contenido de comonómero, que es una distribución de tipo Schultz-Flory. Además, los interpolímeros de la invención también presentan un único pico de punto de fusión y un perfil de temperatura de cristalización que es esencialmente independiente de la densidad, módulo y morfología del polímero. En un modo de realización preferido, el orden microcristalino de los polímeros manifiesta esférulas y láminas características que se pueden distinguir de los copolímeros de bloques o al azar, incluso para valores de PDI que son menos que 1,7 o incluso menos que 1,5 hasta menos que 1,3.

Además, los interpolímeros de la invención se pueden preparar usando técnicas para influir en el grado o el nivel de estructura en bloques. Es decir, la cantidad de comonómero y la longitud de cada bloque o segmento polimérico

puede ser alterada controlando la relación y el tipo de catalizador y agente de transferencia de cadena así como la temperatura de polimerización y otras variables de la polimerización. Un beneficio sorprendente de este fenómeno es el descubrimiento de que a medida que el grado de estructura en bloques aumenta, las propiedades ópticas, resistencia al desgarro y propiedades de recuperación a alta temperatura del polímero resultante mejoran. En particular, la claridad óptica disminuye mientras que la nitidez, resistencia al desgarro y las propiedades de recuperación a alta temperatura aumentan a medida que el número medio de bloques en el polímero aumenta. Eligiendo combinaciones de agentes de transferencia de cadena y catalizadores que tengan la capacidad de transferencia de cadena deseada (tasas elevadas de transferencia con niveles bajos de finalización de cadena) se eliminan de forma eficaz otras formas de terminación del polímero. Consecuentemente, se observa una pequeña o ninguna eliminación de  $\beta$ -hidruro en la polimerización de mezclas de comonomero de etileno/ $\alpha$ -olefina según los modos de realización de la invención y los bloques cristalinos resultantes son altamente, o esencialmente en su totalidad, lineales, presentando pocas o ninguna ramificaciones de cadena larga.

Se pueden preparar selectivamente polímeros con extremos de cadena altamente cristalinos según los modos de realización de la invención. En aplicaciones de elastómeros, al reducir la cantidad relativa de polímero que finaliza con un bloque amorfo se reduce el efecto de dilución intermolecular sobre las regiones cristalinas. Este resultado se puede obtener eligiendo agentes de transferencia de cadena y catalizadores que tengan una respuesta apropiada frente al hidrógeno y otros agentes de terminación de cadena. Específicamente, si el catalizador que produce un polímero altamente cristalino es más susceptible de terminación de cadena (tal como si se usa hidrógeno) que el catalizador responsable de producir el segmento polimérico menos cristalino (tal como mediante la incorporación de un comonomero superior, por regioerror o formación de polímeros atácticos), entonces los segmentos poliméricos altamente cristalinos poblarán preferentemente las regiones terminales del polímero. No solo los grupos finalizados resultantes son cristalinos sino que, después de la terminación, el sitio catalítico que forma polímeros altamente cristalinos está de nuevo disponible para la reiniciación de la formación del polímero. El polímero inicialmente formado es por lo tanto otro segmento polimérico altamente cristalino. Consecuentemente, ambos extremos del copolímero multibloques resultante son preferentemente altamente cristalinos.

Los interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina usados en los modos de realización de la invención son preferiblemente interpolímeros de etileno con al menos una  $\alpha$ -olefina  $C_3$ - $C_{20}$ . Se prefieren especialmente los copolímeros de etileno y una  $\alpha$ -olefina  $C_3$ - $C_{20}$ . Los interpolímeros pueden comprender además una diolefina  $C_4$ - $C_{18}$  y/o alquenilbenceno. Los comonomeros insaturados adecuados y útiles para polimerizarse con etileno incluyen, por ejemplo, monómeros etilénicamente insaturados, dienos conjugados o no conjugados, polienos, alquenilbencenos, etc. Los ejemplos de tales comonomeros incluyen  $\alpha$ -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 el 1-buteno y el 1-octeno. Otros monómeros adecuados incluyen estireno, estirenos sustituidos con halógeno o alquilo, vinilbenzociclobutano, 1,4-hexadieno, 1,7-octadieno, y nafténicos (por ejemplo, ciclopenteno, ciclohexeno y cicloocteno).

Aunque los interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina son los polímeros preferidos, se pueden usar otros polímeros de etileno/olefina. Las olefinas como se usan en la presente memoria se refieren a una familia de compuestos de base hidrocarbonada insaturados con al menos un doble enlace carbono-carbono. Dependiendo de la elección del catalizador, se puede usar cualquier olefina en los modos de realización de la invención. Preferiblemente, las olefinas adecuadas son compuestos  $C_3$ - $C_{20}$  alifáticos y aromáticos que contienen una insaturación vinílica, así como compuestos cíclicos, tales como ciclobuteno, ciclopenteno, dicitopentadieno y norborneno, incluyendo, pero sin limitarse a ellos, los norbonenos sustituidos en la posición 5 y 6 con grupos hidrocarbilo o ciclohidrocarbilo  $C_1$ - $C_{20}$ . También se incluyen mezclas de dichas olefinas así como mezclas de dichas olefinas con compuestos diolefínicos  $C_4$ - $C_{40}$ .

Los ejemplos de monómeros olefínicos incluyen, pero sin limitarse a ellos, 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, etilideno norborneno, ciclopenteno, ciclohexeno, dicitopentadieno, cicloocteno, dienos  $C_4$ - $C_{40}$ , incluyendo, pero sin limitarse a ellos, 1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, otras  $\alpha$ -olefinas  $C_4$ - $C_{40}$  y similares. En algunos modos de realización, la  $\alpha$ -olefina es propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno o una combinación de ellos. Aunque cualquier compuesto hidrocarbonado que contenga un grupo vinilo se puede usar en los modos de realización de la invención, los aspectos prácticos tales como la disponibilidad del monómero, el coste y la capacidad para eliminar convenientemente el monómero sin reaccionar del polímero resultante pueden volverse más problemáticos 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 incluyendo estireno, o-metilestireno, p-metilestireno, t-butilestireno y similares. En particular, siguiendo las enseñanzas de la presente memoria se pueden preparar interpolímeros que comprenden etileno y estireno. Opcionalmente, se pueden preparar copolímeros que comprenden etileno, estireno y una alfa-olefina  $C_3$ - $C_{20}$  que comprenden opcionalmente un dieno  $C_4$ - $C_{20}$  y que presentan propiedades mejoradas.

Los monómeros de dieno no conjugado adecuados pueden ser de cadena lineal, de cadena ramificada o hidrocarburos cíclicos que tienen de 6 a 15 átomos de carbono. Los ejemplos de dienos no conjugados adecuados incluyen, pero sin limitarse a ellos, 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 mezclados de dihidromiriceno y dihidroocineno, dienos alicíclicos de anillo único, tales como 1,3-ciclopentadieno; 1,4-ciclohexadieno; 1,5-ciclooctadieno y 1,5-ciclododecadieno, y dienos de anillo enlazados o con multianillos alicíclicos condensados, tales como tetrahidroindeno, metiltetrahidroindeno, dicitropentadieno, biciclo-(2,2,1)-hepta-2,5-dieno; norbornenos de alqueno, alquilideno, cicloalqueno y cicloalqueno, tal como 5-metilen-2-norborneno (MNB); 5-propenil-2-norborneno, 5-isopropilideno-2-norborneno, 5-(4-ciclopentenil)-2-norborneno, 5-ciclohexilideno-2-norborneno, 5-vinil-2-norborneno y norbornadieno. De los dienos típicamente usados para preparar los EPDM, dienos particularmente preferidos son el 1,4-hexadieno (HD), 5-etilideno-2-norborneno (ENB), 5-vinilideno-2-norborneno (VNB), 5-metilen-2-norborneno (MNB) y dicitropentadieno (DCPD). Los dienos especialmente preferidos son el 5-etilideno-2-norborneno (ENB) y 1,4-hexadieno (HD).

Un tipo de polímeros adecuados que se puede elaborar según los modos de realización de la invención son los interpolímeros elastoméricos de etileno, una  $\alpha$ -olefina  $C_3$ - $C_{20}$ , especialmente propileno, y opcionalmente uno o más monómeros diénicos. Las  $\alpha$ -olefinas preferidas para ser usadas en este modo de realización de la presente invención se representan por la fórmula  $CH_2=CHR^*$ , en la que  $R^*$  es un grupo alquilo lineal o ramificado de 1 a 12 átomos de carbono. Los ejemplos de  $\alpha$ -olefinas adecuadas incluyen, pero sin limitarse a ellos, propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno. Una  $\alpha$ -olefina particularmente preferida es el propileno. Los polímeros con base de propileno se denominan generalmente en la técnica polímeros EP o EPDM. Dienos adecuados para usarlos en la preparación de dichos polímeros, especialmente polímeros multibloques de tipo EPDM, incluyen dienos conjugados o no conjugados, de cadena lineal o ramificada, cíclicos o policíclicos que comprenden de 4 a 20 átomos de carbono. Los dienos preferidos incluyen 1,4-pentadieno, 1,4-hexadieno, 5-etilideno-2-norborneno, dicitropentadieno, ciclohexadieno y 5-butilideno-2-norborneno. Un dieno particularmente preferido es el 5-etilideno-2-norborneno.

Debido a que los polímeros que contienen dieno comprenden segmentos o bloques alternados que contienen cantidades mayores o menores del dieno (incluyendo ninguno) y  $\alpha$ -olefina (incluyendo ninguna), la cantidad total de dieno y  $\alpha$ -olefina se puede reducir sin perder las propiedades subsiguientes del polímero. Es decir, como los monómeros de dieno y  $\alpha$ -olefina están preferentemente incorporados en un tipo de bloque del polímero en mayor medida que uniforme o aleatoriamente a lo largo del polímero, se usan más eficazmente y subsiguientemente la densidad de reticulación del polímero puede controlarse mejor. Dichos elastómeros reticulables y los productos envejecidos presentan propiedades ventajosas, incluyendo una mayor resistencia a la tracción y una mejor recuperación plástica.

En algunos modos de realización, los interpolímeros de la invención elaborados con dos catalizadores que incorporan diferentes cantidades de comonómero tienen una relación en peso entre los bloques formados de esta forma de 95:5 a 5:95. Los polímeros elastoméricos tienen adecuadamente un contenido de etileno de 20 a 90 por ciento, un contenido de dieno de 0,1 a 10 por ciento y un contenido de  $\alpha$ -olefina de 10 a 80 por ciento, con respecto al peso total del polímero. Preferiblemente además, los polímeros multibloques elastoméricos tienen un contenido de etileno de 60 a 90 por ciento, un contenido de 0,1 a 10 por ciento y un contenido de  $\alpha$ -olefina de 10 a 40 por ciento, con respecto al peso total del polímero. Los polímeros preferidos son polímeros de elevado peso molecular que tienen un peso molecular medio en peso ( $M_w$ ) de 10.000 a 2.500.000, preferiblemente de 20.000 a 500.000, más preferiblemente de 20.000 a 350.000 y una polidispersión de menos que 3,5, más preferiblemente menos que 3,0 y una viscosidad de Mooney (ML (1+4) 125°C) de 1 a 250. Más preferiblemente dichos 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  $\alpha$ -olefina de 20 a 35 por ciento.

Los interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina se pueden funcionalizar incorporando un grupo funcional en su estructura polimérica. Los ejemplos de grupos funcionales pueden incluir, por ejemplo, ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados mono- y di-funcionales, anhídridos de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados mono- y di-funcionales, sus sales y sus ésteres. Dichos grupos funcionales pueden estar injertados en un interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina, o pueden estar copolimerizados con etileno y un comonómero adicional opcional para formar un interpolímero de etileno, el comonómero funcional y opcionalmente otro(s) comonómero(s). Medios para injertar grupos funcionales en polietileno se describen, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos números 4.762.890, 4.927.888 y 4.950.541, las revelaciones de estas patentes se incorporan en la presente memoria por referencia en su totalidad. Un grupo funcional particularmente útil es el anhídrido málico.

La cantidad de 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 de menos de 40 por ciento en peso, preferiblemente menos de 30 por ciento en peso y más preferiblemente menos de 25 por ciento en peso.

## Procedimientos de ensayo

En los ejemplos siguientes, se usan las siguientes técnicas analíticas: *procedimiento GPC para las muestras 1-4 y A-C*.

Se usa un robot de manipulación de líquidos automático con una aguja de calefacción ajustada a 160°C para añadir suficiente 1,2,4-triclorobenceno estabilizado con 300 ppm de Ionol a cada muestra de polímero seca para dar una concentración final de 30 mg/ml. Se coloca un agitador de vidrio pequeño en cada tubo y las muestras se calientan

## ES 2 337 395 T3

a 160°C durante 2 horas sobre un calentador con agitación orbital que rota a 250 rpm. La disolución de polímero concentrada se diluye a continuación hasta 1 mg/ml usando el robot manipulador de líquidos automatizado y la aguja de calefacción ajustada a 160°C.

- 5 Se usa un sistema Symyx™ Rapid GPC para determinar los datos del peso molecular para cada muestra. Se usa una bomba Gilson™ 350 ajustada con un caudal de 2,0 ml/min para bombear el 1,2-diclorobenceno estabilizado con 300 ppm de lonol, purgado con helio, como fase móvil a través de tres columnas Plgel 10 micrómetros ( $\mu\text{m}$ ) Mixed B 300 mm x 7,5 mm colocadas en serie y calentadas a 160°C. Se usa un detector Polymer Labs™ ELS 1000 con el evaporador ajustado a 250°C, el nebulizador ajustado a 165°C y el caudal de nitrógeno ajustado a 1,8 SLM a una presión de 60-  
10 80 psi (400-600 kPa) de  $\text{N}_2$ . Las muestras de polímero se calientan a 160°C y cada muestra se inyecta en un bucle de inyección de 250  $\mu\text{l}$  usando el robot manipulador de líquidos y una aguja de calefacción. Se realiza el análisis en serie de las muestras de polímero usando dos bucles de inyección conectados y con inyecciones superpuestas. Los datos de la muestra se recogen y se analizan usando un programa informático Symyx Epoch™. Los picos se integran manualmente y se proporciona la información sobre el peso molecular sin corregirla frente a la curva de calibración  
15 estándar de poliestireno.

### *Procedimiento CRYSTAF estándar*

- 20 Se determinan las distribuciones de ramificaciones por fraccionamiento analítico de polímeros cristalizables (CRYSTAF) usando una unidad CRYSTAF 200 disponible comercialmente en PolymerChar. Valencia, España. Se disuelven las muestras 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 soluble  
25 acumulada se mide a medida que el polímero cristaliza al disminuir la temperatura. La derivada analítica del perfil acumulativo refleja la distribución de las ramificaciones de cadena corta del polímero.

- Se identifican la temperatura y el área del pico obtenido por CRYSTAF mediante el módulo de análisis de picos incluido en el programa informático CRYSTAF Software (Versión 2001.b, PolymerChar. Valencia, España). La rutina  
30 buscadora de picos de CRYSTAF identifica la temperatura del pico como el máximo en la curva  $dW/dT$  y el área entre las inflexiones positivas mayores a ambos lados del pico identificado en la curva derivada. Para calcular la curva de CRYSTAF, los parámetros de procesamiento preferidos son un límite de temperatura de 70°C y parámetros de suavizado por encima del límite de temperatura de 0,1 y por debajo del límite de temperatura de 0,3.

- 35 *Procedimiento DSC estándar (excluyendo las muestras 1-4 y A-C)*

- Los resultados de calorimetría de barrido diferencial (DSC) se determinan usando un TAI modelo Q1000™ DSC equipado con un accesorio de enfriamiento RCS y un módulo de automuestreo. Se usa una purga de nitrógeno gas con  
40 un caudal de 50 ml/min. La muestra se prensa en forma de película fina y se funde en la prensa a aproximadamente 175°C y a continuación se enfría al aire hasta temperatura ambiente (25°C). A continuación se cortan 3-10 mg de material en un disco de 6 mm, se pesa de forma precisa y se coloca en una cubeta de aluminio ligero (50 mg, aprox.) y a continuación se cierra herméticamente. El comportamiento térmico de la muestra se investiga con el siguiente perfil de temperatura. La muestra se calienta rápidamente a 180°C y se mantiene isotérmicamente durante 3 minutos con  
45 el fin de eliminar cualquier historia térmica previa. A continuación se enfría la muestra a -40°C a una velocidad de enfriamiento de 10°C/min y se mantiene a -40°C durante 3 minutos. La muestra se calienta a continuación hasta 150°C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Se registran las curvas de enfriamiento y del segundo calentamiento.

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

- 55 *Procedimiento GPC (excluyendo las muestras 1-4 y A-C)*

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

- La calibración del juego de columnas de GPC se realiza con 21 patrones de poliestireno con una distribución de pesos moleculares estrecha, con pesos moleculares que varían de 580 a 8.400.000, dispuestos en 6 mezclas de  
65 combinación con al menos una decena de separación entre los pesos moleculares individuales. Los patrones se obtienen de Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido). Los patrones de poliestireno se preparan con 0,025 gramos en 50 mililitros de disolvente para los pesos moleculares iguales o mayores que 1.000.000 y 0,05 gramos en 50 mililitros de disolvente para los pesos moleculares menores de 1.000.000. Los patrones de poliestireno se disuelven a 80°C

## ES 2 337 395 T3

con agitación suave durante 30 minutos. Las mezclas de patrones estrechos se pasan primero con el fin de disminuir los componentes de mayor peso molecular para minimizar la degradación. Los pesos moleculares del pico clásico de poliestireno se convierten en pesos moleculares de polietileno usando la siguiente ecuación (como se describe en Williams and Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1.968)):  $M_{\text{polietileno}} = 0,431(M_{\text{poliestireno}})$ .

Se llevan a cabo cálculos de peso molecular equivalente de polietileno usando software Viscotek TriSEC Versión 3.0.

### *Deformación permanente por compresión*

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

### *Densidad*

Las muestras para la medida de la densidad se preparan según la norma ASTM D 1928. Las medidas se hacen en una hora de prensado de la muestra usando la norma ASTM D792, Procedimiento B.

### *Módulo de flexión/módulo secante/módulo de almacenamiento*

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

### *Propiedades ópticas*

Se moldean por compresión películas de 0,4 mm de grosor usando una prensa en caliente (Carver Model #4095-4PR1001R). Se colocan los gránulos entre láminas de politetrafluoroetileno, se calientan a 190°C y a 55 psi (380 kPa) durante 3 minutos, seguido por 1,3 MPa durante 3 minutos y a continuación 2,6 MPa durante 3 minutos. A continuación se enfría la película en la prensa con agua fría corriente a 1,3 MPa durante 1 minuto. Las películas moldeadas por compresión se usan para las medidas de las propiedades ópticas, el comportamiento en tensión, la recuperación y la relajación de la tensión.

La nitidez se mide usando un aparato Haze-gard de BYK Gardner como se especifica en la norma ASTM D 1746.

El brillo a 45° se mide usando un brillómetro Glossmeter Microgloss 45° de BYK Gardner como se especifica en la norma ASTM D-2457

La nitidez interna se mide usando un aparato Haze-gard de BYK Gardner basándose en el Procedimiento A de la norma ASTM D 1003. Se aplica aceite mineral a la superficie de la película para eliminar los arañazos superficiales.

### *Propiedades mecánicas - Tensión, histéresis y desgarro*

El comportamiento de tensión-deformación por tensión uniaxial se mide usando probetas para medidas de micro-tensión según la norma ASTM D 1708. Las muestras se alargaron con un instrumento Instron a  $500\% \text{min}^{-1}$  a 21°C. La resistencia a la tracción y la elongación de rotura se registran como la media de 5 muestras.

La histéresis al 100% y al 300% se determina cargando de forma cíclica con deformaciones de 100% y 300% usando probetas para medidas de microtensión según la norma ASTM D 1708 con un instrumento Instron™. La muestra se carga y se descarga a  $267\% \cdot \text{min}^{-1}$  durante 3 ciclos a 21°C. Los experimentos cíclicos a 300% y 80°C se realizan usando una cámara ambiental. En el experimento a 80°C se deja que la muestra se equilibre durante 45 minutos a la temperatura del ensayo antes de realizar el ensayo. En el experimento a 21°C con una deformación cíclica de 300% se registra la tensión de retracción con una deformación de 150% a partir del primer ciclo de descarga. El porcentaje de recuperación para todos los experimentos se calcula a partir del primer ciclo de descarga usando la deformación a la que la carga vuelve a la línea de base. El porcentaje de recuperación se define como:

$$\% \text{Recuperación} = \frac{\varepsilon_f - \varepsilon_s}{\varepsilon_f} \times 100$$

donde  $\varepsilon_f$  es la deformación sufrida por para la carga cíclica y  $\varepsilon_s$  es la deformación a la que la carga vuelve a la línea de base durante el primer ciclo de descarga.

## ES 2 337 395 T3

La relajación de la tensión se mide para el 50 por ciento de deformación y a 37°C durante 12 horas usando un instrumento Instron™ equipado con una cámara ambiental. La geometría del calibrador es de 76 mm x 25 mm x 0,4 mm. Después de equilibrar a 37°C durante 45 minutos en la cámara ambiental, la muestra se alarga hasta el 50% de deformación a 333%·min<sup>-1</sup>. La tensión se registró en función del tiempo durante 12 horas. El porcentaje de relajación de la tensión después de 12 horas se calculó usando la fórmula:

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

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

Los experimentos de desgarro por tensión en probeta entallada se realizan con muestras que tienen una densidad de 0,88 g/cc o menos usando un instrumento Instron™. La geometría consiste en una sección del calibrador de 76 mm x 13 mm x 0,4 mm con una entalladura de 2 mm cortada en la muestra a la mitad de la longitud de la probeta. La muestra se alarga a 508 mm·min<sup>-1</sup> a 21°C hasta que se rompe. La energía de desgarro se calcula como el área bajo la curva de tensión-elongación hasta la deformación para la carga máxima. Se registra la media de al menos 3 muestras.

### *TMA*

El análisis termomecánico (penetración-temperatura) se realiza con discos moldeados por compresión de 30 mm de diámetro x 3,3 mm de grosor, conformados a 180°C y con una presión de moldeo 10 MPa durante 5 minutos y a continuación enfriado 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 la muestra con una fuerza de 1N. La temperatura se aumenta a 5°C/min durante 25°C. La distancia de penetración de la sonda se mide como función de la temperatura. El experimento acaba cuando la sonda ha penetrado 1 mm en la muestra.

### *DMA*

El análisis mecánico dinámico (DMA) se realiza con discos moldeados por compresión conformados en una prensa en caliente a 180°C a una presión de 10 MPa durante 5 minutos y a continuación enfriada con agua a una presión de 90°C/min. El ensayo se realiza usando un reómetro con control de la deformación ARES (TA instruments) equipado con ranuras duales en resalte para el ensayo de torsión.

Se prensa una placa de 1,5 mm y se corta en una barra de dimensiones 32 x 12 mm. La muestra se sujeta con abrazaderas en ambos extremos entre las ranuras separadas por 10 mm (separación entre sujeciones,  $\Delta L$ ) y se someten a sucesivas etapas de temperatura de -100°C a 200°C (5°C por etapa). A cada temperatura se mide el módulo de torsión  $G'$  con una frecuencia angular de 10 rad/s, manteniéndose la amplitud de la deformación entre 0,1 por ciento y 4 por ciento para asegurar que el par es suficiente y que la medida permanece en régimen lineal.

Se mantiene una fuerza estática inicial de 10 g (modo auto-tensión) para evitar holgura en la muestra cuando se produce la expansión térmica. Como consecuencia, la separación entre las sujeciones  $\Delta L$  aumenta con la temperatura, particularmente por encima del punto de fusión o de ablandamiento de la muestra de polímero. El ensayo finaliza cuando se alcanza la temperatura máxima o cuando la distancia entre las ranuras alcanza 65 mm.

### *Índice de fluidez*

El índice de fluidez, o  $I_2$ , se mide según la norma ASTM D 1238, condiciones 190°C/2,16 kg. El índice de fluidez, o  $I_{10}$ , también se mide según la norma ASTM D 1238, condiciones 190°C/10 kg.

### *ATREF*

El análisis por fraccionamiento por elución con aumento de temperatura analítico (ATREF) se realiza según el procedimiento descrito en la patente estadounidense N° 4.798.081 y en Wilde, L.; Ryle, T. R.; Knobeloch, D. C.; Peat, LR; Determination of Branching Distributions in Polyethylene and Ethylene Copolymers, J. Polym. Sci., 20, 441-455 (1982). La composición que va a ser analizada se disuelve en triclorobenceno y se deja que cristalice en una columna que contiene un soporte inerte (granalla de acero inoxidable) reduciendo lentamente la temperatura hasta 20°C a una velocidad de enfriamiento de 0,1°C/min. La columna está equipada con un detector de infrarrojos. A continuación se genera una curva del cromatograma de ATREF eluyendo la muestra de polímero cristalizado de la columna aumentando lentamente la temperatura del disolvente de elución (triclorobenceno) de 20 a 120°C con una velocidad de 1,5°C/min.

## ES 2 337 395 T3

### *Análisis por RMN de $^{13}\text{C}$*

Las muestras se preparan añadiendo aproximadamente 3 g de una mezcla 50/50 de tetracloroetano- $\text{d}_2$ /ortodichlorobenceno a una muestra de 0,4 g en un tubo de RMN de 10 mm. Las muestras se disuelven y se homogenizan calentando el tubo y su contenido hasta 150°C. Se recogen los datos usando un espectrómetro JEOL Eclipse<sup>TM</sup> 400 MHz o un espectrómetro Varian Unity Plus<sup>TM</sup> 400 MHz, correspondiente a una frecuencia de resonancia de  $^{13}\text{C}$  de 100,5 MHz. Los datos se generan usando 4000 medidas por fichero de datos con un retraso de repetición pulsado de 6 segundos. Para obtener la mínima relación señal-ruido para el análisis cuantitativo se juntan varios ficheros de datos. La anchura espectral es 25.000 Hz con un tamaño mínimo de fichero de 32K datos. Las muestras se analizan a 130°C con una sonda de banda ancha de 10 mm. La incorporación del comonomero se determina usando el procedimiento de las triadas de Randall (Randall, J. C.; *JMS-Rev. Macromol Chem. Phys.*, C29, 201-317 (1989)).

### *Fraccionamiento de polímero por TREF*

El fraccionamiento por TREF a gran escala se realiza disolviendo 15-20 g de polímero en 2 litros de 1,2,4-triclorobenceno (TCB) agitando durante 4 horas a 160°C. La solución de polímero se hace pasar por una columna de acero de tres pulgadas por cuatro pies (7,6 cm x 12 cm) con nitrógeno a p 15 psig (100 kPa) rellena con una mezcla 60:40 (v:v) de microesferas de vidrio de calidad técnica de malla 30-40 (600-425  $\mu\text{m}$ ) (disponibles de Potters Industries, HC 30 Box 20, Brownwood, TX. 76801) y granalla de trozos de alambre de acero inoxidable de 0,028" (0,7 mm) de diámetro (disponibles de Pellets, Inc. 63 Industrial Drive, North Tonawanda, NY, 14120). La columna se sumerge en una camisa de aceite térmicamente controlada ajustada inicialmente a 160°C. En primer lugar se enfría la columna súbitamente a 125°C, a continuación se enfría a 20°C a 0,04°C por minuto y se mantiene durante una hora. Se introduce TCB fresco a aproximadamente 65 ml/min mientras que se aumenta la temperatura a 0,167°C por minuto.

Se recogen porciones de aproximadamente 2.000 ml de eluyente de la columna de TREF en un colector de fracciones calefactado con 16 emplazamientos. El polímero se concentra en cada fracción usando un evaporador rotatorio hasta que quedan aproximadamente 30 a 100 ml de la disolución de polímero. Se dejan reposar las disoluciones concentradas durante la noche antes de añadir un exceso de metanol, filtrar y lavar (aproximadamente 300-500 ml de metanol, incluyendo el lavado final). La etapa de filtración se realiza en una unidad de filtrado de 3 posiciones asistida con vacío, usando papel de filtro revestido con politetrafluoroetileno de 5,0  $\mu\text{m}$  (disponible en Osmonics Inc., Cat# Z50WP04750). Las fracciones filtradas se secan durante la noche en un horno de vacío a 60°C y se pesan en una balanza analítica antes del ensayo adicional.

### *Resistencia en estado fundido*

La resistencia en estado fundido (MS) se mide usando un reómetro capilar ajustado con 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, se pasa el pistón a una velocidad de 1 pulg/min (54 cm/min). La temperatura de ensayo normalizada es de 190°C. La muestra se estira uniaxialmente hasta un conjunto de pinzas de aceleración situadas 100 mm debajo de la boquilla con una aceleración de 2,4 mm/sec<sup>2</sup>. La resistencia de tracción requerida se graba como una función de la velocidad de enrollado de los rodillos de arrastre. La máxima resistencia de tracción alcanzada durante la prueba se define como la resistencia de masa fundida. En el caso de masa fundida de polímero que presenta resonancia de atracción, la resistencia a la tracción antes del comienzo de la resonancia de atracción se tomó como resistencia en estado fundido. La resistencia en estado fundido se mide en centiNewtons ("cN").

### *Catalizadores*

La expresión "durante la noche", si se usa, se refiere a un tiempo de aproximadamente 16 a 18 horas, la expresión "temperatura ambiente" se refiere a una temperatura de 20-25°C y la expresión "mezcla de alcanos" se refiere a una mezcla obtenida comercialmente de hidrocarburos alifáticos  $\text{C}_{6-9}$  con la marca registrada Isopar E<sup>®</sup>, de ExxonMobil Chemical Company. En el caso en el que un compuesto en la presente memoria no concuerde con su representación estructural, la representación estructural debe prevalecer. La síntesis de todos los complejos metálicos y la preparación de todos los experimentos de selección se llevan a cabo en una atmósfera de nitrógeno seco usando técnicas de caja seca. Todos los disolventes usados son de grado HPLC y se secan antes de usar.

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

La preparación del catalizador (B1) se realiza como se indica a continuación.

#### *a) Preparación de la (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 torna rápidamente amarillo brillante. Después de agitar a temperatura ambiente durante 3 horas, se eliminan los volátiles a vacío para obtener un sólido cristalino amarillo brillante (rendimiento de 87 por ciento).

## ES 2 337 395 T3

### b) Preparación del dibencil-1,2-bis-(3,5-di-t-butilfenil)(1-(N-(1-metiletil)imino)metil)(2-oxoil)zirconio

Una disolución de (1-metiletil)(2-hidroxi-3,5-di(t-butil)fenil)imina (605 mg, 2,2 mmol) en 5 ml de tolueno se añade a una disolución de  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$  (500 mg, 1,1 mmol) en 50 ml de tolueno. La disolución amarillo oscuro resultante se agita durante 30 minutos. Se elimina el disolvente a presión reducida para obtener el producto deseado como un sólido marrón rojizo.

La preparación del catalizador (B2) se realiza como se indica a continuación.

### a) Preparación de la (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 a continuación se enfría a  $-25^\circ\text{C}$  durante 12 horas. 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 de 11,17 g de un sólido amarillo. El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  es consistente con el producto deseado como una mezcla de isómeros.

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

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 se añade a una disolución de  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$  (5,28 g, 11,6 mmol) en 600 ml de tolueno. La disolución amarillo oscuro resultante se agita durante 1 hora a  $25^\circ\text{C}$ . La disolución se diluye adicionalmente con 680 ml de tolueno para dar una disolución que tiene una concentración de 0,00783M.

Cocatalizador 1 Una mezcla de sales de metildi(alquil  $\text{C}_{14-18}$ )amonio del tetrakis(pentafluorofenil)borato (en la parte siguiente de esta memoria denominado borato de armeenio), preparada por reacción de una trialkilamina de cadena larga (Armeen<sup>TM</sup> M2HT, disponible en Akzo-Nobel, Inc.), HCl y  $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ , esencialmente como se describe en la patente estadounidense N° 5.919.9883, Ej. 2.

Cocatalizador 2 Sal mixta de alquil  $\text{C}_{14-18}$  dimetilamonio de bis(tris(pentafluorofenil)-alumano)-2-undecilimida-zolida, preparada de acuerdo con la patente estadounidense n° 6.395.671, Ej. 16.

Agentes de transferencia. Los agentes de transferencia empleados incluyen dietilzinc (DEZ, SA1), di(i-butil)zinc (SA2), di(n-hexil)zinc (SA3), trietilaluminio (TEA, SA4), trioctilaluminio (SA5), trietilgalio (SA6), i-butilaluminio bis(dimetil(t-butil)siloxano) (SA7), i-butilaluminio bis(di(trimetilsilil)amida) (SA8), n-octilaluminio di(piridin-2-metóxido) (SA9), bis(n-octadecil)i-butilaluminio (SA10), i-butilaluminio bis(di(n-pentil)amida) (SA11), n-octilaluminio bis(2,6-di-t-butilfenóxido) (SA12), n-octilaluminio di(etil(1-naftil)amida) (SA13), etilaluminio bis(t-butildimetilsilóxi-do) (SA14), etilaluminio di(bis(trimetilsilil)amida) (SA15), etilaluminio bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanoamida) (SA16), n-octilaluminio bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanoamida) (SA17), n-octilaluminio bis(dimetil(t-butil)si-lóxido) (SA18), etilzinc (2,6-difenilfenóxido) (SA19) y etilzinc (t-butóxido) (SA20).

### Ejemplos 1-4, Comparativos A-C

#### Condiciones generales de la polimerización en paralelo de alto rendimiento

La polimerización se realiza usando un reactor de polimerización paralelo (PPR) de alto rendimiento disponible en Symyx Technologies, Inc. y operado esencialmente según las patentes estadounidenses números 6.248.540, 6.030.917, 6.362.309, 6.306.658 y 6.316.663. Las copolimerizaciones de etileno se realizan a  $130^\circ\text{C}$  y 200 psi (1,4 MPa) con etileno siempre que sea necesario usando 1,2 equivalentes del cocatalizador 1 con respecto al catalizador total usado (1,1 equivalentes cuando hay MMAO presente). Se realizan una serie de polimerizaciones en un reactor paralelo de presión (PPR) que contiene 48 celdas de reactor individuales en una red de 6 x 8 que están provistas de un tubo de vidrio previamente pesado. El volumen de trabajo de cada celda de reactor es de 6.000  $\mu\text{l}$ . En cada celda se controla la presión y temperatura con agitación proporcionada por paletas agitadoras individuales. El gas del monómero y el gas de parada se bombean directamente en la unidad de PPR y están controlados por válvulas automáticas. Los reactivos líquidos se añaden de forma robótica a cada reactor mediante jeringas y el disolvente del depósito es mezcla de alcanos. El orden de la adición es: disolvente de mezcla de alcanos (4 ml), etileno, comonómero de 1-octeno (1 ml), cocatalizador 1 o cocatalizador de una mezcla de 1/MMAO, agente de transferencia 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 mezclan previamente en un frasco pequeño inmediatamente antes de la adición en el reactor. Cuando se omite un reactivo en un experimento, por lo demás se mantiene el orden de adición anterior. Las polimerizaciones se realizan durante aproximadamente 1-2 minutos, hasta que se alcanza el consumo de etileno predeterminado. Después de detener la reacción con CO, los reactores se enfrían y se descargan en los tubos de vidrio. Los tubos se transfieren a la unidad de centrifugación/secado a vacío y se secan durante 12 horas a  $60^\circ\text{C}$ . Los tubos que contienen el polímero seco se pesan y la diferencia entre este peso y el peso de la tara da el rendimiento neto de polímero. Los resultados se recogen en la tabla 1. En la tabla 1 y en cualquier otra parte de la presente solicitud, los compuestos comparativos se indican con un asterisco (\*).



## ES 2 337 395 T3

Los ejemplos 1-4 demuestran la síntesis de copolímeros de bloques lineales mediante la presente invención como evidencia la formación de una distribución de pesos moleculares (MWD) muy estrecha, cuando DEZ está presente un copolímero esencialmente monomodal y en ausencia de DEZ se obtiene un producto con una distribución de pesos moleculares amplia, bimodal (una mezcla de polímeros producidos separadamente). 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 de la invención se pueden distinguir por su ramificación o su densidad.

TABLA 1

	Cat.	Cat			Agente de				Número
	(A1)	(B1)	Cocat	MMAO	transferencia	Rendimiento			de
Ej.	( $\mu\text{mol}$ )	( $\mu\text{mol}$ )	( $\mu\text{mol}$ )	( $\mu\text{mol}$ )	( $\mu\text{mol}$ )	(g)	$M_n$	$M_w/M_n$	hexilos <sup>1</sup>
A*	0,06	-	0,066	0,3	-	0,1363	300502	3,32	-
B*	-	0,1	0,110	0,5	-	0,1581	36957	1,22	2,5
C*	0,06	0,1	0,176	0,8	-	0,2038	45526	5,30 <sup>2</sup>	5,5
1	0,06	0,1	0,192	-	DEZ (8,0)	0,1974	28715	1,19	4,8
2	0,06	0,1	0,192	-	DEZ (80,0)	0,1468	2161	1,12	14,4
3	0,06	0,1	0,192	-	TEA (8,0)	0,208	22675	1,71	4,6
4	0,06	0,1	0,192	-	TEA (80,0)	0,1879	3338	1,54	9,4

<sup>1</sup> Contenido de C<sub>6</sub> o cadenas superiores por 1000 átomos de carbono

<sup>2</sup> Distribución de pesos moleculares bimodal

Se puede ver que los polímeros producidos según la invención tienen una polidispersidad ( $M_w/M_n$ ) relativamente estrecha y un contenido de copolímero de bloques mayor (trímero, tetrámero o superior) que los polímeros preparados en ausencia del agente de transferencia.

Los datos de caracterización adicionales para los polímeros de la tabla 1 se determinan con referencia a las figuras. Más específicamente, los resultados de DSC y ATREF muestran lo siguiente:

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

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

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

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

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

## ES 2 337 395 T3

La curva de DSC para el ejemplo B presenta un punto de fusión ( $T_m$ ) de 129,8°C con un calor de fusión de 237,0 J/g. La curva de CRYSTAF correspondiente muestra el pico mayor a 82,4°C con un área de pico de 83,7 por ciento. Ambos valores son consistentes con una resina que tiene elevada densidad. La diferencia entre la  $T_m$  por DSC y la Tcrystaf es 47,4°C.

La curva de DSC para el ejemplo comparativo C presenta un pico con punto de fusión ( $T_m$ ) de 125,3°C con un calor de fusión de 143,0 J/g. La curva de CRYSTAF correspondiente muestra el pico mayor a 81,8°C con un área de pico de 34,7 por ciento así como un pico cristalino inferior a 52,4°C. La separación entre los dos picos es consistente con la presencia de un polímero de elevada cristalinidad y uno de baja cristalinidad. La diferencia entre la  $T_m$  por DSC y la Tcrystaf es 43,5°C.

### Ejemplos 5-19, Comparativos D-F

#### *Polimerización en disolución continua, catalizadores A1/B2 + DEZ*

Las polimerizaciones en disolución continua se realizan en un reactor autoclave controlado por ordenador y equipado con un agitador interno. El disolvente de mezcla de alcanos purificado (Isopar<sup>TM</sup> E disponible en ExxonMobil Chemical Company), el etileno con un caudal de 2,70 lbs/hora (1,22 kg/hora), el 1-octeno y el hidrógeno (si se usa) se suministran en un reactor de 3,8 l equipado con una camisa térmica para el control de la temperatura y de un termopar interno. La alimentación de disolvente al reactor se mide mediante un controlador de flujo másico. Una bomba con diafragma de velocidad variable controla el caudal y la presión del disolvente hacia el 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 del cocatalizador 1 y para el agitador del reactor. Estos caudales se miden con 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 (si se usa) y se alimenta en el reactor. Se usa un controlador de flujo másico para suministrar hidrógeno al reactor a medida que sea necesario. La temperatura del disolvente/disolución del monómero se controla mediante el uso de un intercambiador de calor antes de que entre en el reactor. Esta corriente entra en el fondo del reactor. Las disoluciones del componente catalizador 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 es puesto en marcha lleno de líquido a 500 psig (3,45 MPa) con agitación fuerte. El producto se elimina a través de las tuberías de salida por la parte superior del reactor. Todas las líneas de salida del reactor tienen trazadores de vapor y están aisladas. La polimerización se detiene por la adición de una pequeña cantidad de agua en la tubería de salida junto con cualquier estabilizador u otros aditivos y pasando la mezcla a través de un mezclador estático. La corriente de producto se calienta entonces pasándola a través de un intercambiador de calor antes de la desgasificación. El producto polimérico se recupera por extrusión usando una extrusora con desgasificación y un granulador enfriado por agua. Los detalles y resultados del procedimiento se encuentran en la tabla 2. Las propiedades elegidas del polímero se proporcionan en la tabla 3.

(Tabla pasa a página siguiente)

Tabla 2: Detalles de procedimiento para la preparación de ejemplos de polímeros

Ej.	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> kg/h	Disolv. kg/h	H <sub>2</sub> scm <sup>1</sup>	T <sup>o</sup> C	Cat A1 <sup>2</sup> ppm	Caudal del Cat A1 kg/h	Cat B2 <sup>3</sup> ppm	Caudal de B2 kg/h	Conc DEZ %	Caudal de DEZ kg/h	Conc. Cat ppm	Cocat. kg/h	[C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ]/ [DEZ] <sup>4</sup>	Tasa de polim. <sup>5</sup> kg/h	Conv % <sup>6</sup>	% de sólidos	Ef. <sup>7</sup>
D*	1,63	12,7	29,90	2,82 (120)	142,2	0,14	"	--	0,19	0,32	820	0,17	536	1,81	6,25	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	"	"	"	2,82 (120)	71,1	0,16	"	0,17	0,80	0,15	1743	0,10	1,72 (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	0,515 (1,69)	89,64	11,2	161,9
14	"	"	"	2,82 (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	130	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 es un ejemplo de la invención.  
<sup>1</sup> cm<sup>3</sup> normales/min  
<sup>2</sup> Dimetil-[N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido](2-isopropilfenil)(α-naftalen-2-dil(6-piridin-2-dil(metano))hafnio  
<sup>3</sup> Dibencil-bis-(1-(2-metilciclohexil)etil)(2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil)imino)zirconio  
<sup>4</sup> relación molar en el reactor  
<sup>5</sup> tasa de producción de polímero  
<sup>6</sup> porcentaje de conversión de etileno en el reactor  
<sup>7</sup> eficacia, kg de polímero/g M, donde g M = g Hf + g Zr

Tabla 3: Propiedades de los ejemplos de polímeros

Ej.	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	l <sub>2</sub>	l <sub>10</sub>	l <sub>10</sub> /l <sub>2</sub>	M <sub>w</sub> (g/mol)	M <sub>n</sub> (g/mol)	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	Calor de fusión (J/g)	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>0</sub> (°C)	T <sub>CRYSTAF</sub> (°C)	T <sub>m</sub> -T <sub>CRYSTAF</sub> (°C)	Área de pico de CRYSTAF (%)
D*	0,8627	1,5	10,0	6,5	110,000	55,800	2,0	32	37	45	30	7	99
E*	0,9378	448 (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	2,82 (120)	101	48	72	60
6	0,8785	1,1	7,5	6,5	109600	53300	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	6,8	124	106	80	43	13
9	0,8836	1,1	9,7	9,1	129600	28700	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	2,82 (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

## ES 2 337 395 T3

Los polímeros resultantes se analizan por DSC y por ATREF como en los ejemplos anteriores. Los resultados son los siguientes:

5 La curva de DSC para el polímero del ejemplo 5 presenta un pico con punto de fusión de 119,6°C (T<sub>m</sub>) con un calor de fusión de 60,0 J/g. La curva de CRYSTAF correspondiente muestra el pico mayor a 47,6°C con un área de pico de 59,5 por ciento. La delta entre la T<sub>m</sub> por DSC y la T<sub>crystaf</sub> es 72,0°C.

10 La curva de DSC para el polímero del ejemplo 6 presenta un pico con punto de fusión de 115,2°C (T<sub>m</sub>) con un calor de fusión de 60,4 J/g. La curva de CRYSTAF correspondiente muestra el pico mayor a 44,2°C con un área de pico de 62,7 por ciento. La delta entre la T<sub>m</sub> por DSC y la T<sub>crystaf</sub> es 71,0°C.

15 La curva de DSC para el polímero del ejemplo 7 presenta un pico con punto de fusión de 121,3°C (T<sub>m</sub>) con un calor de fusión de 69,1 J/g. La curva de CRYSTAF correspondiente muestra el pico mayor a 49,2°C con un área de pico de 29,4 por ciento. La delta entre la T<sub>m</sub> por DSC y la T<sub>crystaf</sub> es 72,1°C.

La curva de DSC para el polímero del ejemplo 8 presenta un pico con punto de fusión de 123,5°C (T<sub>m</sub>) con un calor de fusión de 67,9 J/g. La curva de CRYSTAF correspondiente muestra el pico mayor a 80,1°C con un área de pico de 12,7 por ciento. La delta entre la T<sub>m</sub> por DSC y la T<sub>crystaf</sub> es 43,4°C.

20 La curva de DSC para el polímero del ejemplo 9 presenta un pico con punto de fusión de 124,6°C (T<sub>m</sub>) con un calor de fusión de 73,5 J/g. La curva de CRYSTAF correspondiente muestra el pico mayor a 80,8°C con un área de pico de 16,0 por ciento. La delta entre la T<sub>m</sub> por DSC y la T<sub>crystaf</sub> es 43,8°C.

25 La curva de DSC para el polímero del ejemplo 10 presenta un pico con punto de fusión de 115,6°C (T<sub>m</sub>) con un calor de fusión de 60,7 J/g. La curva de CRYSTAF correspondiente muestra el pico mayor a 40,9°C con un área de pico de 52,4 por ciento. La delta entre la T<sub>m</sub> por DSC y la T<sub>crystaf</sub> es 74,7°C.

30 La curva de DSC para el polímero del ejemplo 11 presenta un pico con punto de fusión de 113,6°C (T<sub>m</sub>) con un calor de fusión de 70,4 J/g. La curva de CRYSTAF correspondiente muestra el pico mayor a 39,6°C con un área de pico de 25,2 por ciento. La delta entre la T<sub>m</sub> por DSC y la T<sub>crystaf</sub> es 74,1°C.

35 La curva de DSC para el polímero del ejemplo 12 presenta un punto de fusión (T<sub>m</sub>) de 113,2°C con un calor de fusión de 48,9 J/g. La curva de CRYSTAF correspondiente no muestra ningún pico igual o por encima de 30°C. (Por lo tanto, para los objetivos del cálculo posterior, la T<sub>crystaf</sub> se supone 30°C). La delta entre la T<sub>m</sub> por DSC y la T<sub>crystaf</sub> es 83,2°C.

La curva de DSC para el polímero del ejemplo 13 presenta un pico con punto de fusión de 114,4°C (T<sub>m</sub>) con un calor de fusión de 49,4 J/g. La curva de CRYSTAF correspondiente muestra el pico mayor a 33,8°C con un área de pico de 7,7 por ciento. La delta entre la T<sub>m</sub> por DSC y la T<sub>crystaf</sub> es 84,4°C.

40 La curva de DSC para el polímero del ejemplo 14 presenta un pico con punto de fusión de 120,8°C (T<sub>m</sub>) con un calor de fusión de 127,9 J/g. La curva de CRYSTAF correspondiente muestra el pico mayor a 72,9°C con un área de pico de 92,2 por ciento. La delta entre la T<sub>m</sub> por DSC y la T<sub>crystaf</sub> es 47,9°C.

45 La curva de DSC para el polímero del ejemplo 15 presenta un pico con punto de fusión de 114,3°C (T<sub>m</sub>) con un calor de fusión de 36,2 J/g. La curva de CRYSTAF correspondiente muestra el pico mayor a 32,3°C con un área de pico de 9,8 por ciento. La delta entre la T<sub>m</sub> por DSC y la T<sub>crystaf</sub> es 82,0°C.

50 La curva de DSC para el polímero del ejemplo 16 presenta un pico con punto de fusión de 116,6°C (T<sub>m</sub>) con un calor de fusión de 44,9 J/g. La curva de CRYSTAF correspondiente muestra el pico mayor a 48,0°C con un área de pico de 65,0 por ciento. La delta entre la T<sub>m</sub> por DSC y la T<sub>crystaf</sub> es 68,6°C.

55 La curva de DSC para el polímero del ejemplo 17 presenta un pico con punto de fusión de 116,0°C (T<sub>m</sub>) con un calor de fusión de 47,0 J/g. La curva de CRYSTAF correspondiente muestra el pico mayor a 43,1°C con un área de pico de 56,8 por ciento. La delta entre la T<sub>m</sub> por DSC y la T<sub>crystaf</sub> es 72,9°C.

La curva de DSC para el polímero del ejemplo 18 presenta un pico con punto de fusión de 120,5°C (T<sub>m</sub>) con un calor de fusión de 141,8 J/g. La curva de CRYSTAF correspondiente muestra el pico mayor a 70,0°C con un área de pico de 94,0 por ciento. La delta entre la T<sub>m</sub> por DSC y la T<sub>crystaf</sub> es 50,5°C.

60 La curva de DSC para el polímero del ejemplo 19 presenta un pico con un punto de fusión de 124,8°C (T<sub>m</sub>) con un calor de fusión de 174,8 J/g. La curva de CRYSTAF correspondiente muestra el pico mayor a 79,9°C con un área de pico de 87,9 por ciento. La delta entre la T<sub>m</sub> por DSC y la T<sub>crystaf</sub> es 45,0°C.

65 La curva de DSC para el polímero del ejemplo comparativo D presenta un pico con un punto de fusión (T<sub>m</sub>) de 37,3°C con un calor de fusión de 31,6 J/g. La curva de CRYSTAF correspondiente no muestra ningún pico igual y por encima de 30°C. Ambos valores son consistentes con una resina que tiene baja densidad. La delta entre la T<sub>m</sub> por DSC y la T<sub>crystaf</sub> es 7,3°C.

## ES 2 337 395 T3

La curva de DSC para el polímero del ejemplo comparativo E presenta un pico con un punto de fusión de 124,0°C (Tm) con un calor de fusión de 179,3 J/g. La curva de CRYSTAF correspondiente muestra el pico mayor a 79,3°C con un área de pico de 94,6 por ciento. Ambos valores son consistentes con una resina que es de alta densidad. La delta entre la Tm por DSC y la Tcrystaf es 44,6°C.

La curva de DSC para el polímero del ejemplo comparativo F presenta un pico con punto de fusión de 124,8°C (Tm) con un calor de fusión de 90,4 J/g. La curva de CRYSTAF correspondiente muestra el pico mayor 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 elevada cristalinidad y uno de baja cristalinidad. La delta entre la Tm por DSC y la Tcrystaf es 47,2°C.

### Análisis de las propiedades físicas

En las muestras de polímero se evalúan propiedades físicas tales como las propiedades de resistencia a alta temperatura, como se pone de manifiesto por el ensayo de temperatura por TMA, resistencia a la adherencia en gránulos, recuperación a alta temperatura, deformación permanente por compresión a alta temperatura y relación del módulo de almacenamiento, G'(25°C)/G'(100°C). En estos ensayos se incluyen varios polímeros disponibles comercialmente: el ejemplo comparativo G\* es un copolímero de etileno/1-octeno esencialmente lineal (AFFINITY®, disponible en The Dow Chemical Company), el ejemplo comparativo H\* es un copolímero de etileno/1-octeno esencialmente lineal elastomérico (AFFINITY®EG8100, disponible en The Dow Chemical Company), el ejemplo comparativo I es un copolímero de etileno/1-octeno esencialmente lineal (AFFINITY®PL1840, disponible en The Dow Chemical Company), el ejemplo comparativo J es un copolímero tribloques de estireno/butadieno/estireno hidrogenado (KRATON™ G1652, disponible en KRATON Polymers), el ejemplo comparativo K es un vulcanizado termoplástico (TPV, una mezcla de poliolefinas que contiene un elastómero reticulado dispersado en ella). Los resultados se recogen en la tabla 4.

TABLA 4

*Propiedades mecánicas a alta temperatura*

Ej.	TMA- penetración de 1mm (°C)	Resistencia a la adherencia en gránulos lb/ft <sup>2</sup> (kPa)	G'(25°C)/ G'(100°C)	Recuperación con deformación de 300% (80°C) (porcentaje)	Deformación permanente por compresión (70°C) (porcentaje)
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	-	6,8
12	88	-	8	-	79
13	95	-	6	84	71
14	125	-	7	-	-
15	96	-	5	-	58
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*	16 (152)	-	3	-	40

## ES 2 337 395 T3

En la tabla 4, el ejemplo comparativo F (que es una mezcla física de los dos polímeros que se obtienen de polimerizaciones simultáneas usando los catalizadores A1 y B1) tiene una temperatura para una penetración de 1 mm de aproximadamente 70°C, mientras que los ejemplos 5-9 tienen una temperatura para una penetración de 1 mm de 100°C o mayor. Además, todos los ejemplos 10-19 tienen una temperatura para una penetración de 1 mm mayor que 85°C, teniendo la mayoría una temperatura TMA-1 mm mayor que 90°C o incluso mayor que 100°C. Esto demuestra que los nuevos polímeros tienen mejor estabilidad dimensional a altas temperaturas en comparación con la mezcla física. El ejemplo comparativo J (un SEBS comercial) tiene una temperatura TMA-1 mm buena de aproximadamente 107°C, pero presenta una deformación permanente por compresión muy pobre (alta temperatura, 70°C) de aproximadamente 100 por ciento y también falla en la recuperación (la muestra se rompió) durante la recuperación de una deformación de 300 por ciento a alta temperatura (80°C). Por lo tanto, los ejemplos de polímeros presentan una combinación de propiedades singular que no se puede obtener incluso con algunos elastómeros termoplásticos de altas prestaciones disponibles comercialmente.

De forma similar, la tabla 4 muestra una relación de módulo de almacenamiento,  $G'(25^{\circ}\text{C})/G'(100^{\circ}\text{C})$ , para los polímeros de la invención, baja (buena), de 6 o menos, mientras que una mezcla física (ejemplo comparativo F) presenta una relación de módulo de almacenamiento de 0 y el copolímero al azar de etileno/octeno (ejemplo comparativo G) de densidad similar presenta 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 próxima a 1 como sea posible. Dichos polímeros se verán relativamente poco afectados por la temperatura y los artículos fabricados con dichos polímeros pueden emplearse de forma útil en un amplio intervalo de temperaturas. Esta característica de relación de módulo de almacenamiento bajo e independencia de la temperatura es particularmente útil en aplicaciones de elastómeros tales como formulaciones de adhesivos sensibles a la presión.

Los datos de la tabla 4 también demuestran que los polímeros de la invención presentan una resistencia a la adherencia en gránulos mejorada. En particular, el Ejemplo 5 tiene una resistencia a la adherencia en gránulos de 0 MPa, lo que significa que presenta fluidez libre en las condiciones ensayadas, en comparación con los ejemplos comparativos F y G que presentan una adherencia considerable. La resistencia a la adherencia es importante, ya que el transporte a granel de polímeros que tienen una resistencia a la adherencia grande puede dar lugar a productos que se aglutinan o se pegan durante el almacenamiento o el transporte lo que produce propiedades de manipulación pobres.

La deformación permanente por compresión a alta temperatura (70°C) para los polímeros de la invención es generalmente buena, lo que significa que generalmente es menor que aproximadamente 80 por ciento, preferiblemente menos que aproximadamente 70 por ciento y especialmente menos que aproximadamente 60 por ciento. Por el contrario, los ejemplos comparativos F, G, H y J tienen todos una deformación permanente por compresión a 70°C de 100 por ciento (el valor máximo posible, que indica no recuperación). Una deformación permanente por compresión a alta temperatura buena (valores numéricos bajos) es necesaria especialmente para aplicaciones tales como juntas, perfiles de ventana, juntas tóricas y similares.

(Tabla pasa a página siguiente)

Tabla 5: Propiedades mecánicas a temperatura ambiente

	Módulo de flexión (MPa)	Módulo de tracción (MPa)	Resistencia a la tracción (MPa) <sup>1</sup>	Elongación de rotura <sup>1</sup> (%)	Resistencia a la tracción (MPa)	Resistencia a la tracción (%)	Elongación de rotura (%)	Abrasión: Pérdida de volumen (mm <sup>3</sup> )	Resistencia al desgarro por tensión en probeta entallada (mN)	Recuperación de deformación del 100% a 21°C (porcentaje)	Recuperación de deformación del 300% a 21°C (porcentaje)	Tensión de retracción por deformación del 150% (kPa)	Deformación permanente por compresión a 21°C (porcentaje)	Relajación de la tensión con deformación del 50% <sup>2</sup>
E <sub>f</sub>	12	5	-	-	10	1074	-	-	-	91	83	760	-	-
D*	895	589	-	-	31	1029	-	-	-	-	-	-	-	-
E*	57	46	-	-	12	824	93	339	339	78	65	400	42	-
F*	30	24	14	951	16	1116	48	-	-	87	74	790	14	33
5	33	29	-	-	14	938	-	-	-	-	75	861	13	-
6	44	37	15	846	14	854	39	-	-	82	73	810	20	-
7	41	35	13	785	14	810	45	461	461	82	74	760	22	-
8	43	38	-	-	12	823	-	-	-	-	-	-	25	-
9	23	23	-	-	14	902	-	-	-	86	75	860	12	-
10	30	26	-	-	16	1090	-	976	976	89	66	510	14	30
11	20	17	12	961	13	931	-	1247	1247	91	75	700	17	-
12	16	14	-	-	13	814	-	691	691	91	-	-	21	-
13	212	160	-	-	29	857	-	-	-	-	-	-	-	-
14	18	14	12	1127	10	1573	-	2074	2074	89	83	770	14	-
15	23	20	-	-	12	968	-	-	-	88	83	1040	13	-
16	20	18	-	-	13	1252	-	1274	1274	13	83	920	4	-
17	323	239	-	-	30	808	-	-	-	-	-	-	-	-
18	706	483	-	-	36	871	-	-	-	-	-	-	-	-
19	15	15	-	-	17	1000	-	746	746	86	53	110	27	50
G*	16	15	-	-	15	829	-	569	569	87	60	380	23	-
H*	210	147	-	-	29	697	-	-	-	-	-	-	-	-
I*	-	-	-	-	32	609	-	-	-	93	96	1900	25	-
J*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-
K*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

<sup>1</sup>. ensayado a 51 cm/minuto<sup>2</sup>. medido a 38°C durante 12 horas



## ES 2 337 395 T3

La tabla 5 muestra los resultados para las propiedades mecánicas de los nuevos polímeros así como para varios polímeros comparativos a temperatura ambiente. Se puede observar que los polímeros de la invención presentan una resistencia a la abrasión muy buena cuando se ensayan según la norma ISO 4649, mostrando generalmente una pérdida de volumen de menos de aproximadamente 90 mm<sup>3</sup>, preferiblemente menos de aproximadamente 80 mm<sup>3</sup> y especialmente menos de aproximadamente 50 mm<sup>3</sup>. En este ensayo, los valores numéricos mayores indican una mayor pérdida de volumen y consecuentemente una resistencia a la abrasión menor.

La resistencia al desgarro, medida por la resistencia al desgarro por tensión en probeta entallada, de los polímeros de la invención es generalmente 1.000 mJ o superior, 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 generalmente presentan valores de resistencia al desgarro no superiores a 750 mJ.

La tabla 5 también muestra que los polímeros de la invención presentan una tensión de retracción con 150 por ciento de deformación mejor (demostrado por valores de tensión de retracción mayores) que algunas de las muestras comparativas. Los ejemplos comparativos F, G y H tienen un valor de tensión de retracción con 150 por ciento de deformación de 400 kPa o menos, mientras que los polímeros de la invención tienen valores de tensión de retracción con 150 por ciento de deformación de 500 kPa (Ej. 11) hasta tan alto como aproximadamente 1.100 kPa (Ej. 17). Los polímeros que presentan valores de tensión de retracción mayores que 150 serían muy útiles para aplicaciones elásticas, tales como fibras y telas elásticas, especialmente telas no tejidas. Otras aplicaciones incluyen aplicaciones en pañales, higiene y preñinas para la prendas de vestir médicas, tales como etiquetas y bandas elásticas.

La tabla 5 también muestra que la relajación del estrés (con 50 por ciento de deformación) también está mejorada (menor) en los polímeros de la invención en comparación con, por ejemplo, el ejemplo comparativo G. Una relajación del estrés menor significa que el polímero retiene mejor su fuerza en aplicaciones tales como pañales y otras prendas en las que se desea la retención de las propiedades elásticas a lo largo de periodos de tiempo largos a la temperatura corporal.

### Ensayos ópticos

TABLA 6

#### Propiedades ópticas de los polímeros

Ej.	Nitidez (porcentaje)	Claridad (porcentaje)	Brillo a 45° (porcentaje)
F*	84	22	49
G*	5	73	56
5	13	72	60
6	33	69	53
7	28	57	59
8	20	65	62
9	61	38	49
10	15	73	67
11	13	69	67
12	8	75	72
13	7	74	69
14	59	15	62
15	11	74	66
16	39	70	65
17	29	73	66
18	61	22	60
19	74	11	52
G*	5	73	56
H*	12	76	59
I*	20	75	59

## ES 2 337 395 T3

Las propiedades ópticas presentadas en la tabla 6 se basan en películas moldeadas por compresión que carecen esencialmente de orientación. Las propiedades ópticas de los polímeros pueden variar en amplios intervalos debido a la variación del tamaño del grano cristalino, lo que produce una variación en la cantidad de agente de transferencia de cadena empleada en la polimerización.

### Extracciones de copolímeros multibloques

Se realizaron estudios de extracción de los polímeros de los ejemplos 5, 7 y del ejemplo comparativo E. En los experimentos, la muestra de polímero se pesa en un cartucho de extracción de vidrio sinterizado y se ajusta en un extractor de tipo Kumagawa. El extractor con la muestra se purga con nitrógeno y un matraz de 500 ml de fondo redondo se carga con 350 ml de dietil éter. El matraz se conecta entonces al extractor. Se calienta el éter mientras que se agita. Se anota el tiempo en el que el éter comienza a condensar en el cartucho y se deja que la extracción prosiga en atmósfera de nitrógeno durante 24 horas. Después de este tiempo se detiene el calentamiento y se deja enfriar la disolución. El éter que queda en el extractor se devuelve al matraz. El éter en el matraz se evapora a vacío a temperatura ambiente y los sólidos resultantes se purgan con nitrógeno. Cualquier residuo se transfiere a una botella pesada mediante sucesivos lavados de hexano. A continuación se evaporan los lavados de hexano con otra purga de nitrógeno y el residuo se seca a vacío durante la noche a 40°C. El éter que queda en el reactor se purga con nitrógeno seco.

A continuación se conecta al extractor un segundo matraz de fondo redondo limpio con 350 ml de hexano. Se calienta a reflujo el hexano con agitación y se mantiene a reflujo durante 24 horas después de que se observa la primera condensación del hexano en el cartucho. Entonces se detiene el calentamiento y se deja que el matraz se enfríe. El hexano que queda en el extractor se devuelve al matraz. Se elimina el hexano por evaporación a vacío a temperatura ambiente y cualquier residuo que quede en el matraz se transfiere a una botella pesada usando sucesivos lavados de hexano. El hexano en el matraz se evapora con una purga de nitrógeno y el residuo se seca a vacío durante la noche a 40°C.

La muestra de polímero que queda en el cartucho después de las extracciones se transfiere del cartucho a una botella pesada y se seca a vacío durante la noche a 40°C. Los resultados se recogen en la tabla 7.

TABLA 7

Muestra	Peso (g)	Éter soluble (g)	Éter soluble (porcentaje)	Porcentaje en moles de restos $C_8^1$	Hexano soluble (g)	Hexano soluble (porcentaje)	Porcentaje en moles de restos $C_8^1$	Porcentaje en moles de restos $C_8^1$
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

<sup>1</sup>. Determinado por RMN de  $^{13}C$

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

#### Para los Ejemplos 19A-I

Las polimerizaciones en disolución continua se realizan en un reactor bien mezclado controlado por ordenador. Se combinan el disolvente de mezcla de alcanos (Isopar™ E disponible en Exxon Mobil. Inc.), etileno, 1-octeno e hidrógeno (si se usa) y se alimentan en un reactor de 122,74 litros. Las corrientes de alimentación al reactor se miden por controladores de flujo másico. La temperatura de la corriente de alimentación se controla mediante el uso de un intercambiador de calor enfriado con glicol antes de que entre en el reactor. Las disoluciones del componente catalítico se miden usando bombas y medidores de flujo másico.

## ES 2 337 395 T3

El reactor se opera lleno de líquido a una presión de aproximadamente 550 psig (3,8 MPa). Después de salir del reactor, se inyectan agua y aditivo en la disolución de polímero. El agua hidroliza el catalizador y detiene las reacciones de polimerización. La disolución salida del reactor se calienta entonces como preparación para la desgasificación en dos etapas. El disolvente y los monómeros sin reaccionar se retiran durante el proceso de desgasificación. El polímero fundido se bombea hasta un troquel para cortarlo en gránulos con enfriamiento por agua.

### *Para el Ejemplo 19J*

Las polimerizaciones en disolución continua se realizan en un reactor autoclave controlado por ordenador y equipado con un agitador interno. El disolvente de mezcla de alcanos purificado (Isopar<sup>TM</sup> E disponible en ExxonMobil Chemical Company), el etileno con un caudal de 2,70 lbs/hora (1,22 kg/hora), el 1-octeno y el hidrógeno (si se usa) se suministran en un reactor de 3,8 l equipado con una camisa térmica para el control de la temperatura y de un termopar interno. La alimentación de disolvente al reactor se mide mediante un controlador de flujo másico. Una bomba con diafragma de velocidad variable controla el caudal y la presión del disolvente hacia el 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 del cocatalizador y para el agitador del reactor. Estos caudales se miden con 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 (si se usa) y se alimenta en el reactor. Se usa un controlador de flujo másico para suministrar hidrógeno al reactor a medida que sea necesario. La temperatura del disolvente/disolución del monómero se controla mediante el uso de un intercambiador de calor antes de que entre en el reactor. Esta corriente entra en el fondo del reactor. Las disoluciones del componente catalizador 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 es puesto en marcha lleno de líquido a 500 psig (3,45 MPa) con agitación fuerte. El producto se elimina a través de las tuberías de salida por la parte superior del reactor. Todas las líneas de salida del reactor tienen trazadores de vapor y están aisladas. La polimerización se detiene por la adición de una pequeña cantidad de agua en la tubería de salida junto con cualquier estabilizador u otros aditivos y pasando la mezcla a través de un mezclador estático. La corriente de producto se calienta entonces pasándola a través de un intercambiador de calor antes de la desgasificación. El producto polimérico se recupera por extrusión usando una extrusora con desgasificación y un granulador enfriado por agua.

Los detalles y resultados del procedimiento se encuentran en la Tabla 8. Las propiedades elegidas del polímero se proporcionan en las Tablas 9A-C.

En la Tabla 9B, los ejemplos de la invención 19F y 19G presentan baja deformación permanente inmediata de aproximadamente 65-70% de deformación después de una elongación del 500%.

(Tabla pasa a página siguiente)

**Tabla 8 Condiciones de polimerización**

[illegible]

2. Dimetil-N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido(2-isopropilfenil)( $\alpha$ -naftalen-2-dil)(6-piridin-2-dil)metano))hafnio

3. Dimeil-bis-(1-(2-metilciclohexil)etil)(2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil)imino)zirconio

4. ppm en el producto final, calculado por balance de masas

5. tasa de producción de polímero

6. porcentaje en peso de conversión de etileno en el reactor

<sup>7</sup> eficacia, kg de polímero/g M, donde g M = g Hf + g Zr

Tabla 9A: Propiedades físicas de los polímeros

Ej.	Densidad (g/cc)	I <sub>2</sub>	I <sub>10</sub>	I <sub>10</sub> /I <sub>2</sub>	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Mw/Mn	Calor de fusión (J/g)	Tm (°C)	Tc (°C)	T <sub>CRYSTAF</sub> (°C)	Tm- T <sub>CRYSTAF</sub> (°C)	Área de pico de CRYSTAF (porcentaje en peso)
19A	0,8781	0,9	6,4	6,9	123700	61000	2,0	56	119	97	46	73	40
19B	0,8749	0,9	7,3	7,8	133000	44300	3,0	52	122	100	30	92	76
19C	0,8753	5,6	38,5	6,9	81700	37300	2,2	46	122	100	30	92	8
19D	0,8770	4,7	12,75	6,7	80700	39700	2,0	52	119	97	48	72	5
19E	0,8750	4,9	33,5	6,8	81800	41700	2,0	49	121	97	36	84	12
19F	0,8652	1,1	7,5	6,8	124900	60700	2,1	27	119	88	30	89	89
19G	0,8649	0,9	6,4	7,1	135000	64800	2,1	26	2,82 (120)	92	30	90	90
19H	0,8654	1,0	448 (7,0)	7,1	131600	66900	2,0	26	118	88	-	-	-
19I	0,8774	11,2	75,2	6,7	66400	33700	2,0	49	119	99	40	79	13
19J	0,8995	5,6	39,4	448 (7,0)	75500	29900	2,5	101	122	106	-	-	-

## ES 2 337 395 T3

TABLA 9B

*Propiedades físicas de los polímeros en película moldeada por compresión*

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

TABLA 9C

*Índice de bloque promedio para polímeros ejemplo<sup>1</sup>*

Ejemplo	Zn/C <sub>2</sub> <sup>2</sup>	Bloque Promedio
Polímero F	0	0
Polímero 8	0,56	0,59
Polímero 19a	1,3	0,62
Polímero 5	2,4	0,52
Polímero 19b	0,56	0,54
Polímero 19h	3,15	0,59

1. Se revela información adicional relativa al cálculo de los índices de bloque para diversos polímeros en la solicitud de patente de Estados Unidos nº \_\_\_\_\_ (insertar cuando se conozca), titulada "Interpolímeros de etileno/α-Olefina de bloques", presentada el 15 de marzo de 2006 a nombre de Colin L.P. Shan, Lonnie Hazlitt, et. al, y cedida a Dow Global Technologies Inc., cuya revelación se incorpora en la presente memoria por referencia en su totalidad.

2.  $Zn/C_2 \cdot 1000 = (\text{flujo de Zn alimentado} \cdot \text{concentración de Zn} / 1000000 / \text{Mw de Zn}) / (\text{flujo total de etileno alimentado} \cdot (1 - \text{tasa de conversión de etileno fraccionado}) / \text{Mw de etileno}) \cdot 1000$ . Por favor, nótese que "Zn" en "Zn/C<sub>2</sub>\*1000" se refiere a la cantidad de zinc en el dietilzinc ("DEZ") usado en el procedimiento de polimerización y "C<sub>2</sub>" se refiere a la cantidad de etileno usado en el procedimiento de polimerización.

## ES 2 337 395 T3

### *Componente(s) del interpolímero multibloques de etileno/ $\alpha$ -olefina particularmente útiles para composiciones de película*

Se ha descubierto que algunos interpolímeros multibloques de etileno/ $\alpha$ -olefina son particularmente beneficiosos en composiciones adecuadas para películas. Por ejemplo, interpolímeros multibloques de etileno/ $\alpha$ -olefina especialmente útiles son aquellos con una densidad (medida de acuerdo con la norma ASTM D-792) generalmente mayor que 0,89 g/cm<sup>3</sup> (g/cc), en especial de 0,89 g/cm<sup>3</sup> (g/cc) a 0,94 g/cm<sup>3</sup> (g/cc), y más preferiblemente, de 0,91 g/cm<sup>3</sup> (g/cc) a 0,93 g/cm<sup>3</sup> (g/cc). Se pueden usar interpolímeros de estas densidades solos o mezclados con otros polímeros para preparar composiciones adecuadas para películas con propiedades beneficiosas.

De igual modo, el peso molecular de los interpolímeros multibloques de etileno/ $\alpha$ -olefina anteriormente citados se considerará normalmente cuando se seleccione dicho interpolímero para una aplicación de película determinada. El peso molecular de los interpolímeros está indicado convenientemente usando una medida del índice de fluidez de acuerdo con la norma ASTM D-1238, Condición 190°C/2,16 kg (anteriormente conocida como "Condición E" y también conocida como I<sub>2</sub>). El índice de fluidez es inversamente proporcional al peso molecular del polímero. Por lo tanto, cuanto más alto sea el peso molecular, más bajo será el índice de fluidez, aunque la relación no es lineal. El índice de fluidez para los interpolímeros anteriores que pueden ser especialmente útiles para composiciones de película varía en general de 0,1 g/10 minutos a 1,0 g/10 minutos, preferiblemente de 0,2 g/10 minutos a 0,8 g/10 minutos, y especialmente, de 0,3 g/10 minutos a 0,6 g/10 minutos. Se pueden usar interpolímeros de estos índices de fluidez solos o mezclados con otros polímeros para preparar composiciones adecuadas para películas con propiedades beneficiosas.

Otras medidas útiles para caracterizar el peso molecular de los interpolímeros beneficiosos conlleva determinaciones del índice de fluidez con mayores pesos, para un ejemplo común, véase la norma ASTM D-1238, Condición 190°C/10 kg (anteriormente conocida como "Condición N" y también conocida como I<sub>10</sub>). La relación de una determinación del índice de fluidez de mayor peso a una determinación de menor peso se conoce como relación de índices de fluidez, y para índices de fluidez medidos a I<sub>10</sub> e I<sub>2</sub>, la relación de índices de fluidez se designa convenientemente como I<sub>10</sub>/I<sub>2</sub>. Para los interpolímeros especialmente útiles en la presente invención, la relación de índices de fluidez es frecuentemente al menos 4, y preferiblemente de 4 a 10, y más preferiblemente de 6 a 8. Interpolímeros de estas relaciones de índices de fluidez se pueden usar solos o mezclados con otros polímeros para preparar composiciones adecuadas para películas con propiedades beneficiosas.

### *Composiciones que comprenden el (los) componente(s) de interpolímeros multibloques de etileno/ $\alpha$ -olefina*

La composición específica elegida para una película determinada dependerá del tipo de película, número de capas, su aplicación deseada y propiedades deseadas. Tales propiedades incluyen, por ejemplo, características de procesado, resistencia, termosellado o adhesión. Usando mezclas apropiadas se pueden obtener un comportamiento mejorado o combinaciones mejoradas de propiedades deseadas de una película.

En una forma de realización, se puede usar una composición que comprende dos o más de los interpolímeros multibloques antes descritos de etileno/ $\alpha$ -olefina (cada uno con una o más diferentes propiedades). Todavía otra alternativa conlleva usar una composición que comprende uno o más interpolímeros multibloques de etileno/ $\alpha$ -olefina descritos antes mezclados con uno o más polímeros distintos tales como interpolímeros u homopolímeros de etileno sustancialmente lineal (SLEP), polietileno de baja densidad y alta presión (LDPE), copolímero de etileno/acetato de vinilo (EVA), copolímeros de etileno/ácido carboxílico y ionómeros de los mismos, polibutileno (PB) y polímeros de  $\alpha$ -olefina tales como polietileno de alta densidad, polietileno de media densidad, polipropileno, interpolímeros de etileno/propileno, polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y polietileno de ultra baja densidad, así como polímeros de injerto y sus combinaciones incluyendo combinaciones de densidad, distribución de peso molecular y/o comonomeros tales como las reveladas, por ejemplo, por Smith en la patente de Estados Unidos nº 5.032.463. Para películas multicapa puede ser preferible en algunas circunstancias que las capas de película externa (de otra forma denominadas en la técnica "capas de piel" o "capas de superficie") y/o las capas de sellado comprenden interpolímero multibloques de etileno/ $\alpha$ -olefina, interpolímero y/u homopolímero de etileno sustancialmente lineal, o una mezcla de los mismos.

Aunque con frecuencia depende de las propiedades deseadas, composiciones preferibles para películas comprenden con frecuencia al menos 20, más preferiblemente al menos 30, todavía más preferiblemente al menos 50 por ciento en peso de interpolímero multibloques de etileno/ $\alpha$ -olefina en base al peso total de la composición y un segundo polímero. En una forma de realización, tiene que estar presente en la composición un segundo polímero o mezcla de polímeros preparado con un catalizador de Ziegler, un catalizador de geometría impedida, o una combinación de los mismos. Segundos polímeros particularmente útiles incluyen, por ejemplo, SLEP, LLDPE, LDPE y sus mezclas, tal como se describe, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos números 5.844.045; 5.847.053 y 6.111.023. Tales polímeros se venden comercialmente por, por ejemplo, The Dow Chemical Company y Exxon, con los nombres AFFINTTY<sup>®</sup>, Elite<sup>™</sup>, Dowlex<sup>™</sup> y Exact<sup>™</sup>.

Las composiciones anteriores se pueden formar por cualquier procedimiento conveniente. Por ejemplo, las mezclas se pueden preparar mezclando o amasando los componentes respectivos a una temperatura aproximadamente igual o superior a la temperatura de fusión de uno o más componentes. Para la mayoría de las composiciones de interpolímero

## ES 2 337 395 T3

multibloques de etileno/ $\alpha$ -olefina, esta temperatura puede ser superior a 130°C, lo más generalmente superior a 145°C, y lo más preferiblemente superior a 150°C. Se puede emplear un equipo típico para mezclar o amalgamar el polímero que sea capaz de alcanzar las temperaturas deseadas y fundir plastificando la mezcla. Estos incluyen molinos, amasadoras, extrusoras (tanto de un único husillo como de husillo doble), mezcladoras de Banbury, calandradoras y similares. La secuencia y el procedimiento de mezclado pueden depender de la composición final. También se puede emplear una combinación de mezcladores por lotes de Banbury y mezcladores continuos, tal como un mezclador de Banbury seguido por un molino mezclador seguido por una extrusora.

Otro procedimiento para formar las composiciones anteriores comprende la polimerización *in situ* como se revela en la patente de Estados Unidos nº 5.844.045 a nombre de Brian W. S. Kolthammer y Robert s. Cardwell. La patente de Estados Unidos nº 5.844.045 describe, entre otras, interpolimerizaciones de etileno y alfa-olefinas C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> usando al menos un catalizador homogéneo en al menos un reactor y al menos un catalizador heterogéneo en al menos otro reactor. Los múltiples reactores pueden funcionar en serie o en paralelo o en cualquiera de sus combinaciones, con al menos un reactor empleado para preparar un interpolímero multibloques de etileno/ $\alpha$ -olefina como se describe antes. De este modo, se pueden preparar mezclas en procedimientos en solución que comprenden catalizadores de geometría impedida, catalizadores de Ziegler y sus combinaciones. Tales mezclas comprenden, por ejemplo, uno o más interpolímeros multibloques de etileno/ $\alpha$ -olefina (como se describe antes y en el documento WO 2005/090427), uno o más polímeros de amplia distribución de peso molecular (por ejemplo, polímeros de etileno ramificados heterogéneamente como se describe, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos nº 5.847.053), y/o uno o más polímeros de estrecha distribución de peso molecular (por ejemplo, polímeros homogéneos como se describe en la patente de Estados Unidos nº 3.645.992 (Elston) o la patente de Estados Unidos nº 5.272.236).

La polimerización *in situ* usando reactores de polimerización en solución en serie puede ser particularmente preferible cuando se preparan mezclas que comprenden al menos un polímero de alto peso molecular de estrecha distribución de peso molecular y al menos un polímero de ancha distribución de peso molecular preparado con un catalizador de Ziegler. Esto se debe a que con frecuencia requiere bastante disolvente para preparar polímero de alto peso molecular mientras que el uso de los catalizadores de Ziegler requiere con frecuencia temperaturas más elevadas que los catalizadores homogéneos. Así, el uso de mayores temperaturas con el catalizador de Ziegler en un reactor posterior facilitará la evaporación del exceso de disolvente. Además, otra ventaja de usar reactores en solución en serie para preparar los productos de la invención es que se puede preparar un producto de peso molecular extremadamente alto (por ejemplo, I<sub>2</sub> de 0,05 g/10 minutos o menor) e incorporarse en el producto final, aunque dicho producto de alto peso molecular con frecuencia no se podría aislar físicamente sin catastróficas incrustaciones en el reactor. Por tanto, para las “mezclas” que incorporan un componente de muy alto peso molecular, no siempre es posible con frecuencia una mezcla discreta o física, puesto que no se podría aislar el primer componente.

Se ha descubierto que algunas composiciones que comprenden los interpolímeros multibloques de etileno/ $\alpha$ -olefina anteriormente citados mezclados opcionalmente con otros polímeros son particularmente adecuados para películas. Así, aunque el interpolímero multibloques de etileno/ $\alpha$ -olefina se puede usar solo, mezclar con otro interpolímero multibloques de etileno/ $\alpha$ -olefina o mezclar con cualquier otro polímero, con frecuencia es preferible que la composición total tenga ciertas propiedades. Por ejemplo, composiciones especialmente útiles son aquellas con una densidad total (medida conforme a la norma ASTM D-792) por lo general mayor que 0,89 g/cm<sup>3</sup> (g/cc) especialmente de 0,89 g/cm<sup>3</sup> (g/cc) a 0,95 g/cm<sup>3</sup> (g/cc), y más preferiblemente de 0,91 g/cm<sup>3</sup> (g/cc) a 0,93 g/cm<sup>3</sup> (g/cc), e incluso más preferiblemente de 0,915 g/cm<sup>3</sup> (g/cc) a 0,927 g/cm<sup>3</sup> (g/cc).

De igual modo, normalmente se tendrá en cuenta el peso molecular de la composición total. El peso molecular de la composición total está indicado convenientemente usando una medida del índice de fluidez de acuerdo con la norma ASTM D-1238, Condición 190°C/2,16 kg (anteriormente conocida como “Condición E” y también conocida como I<sub>2</sub>). El índice de fluidez es inversamente proporcional al peso molecular del polímero. Por lo tanto, cuanto más alto sea el peso molecular, más bajo será el índice de fluidez, aunque la relación no es lineal. El índice de fluidez para composiciones que pueden ser especialmente útiles para composiciones de película varía por lo general de 0,1 g/10 minutos a 1,5 g/10 minutos, preferiblemente de 0,2 g/10 minutos a 1,2 g/10 minutos y especialmente de 0,4 g/10 minutos a 1,1 g/10 minutos.

Otras medidas útiles para caracterizar el peso molecular de las composiciones beneficiosas conlleva determinaciones del índice de fluidez con mayores pesos, para un ejemplo común, véase la norma ASTM D-1238, Condición 190°C/10 kg (anteriormente conocida como “Condición N” y también conocida como I<sub>10</sub>). La relación de determinación del índice de fluidez de mayor peso a una determinación de menor peso se conoce como relación de índices de fluidez, y para índices de fluidez medidos a I<sub>10</sub> e I<sub>2</sub>, la relación de índices de fluidez se designa convenientemente como I<sub>10</sub>/I<sub>2</sub>. Para las composiciones especialmente útiles en la presente invención, la relación de índices de fluidez con frecuencia es al menos 4, y preferiblemente de 5 a 11, y más preferiblemente de 6 a 10.

Composiciones particularmente preferibles para película han presentado con frecuencia un pico mayor de DSC de 110 a 140°C, más preferiblemente de 115 a 130°C, y, lo más preferible, de 119 a 126°C. Estas composiciones preferibles también presentan frecuentemente un pico mayor por CRYSTAF de 55 a 95°C, más preferiblemente de 60 a 90°C, y, lo más preferible, de 65 a 85°C. También se ha encontrado ventajoso que la polidispersión de la composición para películas varíe de 1 a 4,5, más preferiblemente de 1,25 a 4,25 y, lo más preferiblemente, de 1,6 a 3,75.



## ES 2 337 395 T3

Las películas preparadas a partir de las composiciones de la presente invención con frecuencia presentan una resistencia al desgarro por el procedimiento de Elmendorf (ASTM 1922) de al menos 72835 g/cm (185), preferiblemente al menos 98425 g/cm (250), más preferiblemente al menos 157480 g/cm (400), incluso más preferiblemente al menos 177165 g/cm (450 g/milésima de pulgada), MD (dirección de la máquina). Las películas preparadas a partir de composiciones de la presente invención también presentan con frecuencia, en un ensayo de impacto con dardo normalizado (ASTM D 1709) una resistencia de al menos 15748 g/cm (40), preferiblemente al menos 59055 g/cm (150), más preferiblemente al menos 78740 g/cm (200), más preferiblemente al menos 98425 g/cm (250), más preferiblemente al menos 118110 g/cm (300), más preferiblemente al menos 157480 g/cm (400 g/milésima de pulgada). La claridad (ASTM D1746) de películas preparadas a partir de las composiciones de la presente invención puede variar de 5 a 40, más preferiblemente de 10 a 30 mientras que la nitidez (ASTM D1003) puede variar de 5 a 40, más preferiblemente de 10 a 35.

Las composiciones de la presente invención pueden optimizarse de modo que las películas resultantes tengan una o más propiedades deseadas. Si se desean películas que tienen una buena tenacidad, por ejemplo, desgarro, se ha encontrado que composiciones particularmente deseables comprenden una fracción de polímero que eluye por encima de 60°C cuando se fracciona usando TREF y/o no hay fracción de polímero sustancial que eluya de 30°C a 55°C, preferiblemente no hay fracción de polímero sustancial que eluya de 40°C a 50°C cuando se fracciona usando TREF. Sin pretender quedar limitado por ninguna teoría particular, se cree que las fracciones de polímero que eluyen de 30°C a 55°C no contribuyen a y pueden, de hecho, debilitar la matriz de la película. Se pueden preparar composiciones que tienen las características de TREF anteriormente citadas y seleccionarse por un experto en la técnica que tenga el beneficio de la presente memoria descriptiva y use experimentación de rutina.

Dependiendo de la cantidad y tipo de agente de transferencia de cadena para preparar el interpolímero multibloques de etileno/ $\alpha$ -olefina, las composiciones de la presente invención pueden comprender además el resto del agente o agentes de transferencia de cadena que se empleen. Se entiende por resto una cantidad analíticamente detectable bien del agente de transferencia de cadena original o de uno de sus derivados, por ejemplo, compuesto de zinc o aluminio.

Las composiciones multibloques de la presente invención (tanto mezclas como polímeros puros) incluyen aquellas composiciones con un intervalo de densidad de aproximadamente 0,915 a aproximadamente 0,922 g/cc con un CDBI (término tal como se usa en la patente de Estados Unidos n° 5.844.045 y el documento WO93/04486 publicado el 4 de marzo de 1993) menor que 95%, con frecuencia tienen menos de 48%, preferiblemente menos de 46%, más preferiblemente menos de 45%, más preferiblemente menos de 38%, más preferiblemente menos de 30%, más preferiblemente menos de 25%, más preferiblemente menos de 18%, más preferiblemente menos de 13%, más preferiblemente menos de 8%, pero al menos 7% (de la composición total que eluye por encima de 30°C) que eluye de 30°C a 85°C usando la técnica de ATREF como se ha indicado anteriormente.

Se ha descubierto también que las composiciones multibloques de la presente invención (tanto mezclas como polímeros puros) con un intervalo de densidad de aproximadamente 0,922 a aproximadamente 0,927 g/cm<sup>3</sup> (g/cc) con un CDBI (término tal como se usa en la patente de Estados Unidos n° 5.844.045 y el documento WO93/04486 publicado el 4 de marzo de 1993) menor que 95%, con frecuencia tienen menos de 33%, preferiblemente menos de 28%, más preferiblemente menos de 24%, más preferiblemente menos de 20%, más preferiblemente menos de 14%, más preferiblemente menos de 10%, pero al menos 9% (de la composición total que eluye por encima de 30°C) que eluye de 30°C a 85°C usando la técnica de ATREF como se ha indicado anteriormente.

### *Aditivos útiles*

Aditivos tales como antioxidantes (por ejemplo, fenólicos impedidos (tales como Irganox<sup>TM</sup> 1010 o Irganox<sup>TM</sup> 1076), fosfitos (por ejemplo, Irgafos<sup>TM</sup> 168 todas marcas registradas de Ciba Geigy), aditivos de adhesión (por ejemplo, PIB), PEPQ<sup>TM</sup> (una marca registrada de Sandoz Chemical, cuyo ingrediente principal se cree que es un bifenilfosfonito), pigmentos, colorantes, cargas y similares, también se pueden incluir en los interpolímeros y copolímeros, hasta un grado en que no interfieran con las propiedades deseadas. La película fabricada también puede contener aditivos para potenciar sus características antibloqueo y coeficiente de rozamiento incluyendo, aunque sin quedar limitados a los mismos, dióxido de silicio tratado y sin tratar, talco, carbonato de calcio y arcilla, así como amidas de ácido graso primarias y secundarias, revestimientos de silicona y similares. Otros aditivos que potencian las características anti-turbiamiento se pueden añadir también, como se describe, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos n° 4.486.552 (Niemann). Todavía otros aditivos, tales como compuestos de amonio cuaternario solos o combinados con EAA u otros polímeros funcionales se pueden añadir para potenciar las características antiestáticas de la película y posibilitar el embalaje de artículos electrónicamente sensibles.

### *Estructuras de película adecuadas*

Se pueden preparar estructuras de película elaboradas a partir de composiciones de la presente invención usando técnicas de extrusión en burbuja o colado, así como usando técnicas más elaboradas tales como “enmarcado por estiramiento” o el proceso de “doble burbuja” o “burbuja atrapada”.

“Estirado” y “orientado” se usan en la técnica y en la presente memoria de forma indistinta, aunque la orientación es realmente la consecuencia de que una película sea estirada por, por ejemplo, empujando mediante presión de aire interna sobre el tubo o por el estiramiento con un marco de estiramiento sobre los bordes de la película.

5 Se describen procedimientos de burbuja soplada simple, por ejemplo, en The Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, Third Edition, John Wiley & Sons, New York, 1981, Vol. 16, págs. 416-417 y Vol. 18, págs. 191-192. Se describen procedimientos para fabricar películas orientadas biaxialmente tales como el procedimiento de “doble burbuja” en la patente de Estados Unidos nº 3.456.044 (Pahlke), y se describen otros procedimientos adecuados para preparar películas biaxialmente estiradas u orientadas en la patente de Estados Unidos nº 4.865.902 (Golike *et al.*), patente de Estados Unidos nº 4.352.849 (Mueller), patente de Estados Unidos nº 4.820.557 (Warren), patente de Estados Unidos nº 4.927.708 (Herran *et al.*), patente de Estados Unidos nº 4.963.419 (Lustig *et al.*) y patente de Estados Unidos nº 4.952.451 (Mueller). Las estructuras de película también se pueden preparar como se describe en una técnica de bastidor, tal como la usada para polipropileno orientado.

15 Otras técnicas de fabricación de película multicapa para aplicaciones de envasado de alimentos se describen en Packaging Foods With Plastics, de Wilmer A. Jenkins y James P. Harrington (1.991), págs. 19-27 y en “Coextrusion Basics” de Thomas I. Butler, Film Extrusion Manual: Process, Materials, Properties págs. 31-80 (publicado por TAPPI Press (1992)).

20 Como se revela por Pahlke en la patente de Estados Unidos nº 3.456.044 y en comparación al procedimiento de burbuja sencilla, el procesado de película por el procedimiento de “doble burbuja” o “burbuja atrapada” puede aumentar de forma significativa la orientación de una película tanto en la dirección de la máquina como en la dirección transversal. La mayor orientación proporciona mayores valores de retracción cuando la película se calienta posteriormente. Además, Pahlke en la patente de Estados Unidos nº 3.456.044 y Lustig *et al.* en la patente de Estados Unidos nº 5.059.481 revelan que los materiales polietileno de baja densidad y polietileno de ultra baja densidad, respectivamente, presentan malas propiedades de retracción en la dirección de la máquina y transversal cuando se fabrican por el procedimiento de burbuja simple, por ejemplo, aproximadamente 3% de retracción libre en ambas direcciones. Sin embargo, al contrario que los materiales de película conocidos, y en particular al contrario que los revelados por Lustig *et al.* en las patentes de Estados Unidos números 5.059.481; 4.976.898; y 4.863.769, así como al contrario que lo revelado por Smith en la patente de Estados Unidos nº 5.032.463, las composiciones de interpolímero únicas de la presente invención pueden presentar características de retracción simple significativamente mejoradas tanto en la dirección de la máquina como en la transversal. Además, cuando los interpolímeros únicos se pueden fabricar por un procedimiento de burbuja simple a altas relaciones de soplado, por ejemplo, mayor o igual que 2,5:1, o más preferiblemente, por el procedimiento de “doble burbuja” revelado por Pahlke en la patente de Estados Unidos nº 3.456.044 y por Lustig *et al.* en la patente de Estados Unidos nº 4.976.898, es posible conseguir unas buenas características de retracción en la dirección de la máquina y transversal haciendo las películas resultantes adecuadas para los fines de embalaje mediante envoltura por retracción. La relación de soplado, abreviada en la presente memoria como “BUR”, se calcula por la ecuación:

40 
$$BUR = \text{Diámetro de la burbuja} / \text{Diámetro de la boquilla}$$

Las películas para embalaje y envoltura de olefina preparadas a partir de composiciones de la presente invención pueden ser películas monocapa o multicapa. La película preparada de las nuevas composiciones también se puede coextrusionar con la(s) otra(s) capa(s) o la película se puede laminar sobre otra(s) capa(s) en una segunda operación, tal como la que se describe en Packaging Foods With Plastics, de Wilmer A. Jenkins y James P. Harrington (1.991) o la descrita en “Coextrusion For Barrier Packaging” de W. J. Schrank y C. R. Finch, Society of Plastics Engineers RETEC Proceedings, Jun. 15-17 (1.981), págs. 211-229. Si se produce una película monocapa mediante película tubular (es decir, técnicas de película soplada) o boquilla plana (es decir, película por colado) como se describe por K. R. Osborn y W. A. Jenkins en “Plastic Films, Technology and Packaging Applications” (Technomic Publishing Co., Inc., (1992)), después la película debe seguir una etapa postextrusión adicional de laminación por adhesivo o por extrusión para otras capas de material de embalaje para formar una estructura multicapa. Si la película es una coextrusión de dos o más capas (también descrito por Osborn y Jenkins), la película se puede laminar más con capas adicionales de materiales de envasado, dependiendo de los otros requisitos físicos de la película final. “Laminations Vs. Coextrusion” de D. Dumbleton (Converting Magazine (Septiembre de 1992), también discute la estratificación frente a la coextrusión. Las películas en monocapas y coextrudidas también pueden pasar por otras técnicas de postextrusión, tales como un procedimiento de orientación biaxial.

60 El revestimiento por extrusión es otra técnica más para producir estructuras de película multicapa usando las nuevas composiciones descritas en la presente memoria. Las nuevas composiciones comprenden al menos una capa de la estructura de la película. Similar a la película fundida, el revestimiento por extrusión es una técnica de boquilla plana. Se puede revestir por extrusión un material de sellado sobre un sustrato o en forma de una monocapa o una mezcla extrudida coextrudida.

65 Generalmente para una estructura de película en multicapas, las nuevas composiciones descritas en esta memoria comprenden al menos una capa de la estructura de película en multicapa total. Otras capas de la estructura multicapa incluyen, pero no se limitan a, capas barrera y/o capas de sujeción y/o 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.

Algunos de estos materiales incluyen: hojas metálicas, nylon, copolímeros de etileno/alcohol vínico (EVOH), poli (cloruro de vinilideno) (PVDC), poli(tereftalato de etileno) (PET), polipropileno orientado (OPP), copolímeros de etileno/acetato de vinilo (EVA), copolímeros de etileno/ácido acrílico (EAA), copolímeros de etileno/ácido metacrílico (EMAA), LLDPE, HDPE, LDPE, nylon, polímeros adhesivos de injerto (por ejemplo, polietileno injertado con anhídrido maleico), y papel. Generalmente, las estructuras de película multicapa comprenden de 2 a 7 capas.

La composición específica usada para construir una capa determinada de película dependerá de las propiedades deseadas en la película, así como de consideraciones de procesado. Dependiendo de sus diferentes propiedades, las monocapas se pueden usar en cualquiera de los cuatro procedimientos de embalaje, pero en la práctica, las películas monocapa se adaptan mejor para uso en la sobreenvoltura por estiramiento y en el procedimiento de embalaje de piel en los que puede ser importante la transmisión de oxígeno. La transmisión de oxígeno es particularmente beneficiosa en el embalaje mediante envoltura por estiramiento de cortes individuales de carne roja (es decir, carne envuelta “en el almacén” en el que el tendero/carnicero corta realmente la carne primaria en cortes más pequeños para su venta individual), donde la permeabilidad al oxígeno permite a la carne roja que “aflore” el color rojo brillante deseado. La película útil en el embalaje de cortes individuales de carne roja tiene una retracción mínima y buena capacidad de estirado. La película es preferiblemente permeable al oxígeno y tiene una buena recuperación elástica, para permitir que el consumidor examine la carne sin deformar la película y hacerla no atractiva. La película usada en el embalaje de porciones individuales de carne roja también se puede preparar como una película termorretráctil pero la actual tecnología no utiliza características de retracción. Otras aplicaciones de película incluyen, por ejemplo, aplicaciones de cobertura por estiramiento tales como artículos que se envuelven o rodean por estiramiento con una película y luego se deja que la película vuelva a retractarse. Estas películas también pueden ser útiles para aplicaciones de sacos de transporte pesado, capas de revestimiento de productos industriales y al consumo, revestimiento de geomembranas de lámina y tubos, películas agrícolas, películas para invernaderos, películas para la construcción.

Una monocapa para uso en el procedimiento de envoltura por estiramiento que puede ser particularmente deseable es una mezcla de interpolímero multibloques de etileno/ $\alpha$ -olefina y un copolímero de etileno carbonilo/ $\alpha,\beta$ -insaturado tal como EVA, EAA, etileno/ácido metacrílico (EMAA) y sus sales de metales alcalinos (ionómeros), ésteres y otros derivados.

Para estructuras de película multicapa coextrudidas o estratificadas (por ejemplo, estructuras de película de 3 y 5 capas), las composiciones de interpolímeros multibloques de etileno/ $\alpha$ -olefina descritas en la presente memoria se pueden usar como capa central, una capa superficial externa, una capa intermedia y/o una capa sellante interna de la estructura. En general, para una estructura de película multicapa, el interpolímero multibloques de etileno/ $\alpha$ -olefina comprende al menos 10 por ciento de la estructura de la película multicapa total. Otras capas de la estructura multicapa incluyen, pero no se limitan a, capas barrera y/o capas de sujeción y/o 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. Algunos de estos materiales incluyen: hojas metálicas, nylon, copolímeros de etileno/alcohol vínico (EVOH), 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), ULDPE, LLDPE, HDPE, MDPE, LMDPE, LDPE, ionómeros, polímeros modificados de injerto (por ejemplo, polietileno injertado con anhídrido maleico), y papel. Generalmente, las estructuras de película multicapa comprenden de 2 a 7 capas.

En una forma de realización revelada en la presente memoria, una estructura de película multicapa que comprende al menos tres capas (por ejemplo, una estructura “A/B/A”) en la que cada capa externa comprende al menos un interpolímero multibloques de etileno/ $\alpha$ -olefina, y al menos una capa central u oculta, es un polietileno de baja densidad ramificado de alta presión (LDPE). Esta estructura de película multicapa con frecuencia puede tener propiedades ópticas sorprendentemente buenas, manteniendo al mismo tiempo buenas propiedades generales de resistencia de la película. En general, la relación de las capas de la estructura de película es tal que la capa central domina la estructura de película en términos de su porcentaje sobre la estructura total. La capa central constituirá al menos el 33% de la estructura de película total (por ejemplo, en una estructura de película de tres capas, cada capa externa “A” comprende 33% en peso de la estructura de película total, mientras que la capa de LDPE (la capa “B”) comprende 33% en peso de la estructura de película total). En una estructura de película de tres capas, preferiblemente, la capa central de LDPE comprende al menos 70% de la estructura de película total. También se pueden incorporar capas ocultas adicionales en las estructuras de película sin detrimento sustancial de las propiedades ópticas. Por ejemplo, se pueden usar capas de sujeción o intermedias que comprenden, por ejemplo, copolímeros de etileno/acetato de vinilo, copolímeros de etileno/ácido acrílico o polietilenos modificados por injerto de anhídrido, o se pueden usar capas barrera que comprenden, por ejemplo, copolímeros de cloruro de vinilideno/cloruro de vinilo o copolímeros de etileno/alcohol vínico. En una estructura de película de tres capas más preferida, cada capa externa “A” comprende 15% en peso de la estructura de película total de al menos un interpolímero multibloques de etileno/ $\alpha$ -olefina, y la capa central “B” comprende 70% en peso de la estructura de película total de LDPE. La estructura de película multicapa se puede orientar y/o irradiar (en cualquier orden) para proporcionar una estructura de película retráctil o un embalaje de piel con una capacidad de rasgado lineal controlada. Para las estructuras de película multicapa reveladas en la presente memoria que tienen una claridad óptica mejorada, el LDPE tiene en general una densidad de 0,915 g/cm<sup>3</sup> (g/cc) a 0,935 g/cm<sup>3</sup> (g/cc), un índice de fusión ( $I_2$ ) de 0,1 g/10 minutos a 10 g/10 minutos; y una tensión del fundido de al menos 1 gramo. Para una claridad óptica mejorada, el interpolímero multibloques de etileno/ $\alpha$ -olefina tiene en general una densidad de 0,85 g/cm<sup>3</sup> (g/cc) a 0,96 g/cm<sup>3</sup> (g/cc), preferiblemente de 0,9 g/cm<sup>3</sup> (g/cc) a 0,92 g/cm<sup>3</sup> (g/cc); un índice de fusión ( $I_2$ ) de 0,2 g/10 minutos a 10 g/10 minutos, preferiblemente de 0,5 g/10 minutos a 2 g/10 minutos; una distribución de

peso molecular ( $M_w/M_n$ ) no mayor que 3; y sustancialmente un único pico de fusión cuando se determina usando DSC.

Las estructuras de película multicapa también pueden ser permeables al oxígeno bien usando los interpolímeros multibloques de etileno/ $\alpha$ -olefina solos en la película, o en combinación con otras capas de película permeables al oxígeno tales como, por ejemplo, etileno/acetato de vinilo (EVA) y/o etileno/ácido acrílico (EAA). Son de particular interés, por ejemplo, estructuras de película de interpolímero multibloques de etileno/ $\alpha$ -olefina/EAA/interpolímero multibloques de etileno/ $\alpha$ -olefina y LLDPE/interpolímero multibloques de etileno/ $\alpha$ -olefina/LLDPE que pueden ser sustitutos para el PVC y bien adecuados para la sobreenvoltura por estiramiento para diversos alimentos frescos, por ejemplo, carnes rojas cortadas al detalle, pescado, pollo, verduras, frutas, quesos y otros productos alimenticios destinados a su exposición al detalle y que se benefician del acceso al oxígeno ambiental o deben respirar apropiadamente. Estas películas se preparan preferiblemente como películas no contraídas (por ejemplo, sin orientación biaxial inducida por el procesamiento de doble burbuja) con permeabilidad al oxígeno, capacidad de estirado, recuperación elástica y características de termosellado, y pueden estar disponibles para los mayoristas y vendedores al detalle de cualquier forma convencional, por ejemplo, en rollos, además de usarse en el equipo convencional de embalaje.

En otro aspecto, las estructuras de película multicapa pueden comprender una película barrera al oxígeno (por ejemplo, SARAN<sup>TM</sup> una película preparada a partir de un polímero de poli(cloruro de vinilideno) fabricado por The Dow Chemical Company, o resinas EVAL<sup>TM</sup> que son copolímeros de etileno/alcohol vinílico fabricadas por Eval Company of America, una división de Kuraray of America, Inc., una filial totalmente participada por Kuraray Ltd.). Las propiedades de barrera al oxígeno son importantes en aplicaciones de películas tales como en el embalaje de cortes primarios de carne (es decir, cortes grandes de carne que se envían a un almacén específico para el posterior corte para el consumidor específico). Como se describe por Davis *et al.* en la patente de Estados Unidos n° 4.886.690, la capa de barrera al oxígeno también puede diseñarse como “desprendible” para permitir su retirada una vez que el corte primario embalado llega al comerciante/carnicero; una construcción o diseño desprendible es particularmente útil para los embalajes de piel a vacío “listos en el envase” de porciones individuales y elimina la necesidad de volver a embalar en un envase permeable al oxígeno para que aflore el color rojo brillante.

Las estructuras de película preparadas con los interpolímeros descritos en la presente memoria también se pueden preconformar por cualquier procedimiento conocido, tal como por ejemplo, termoconformado por extrusión, con respecto a la forma y contornos del producto a embalar. El beneficio de emplear estructuras de película preconformadas será para complementar o evitar un caso particular de una operación de embalaje tal como aumentar la capacidad de retracción, espesor de película reducido para unos requisitos de retracción dados, calentamiento reducido y tiempo del ciclo, etc.

El espesor de las estructuras de película monocapa o multicapa puede variar. Sin embargo, tanto para las estructuras de película monocapa como multicapa descritas en la presente memoria, el espesor varía de forma típica de aproximadamente 0,1 milésimas de pulgada (2,5 micrómetros) a aproximadamente 50 milésimas de pulgada (1270 micrómetros), preferiblemente de aproximadamente 0,4 milésimas de pulgada (10 micrómetros) a aproximadamente 15 milésimas de pulgada (381 micrómetros), y especialmente de aproximadamente 0,6 milésimas de pulgada (15 micrómetros) a aproximadamente 4 milésimas de pulgada (102 micrómetros).

Las estructuras de película preparadas a partir de ambos interpolímeros multibloques de etileno/ $\alpha$ -olefina descritos en la presente memoria pueden presentar una reticulación por radiación sorprendentemente más eficiente al compararla con un polímero de etileno/ $\alpha$ -olefina catalizador por Ziegler convencional comparativo. Como un aspecto de esta invención, aprovechando la ventaja de la irradiación eficiente de estos polímeros únicos, es posible preparar estructuras de película con capas de película reticuladas de forma diferencial o selectiva. Para aprovechar este descubrimiento aun más, se pueden formular materiales de la capa de película específicos que incluyen los interpolímeros multibloques de etileno/ $\alpha$ -olefina con agentes que mejoran la radiación tales como cianurato de triálilo como se describe por Warren en la patente de Estados Unidos n° 4.957.790, y/o con inhibidores de la reticulación antioxidantes, tales como hidroxitolueno butilado como se describe por Evert *et al.* en la patente de Estados Unidos n° 5.055.328.

La reticulación por irradiación también es útil para aumentar el pico de temperatura de retracción y el intervalo de termosellado para las estructuras de película. Por ejemplo, la patente de Estados Unidos n° 5.089.321, revela estructuras de película multicapa que comprenden al menos una capa externa termosellable y al menos una capa central que tienen buen comportamiento de reticulación por irradiación. Entre las tecnologías de reticulación por irradiación, los procedimientos más comunes para reticular materiales de película son la irradiación beta, por fuentes de haces de electrones y la irradiación gamma por un elemento radiactivo tal como cobalto 60.

En un procedimiento de reticulación por irradiación, se fabrica una película termoplástica por un procedimiento de película soplada y luego se expone a una fuente de irradiación (beta o gamma) a una dosis de irradiación de hasta 20 Mrad para reticular la película polimérica. La reticulación por irradiación se puede inducir antes o después de la orientación final de la película, siempre que se deseen películas orientadas tal como para el embalaje por retracción o de piel, sin embargo, preferiblemente la reticulación por irradiación se induce antes de la orientación final. Cuando se preparan películas para embalaje por termorretracción y de piel por un procedimiento en el que la irradiación del pellet o película precede a la orientación final de la película, las películas presentan invariablemente mayor tensión de retracción y tenderán a un mayor alabeo del embalaje y ondulación en el cartón; por el contrario, cuando la orientación precede a la irradiación, las películas resultantes presentarán una menor tensión de retracción. A diferencia de la

tensión de retracción, las propiedades de retracción libre de los interpolímeros multibloques de etileno/ $\alpha$ -olefina de la presente invención se cree que básicamente no se ven afectadas por si la irradiación precede o sigue a la orientación final de la película.

Las técnicas de irradiación útiles para tratar las estructuras de película descritas en la presente memoria incluyen técnicas conocidas por los expertos. Preferiblemente, la irradiación se lleva a cabo usando un dispositivo de irradiación de haz de electrones (beta) en un nivel de dosis de 0,5 mgarad (Mrad) a 20 Mrad. También se espera que las estructuras de película retráctil fabricadas a partir de los interpolímeros multibloques de etileno/ $\alpha$ -olefina como las descritas en la presente memoria presenten propiedades físicas mejoradas debido a un menor grado de ruptura de cadenas que se produce como consecuencia del tratamiento de irradiación.

Los interpolímeros, mezclas y películas de la presente invención, y los procedimientos para prepararlas, se describen con más detalle en los siguientes ejemplos. En general, las películas preparadas a partir de las nuevas composiciones multibloques de etileno/ $\alpha$ -olefina formuladas presentan con frecuencia buenas propiedades de resistencia al impacto y a la tracción y una combinación especialmente buena de resistencia a la tracción, fluencia y tenacidad (por ejemplo, tenacidad y dardo (impacto)). Además, las películas presentaron frecuentemente propiedades similares o mejoradas con respecto a películas preparadas a partir de otras resinas en una serie de propiedades clave tales como impacto con dardo, tracción en MD, tracción CD, tenacidad MD, tenacidad CD, desgarró ppt MD, desgarró ppt CD, resistencia al desgarró Elmendorf CD B, punción y bloqueo significativamente menor.

### Ejemplos de la presente invención

Los siguientes ejemplos demuestran la gama de propiedades que pueden obtenerse variando parámetros de la composición usada para preparar las películas. Los procedimientos de ensayo empleados en los ejemplos descritos más adelante fueron los siguientes:

densidad- ASTM D-792

peso molecular - ASTM D-1238, Condición 190°C./2,16 kg (anteriormente conocido como "Condición E" y también conocido como I<sub>2</sub>

ASTM D-1238, Condición 190°C/10 kg (anteriormente conocido como "Condición N" y también conocido como I<sub>10</sub>)

La Tabla A contiene los datos de caracterización de las composiciones de diversos ejemplos y ejemplos comparativos de la presente invención. En general, las composiciones contienen hasta 100% de un interpolímero primario mostrado como "% primario" y hasta 63% de un polímero secundario mostrado como "% secundario". I<sub>2</sub> (g/10 min), I<sub>10</sub>/I<sub>2</sub> y la densidad (g/cm<sup>3</sup>) se obtuvieron y se dan para la composición total, el interpolímero primario y el polímero secundario, si es de aplicación. Las composiciones se prepararon usando polimerización en solución. Se indican los catalizadores empleados en cada reactor.

(Tabla pasa a página siguiente)

Tabla A - Datos de caracterización de composiciones ejemplo

Ej.	I <sub>2</sub> total	11 <sub>0</sub> /I <sub>2</sub> total	Densidad total	Primer catalizador	Primer I <sub>2</sub>	Primer I <sub>0</sub> /I <sub>2</sub>	Primer densidad total	Primer %	Segundo catalizador	Segundo I <sub>2</sub>	Segundo I <sub>0</sub> /I <sub>2</sub>	Segunda densidad total	Segundo %	Tm (°C)	Tc (°C)	Tm-Tc	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
1	1,03	7,50	0,915	OBC*	0,3		0,894	39,0%	ZN	2,29		0,927	61,0%	122,4	80,0	42,4	3,0
2	0,92	7,90	0,915	OBC*	0,3		0,894	39,0%	ZN	2,29		0,927	61,0%	122,3	81,3	41,0	3,8
3	0,90	8,04	0,916	OBC*	0,3		0,894	39,0%	ZN	2,29		0,927	61,0%	122,3	81,2	41,1	3,5
4	0,79	7,48	0,919	OBC*	0,43	6,67	0,902	37,0%	ZN	1,28	7,87	0,929	63,0%	121,5	79,5	4,0	3,4
5	0,84	7,42	0,919	OBC*	0,48	6,69	0,902	37,0%	ZN	1,28	7,87	0,929	63,0%	120,6	79,4	41,2	3,1
6	0,76	7,30	0,927	OBC*	0,50	6,72	0,912	47,0%	ZN	1,24	7,93	0,940	53,0%	123,9	81,0	42,9	2,9
7	0,78	7,34	0,926	OBC*	0,48	7,13	0,910	47,0%	ZN	1,24	7,93	0,940	53,0%	123,9	80,3	43,6	3,0
8	0,50	6,83	0,920	OBC*	0,43	6,67	0,902	39,1%	OBC*	0,54	3,09	0,929	60,9%	123,6	80,0	43,6	2,0
9	0,54	6,78	0,929	OBC*	0,54	6,78	0,929	100,0%	ninguno					124,6	80,6	44,0	1,9
10	0,43	6,67	0,902	OBC*	0,43	6,67	0,902	100,0%	ninguno					119,9	67,1	52,8	2,0
11	0,50	6,74	0,912	OBC*	0,50	6,74	0,912	100,0%	ninguno					120,6	72,2	48,4	1,9
12	0,70	6,84	0,920	OBC*	0,48	6,69	0,902	60,0%	ZN	1,35	7,12	0,949	40,0%	125,4	82,0	43,4	2,5
13	0,75	7,00	0,926	OBC*	0,48	7,13	0,910	57,0%	ZN	1,35	7,12	0,949	43,0%	126,4	83,3	43,1	2,7
14	0,76	7,30	0,918	OBC*	0,43	6,67	0,902	44,7%	ZN	1,28	7,87	0,929	55,3%	121,4	78,6	42,8	2,8
15	0,59	6,88	0,918	OBC*	0,59	6,88	0,918	100,0%	ninguno					170,3	69,0	51,3	1,9
16	0,48	6,97	0,921	OBC*	0,48	6,97	0,921	100,0%	ninguno					122,1	75,1	47,0	2,1
17	0,60	6,94	0,919	OBC*	0,60	6,94	0,919	100,0%	ninguno					120,3	72,8	47,5	2,1
18	0,58	6,77	0,921	OBC*	0,58	6,77	0,921	100,0%	ninguno					121,9	76,4	45,5	1,9
19	0,53	6,95	0,921	OBC*	0,53	6,95	0,921	100,0%	ninguno					122,9	77,9	45,0	2,1
20	0,58	7,21	0,930	OBC*	0,58	7,21	0,930	100,0%	ninguno					123,7	79,5	44,2	2,1
21	0,53	6,37	0,931	OBC*	0,53	6,37	0,931	100,0%	ninguno					125,7	36,6 (80,7)	45,0	2,1
22	0,68	6,94	0,921	OBC*	0,43	6,67	0,902	60,0%	ZN	1,35	7,12	0,949	40,0%	125,5	81,3	44,2	2,6
23	0,76	6,93	0,927	OBC*	0,43	6,67	0,902	48,0%	ZN	1,35	7,12	0,949	52,0%	128,4	82,5	45,9	2,6

OBC\* = Mezcla de dimetil-[N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido](2-isopropilfenil)(α-naftalen-2-dil(6-piridin-2-dil)metano)]hafnio y dimetil-bis-(1-(2-metilciclohexil)etil)(2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil)imino) zirconio

ZN = Ziegler-Natta

Los Ejemplos 4-23 son mezclas físicas preparadas usando técnicas de mezcla en estado fundido convencionales mientras que los Ejemplos 1 - 3 se preparan in situ de acuerdo con una técnica que es similar a la descrita en la patente de Estados Unidos número 5.844.045.

# ES 2 337 395 T3

## TABLAS PARA EL COMPORTAMIENTO DE LA PELÍCULA

Ej.	Espesor, milésimas de pulgada, ASTM D374	Dardo normalizado (g/milésima de pulgada) ASTM D1709	Resistencia al desgarro Elmendorf		Claridad,%. ASTM D1746	Nitidez, %. ASTM D1003	Brillo a 45° medio, %. ASTM D2457
			Resistencia al desgarro Elmendorf, g/milésima de pulgada, MD. ASTM 1922	Resistencia al desgarro Elmendorf media, g/milésima de pulgada, CD, ASTM 1922			
1	1,15	353	413	763		5,7	76,6
2	1,16	417	335	775		5,5	77,1
3	1,17	358	271	724		5,3	77,1
4	1,57	209	417	606	15,4	12,34	2,39
5	1,63	182	260	540	9,6	28,8	26,4
6	1,66	42	321	616	13,7	35,2	26,8
7	1,63	123	334	569	9,1	34,3	24,5
8	1,44	176	376	645	103	12,0	65,5
9	0,515 (1,69)	93	290	633	25,6	13,3	59,7
10	2,21	482	341	492	6,9	8,9	51,2
11	1,77	372	358	5,66	3,6	11,0	65,6
12	1,73	193	469	775	18,8	17,6	43,0
13	2,09	95	421	838	29,0	17,1	26,6
14	1,86	207	355	559	19,4	11,9	54,7
15	1,9	235	305	599	15,0	12,4	57,4
16	1,63	255	311	4,91 (712)	14,2	18,9	49,5
17	1,73	182	24,65	459	15,5	20,1	41,9
18	1,79	221	448	682	9,1	15,4	55,4
19	1,94	189	467	774	12,6	16,4	59,8
20	2,02	88	282	626	36,7	8,5	52,2
21	1,96	47	187	494	23,7	8,4	68,2
22	1,95	181	527	910	10,7	46,5	23,9
23	1,87	103	418	879	14,5	49,7	20,0

# ES 2 337 395 T3

Condiciones de procedimiento para el componente OBC usado en los ejemplos enumerados antes:

Ej.	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> kg/h	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> kg/h	Disolv. kg/h	H <sub>2</sub> sccm <sup>1</sup>	T°C	Cat A1 <sup>2</sup> ppm	Cat A1 kg/h	Cat B2 ppm	Caudal de B2 kg/h	Conc. DEZ %	Caudal DEZ kg/h	Conc. Cocat ppm	Caudal Cocat kg/h	[C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ]/ [DEZ]	Velocidad <sup>5</sup> Polimerización kg/h	Conv <sup>6</sup> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> % en peso	% de sólidos	Ef. <sup>7</sup>
4,8,10,14,22,23	2,58	2,30	21	2	125	115,9	0,24	59,2	0,13	0,5	0,22	1665,6	0,14	855	3	90	12,5	84,5
5,12	2,62	1,52	22	8	125	115,9	0,27	59,2	0,09	0,5	0,21	1665,6	0,14	847	3	90	12,0	83,5
6,11	2,75	1,65	23	2	125	115,9	0,25	59,2	0,21	0,5	0,27	1665,6	0,16	803	3	90	11,5	73,5
7,13	2,75	1,26	23	3,5	125	115,9	0,20	59,2	0,12	0,5	0,16	1665,6	0,16	803	3	90	11,5	98,7
8,9	1,85	0,43	16	11	135	95,2	0,07	41,8	0,14	0,4	0,15	1215,5	0,11	347	1,7	91	9,6	131,6
18	2,91	1,16	25	2	130	115,9	0,17	59,2	0,22	0,5	0,24	1665,6	0,19	734	3	90	10,7	93,7
19	2,91	1,16	25	15	130	115,9	0,13	59,2	0,17	0,5	0,19	1665,6	0,09	1469	3	90	10,7	118,8
15	2,91	0,87	25	4,5	130	115,9	0,17	59,2	0,14	0,5	0,19	1665,6	0,19	734	3	90	10,7	106,1
16	3,92	1,40	32	2	130	115,9	0,22	59,2	0,33	0,5	0,33	1665,6	0,23	779	4	90	11,3	90,1
17	3,92	1,11	32	10	130	115,9	0,26	59,2	0,15	0,5	0,24	1665,6	0,24	779	4	90	11,1	104,1
20	3,09	0,49	23	2	135	115,9	0,21	59,2	0,21	0,5	0,25	1665,6	0,17	833	3	90	11,8	81,6
21	3,09	1,18	25	2	135	115,9	0,10	59,2	0,37	0,5	0,28	1665,6	0,15	962	3	90	10,7	89,4



## Reactor 1 (componente OBC)

	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> kg/h	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> kg/h	Disolv. kg/h	H <sub>2</sub> scm <sup>1</sup>	T °C	Cat	Conc. ppm	Caudal kg/h	Cat A1	Conc. ppm	B2 <sup>3</sup>	Cat	Conc. ppm	Caudal kg/h	DEZ	Conc. %	DEZ	Caudal kg/h	Conc. ppm	Cocat-	Cocat-	Caudal kg/h	Zn <sup>4</sup> en Polimero	Velocidad <sup>5</sup> Polimerización kg/hr	Conversión C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> % en peso <sup>6</sup>	% en peso de sólidos	Ef. <sup>7</sup>
Ej.						A1 <sup>2</sup>																					
1	12,7	4,8	90,7	151,4	129,4	384,0	0,23	99,98	0,13	1,50	0,14	4249,9	0,15	371,1	0,11	138,6	15,81	88,0	12,9	155,5							
2	12,7	4,8	90,7	317,7	129,2	384,0	0,22	99,98	0,12	1,50	0,05	4249,9	0,07	371,1	0,04	49,4	15,59	88,0	12,7	160,0							
3	12,7	4,8	90,7	417,1	129,2	384,0	0,22	99,98	0,11	1,50	0,02	4249,9	0,06	371,1	0,03	24,3	15,44	88,0	12,6	163,1							

<sup>1</sup>cm<sup>3</sup> normales/min

<sup>2</sup> Dimetil-[N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido](2-isopropilfenil)(α-naftalen-2-dil(6-piridin-2-dil)metano)]hafnio

<sup>3</sup> Dimetil-bis-(1-(2-metilciclohexil)etil)(2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil)imino)zirconio

<sup>4</sup> ppm en el producto final, calculado por balance de masas

<sup>5</sup> tasa de producción de polímero

<sup>6</sup> porcentaje en peso de conversión de etileno en el reactor

<sup>7</sup> eficacia. kg de polímero/g M. donde g M = g Hf + g Zr

<sup>1</sup>cm<sup>3</sup> normales/min<sup>2</sup> Dimetil-[N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido](2-isopropilfenil)(α-naftalen-2-dil(6-piridin-2-dil)metano)]hafnio<sup>3</sup> Dimetil-bis-(1-(2-metilociclohexil)etil)(2-oxoil-3,5-di((t-butil)fenil)imino)zirconio<sup>4</sup> ppm en el producto final, calculado por balance de masas<sup>5</sup> tasa de producción de polímero<sup>6</sup> porcentaje en peso de conversión de etileno en el reactor<sup>7</sup> eficacia. kg de polímero/g M, donde g M = g Hf + g Zr

Reactor 2 (componente ZN)

Ej.	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> kg/h	C <sub>4</sub> H <sub>16</sub> kg/h	Disolv. kg/h	H <sub>2</sub> sccm <sup>1</sup>	T °C	Conc. Cat ppm	Caudal Cat kg/h	Conc. Cocat-1 ppm	Caudal Cocat-1 kg/h	Velocidad Polimerización kg/h	Conversión C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> % en peso <sup>6</sup>	% en peso de sólidos	Eficiencia
1	23,6	0,02	33,1	294,3	187,4	273,8	0,23	5093,6	0,22	24,73	87,9	21,4	325,7
2	23,6	0,03	33,1	328,8	187,4	273,8	0,12	5093,6	0,21	24,39	88,2	21,5	629,7
3	23,6	0,02	33,1	347,2	187,1	273,8	0,09	5093,6	0,20	24,15	87,6	21,5	843,2

## ES 2 337 395 T3

Se usó una línea de extrusión de minosoplado equipada con tres extrusoras modelo Davis-Standard Model DSO75HM 1,9 cm (0,75 pulgadas) de diámetro con relaciones L/D 24:1 y alimentación una boquilla de soplado de 5,1 cm (2 pulgadas) de diámetro con un huelgo de boquilla de 838  $\mu\text{m}$  (0,033 pulgadas) para preparar películas para los Ejemplos 4-23. La línea tiene una capacidad para producir 3,2 kg/h a 177°C (7 lb/h a 350°F). La Extrusora "A" alimenta la capa de burbuja interna y tiene una eficiencia de 10 g/h/rpm (0,0224 lb/h/rpm), la Extrusora "B" alimenta la capa central y tiene una eficiencia de 12 g/h/rpm (0,0272 lb/h/rpm) y la Extrusora "C" alimenta la capa de burbuja externa y tiene una eficiencia de 9 g/h/rpm (0,020 lb/h/rpm).

### *Perfil de extrusora para los Ejemplos 4-23*

Caudal salida (lb/h)	2,8-8,3	1,3-1,5 kg/h
Temperatura del fundido (°F)	390-413	199-212°C
Huelgo de la boquilla (milésimas de pulgada)	33	0,084 cm
Relación de soplado, BUR	1,6	
Altura de la línea helada (pulgadas)	3	7,6 cm
Ancho de la película plana (pulgadas)	5	12,7 cm

Se usó una película mayor para producir la película para los Ejemplos 1-3. El perfil de la extrusora se indica a continuación:

Caudal de salida (lb/h)	188,4	85,6 kg/h
Temperatura del fundido (°F)	457 [236,1]	236°C
Huelgo de la boquilla (milésimas de pulgada)	110	0,28 cm
Relación de soplado, BUR	2,2	
Altura de la línea helada (pulgadas)	28	71 cm
Ancho de la película plana (pulgadas)	20,8	53 cm

Aunque la invención ha sido descrita con respecto a un número limitado de modos de realización, las características específicas de un modo de realización no deben ser atribuidas a otros modos de realización de la invención. Ningún modo de realización único es representativo de todos los aspectos de la invención. En algunos modos de realización, las composiciones o los procedimientos pueden incluir numerosos compuestos o etapas no mencionados en la presente memoria.

## ES 2 337 395 T3

En otras realizaciones, las composiciones o procedimientos no incluyen o están esencialmente libres de cualquier compuesto o etapa no enumerados en la presente memoria. Existen variaciones y modificaciones a partir de los modos de realización descritos. Finalmente, cualquier número revelado en la presente memoria se interpretará que significa aproximado, independientemente de si se usa al describir el número la palabra “aproximado” o “aproximadamente”.

5 Las reivindicaciones adjuntas pretenden cubrir todas estas modificaciones y variaciones que estén dentro del alcance de la invención.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

## REIVINDICACIONES

1. Una película que comprende al menos un interpolímero multibloques de etileno/ $\alpha$ -olefina, en la que el interpo-

límero de etileno/ $\alpha$ -olefina:

- (a) tiene una  $M_w/M_n$  de 1,7 a 3,5, al menos un punto de fusión,  $T_m$ , en grados centígrados y una densidad,  $d$ , en gramos/centímetro cúbico, correspondiendo los valores numéricos de  $T_m$  y  $d$  a la relación:

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

o

- (b) tiene una  $M_w/M_n$  de 1,7 a 3,5, y se **caracteriza** por un calor de fusión,  $\Delta H$  en J/g, y un valor de delta,  $\Delta T$ , en grados centígrados definido como la diferencia de temperatura entre el pico de DSC mayor y el pico de CRYSTAF mayor, teniendo los valores numéricos de  $\Delta T$  y  $\Delta H$  las siguientes relaciones:

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

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

donde el pico de CRYSTAF se determina usando al menos 5 por ciento del polímero acumulado, y si es menor que 5 por ciento del polímero tiene un pico de CRYSTAF identificable, entonces la temperatura de CRYSTAF es  $30^\circ\text{C}$ ; o

- (c) se **caracteriza** por una recuperación elástica,  $Re$ , en porcentaje a una deformación de 300 por ciento y 1 ciclo medida con una película moldeada por compresión del interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina y tiene una densidad,  $d$ , en gramos/centímetro cúbico,

donde los valores numéricos de  $Re$  y  $d$  satisfacen la siguiente relación cuando el interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina está sustancialmente exento de una fase reticulada:

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

o

- (d) tiene un contenido de comonómero de una fracción por TREF que eluye entre  $40^\circ\text{C}$  y  $130^\circ\text{C}$  mayor o igual que la cantidad  $(-0,2013) T + 21,07$ , donde  $T$  es el valor numérico de la temperatura de elución por ATREF en el pico en  $^\circ\text{C}$ ; y comprende además un segundo polímero.

2. La película de la reivindicación 1, en la que el segundo polímero comprende polietileno ramificado heterogéneamente.

3. La película de la reivindicación 1, que comprende al menos 20 por ciento en peso de al menos un copolímero multibloques de etileno/ $\alpha$ -olefina, estando el interpolímero multibloques de etileno/ $\alpha$ -olefina **caracterizado** por:

- una densidad de al menos  $0,89 \text{ g/cm}^3$  ( $\text{g/cc}$ );
- un índice de fluidez ( $I_2$ ) de 0,1 a 1,5 g/10 min;
- una relación de índices de fluidez  $I_{10}/I_2$  de al menos 7;
- un pico mayor por DSC de  $110$  a  $140^\circ\text{C}$ ;
- un pico mayor de CRYSTAF de  $55$  a  $95^\circ\text{C}$ ; y
- una polidispersión,  $M_w/M_n$ , de 1 a 4,5.

4. La película de la reivindicación 3, en la que el interpolímero multibloques de etileno/ $\alpha$ -olefina comprende una fracción de polímero que eluye por encima de aproximadamente  $60^\circ$  cuando se fraccionan usando TREF y en la que no eluye fracción sustancial entre  $40$  y  $50^\circ\text{C}$ .

## ES 2 337 395 T3

5. La película de las reivindicaciones 3 ó 4 que presenta una resistencia al desgarro media Elmendorf en dirección de la máquina (MD) de al menos 98425 g/cm (250 g/milésima de pulgada).

6. La película de las reivindicaciones 3 ó 4 que presenta, en un ensayo de impacto con dardo normalizado, una resistencia de al menos 59055 g/cm (150 gramos/milésima de pulgada).

7. La película de la reivindicación 3, en la que el copolímero multibloques de etileno/ $\alpha$ -olefina se **caracteriza** por:

- a. una densidad de al menos 0,89 g/cm<sup>3</sup> (g/cc);
- b. un índice de fluidez (I<sub>2</sub>) de 0,1 a 1,0 g/10 min; y
- c. una relación de índices de fluidez I<sub>10</sub>/I<sub>2</sub> de al menos 7.

8. La película de la reivindicación 1, que comprende al menos 20 por ciento en peso de al menos un copolímero multibloques de etileno/ $\alpha$ -olefina, estando el copolímero multibloques de etileno/ $\alpha$ -olefina **caracterizado** por:

- a. una densidad de al menos 0,89 g/cm<sup>3</sup> (g/cc);
- b. un índice de fluidez (I<sub>2</sub>) de 0,1 a 1,0 g/10 min; y
- c. una relación de índices de fluidez I<sub>10</sub>/I<sub>2</sub> de al menos 7;

9. La película de la reivindicación 8, en la que el interpolímero multibloques de etileno/ $\alpha$ -olefina comprende una fracción de polímero que eluye por encima de 60° cuando se fracciona usando TREF y en la que no eluye fracción sustancial entre 40 y 50°C.

10. La película de las reivindicaciones 8 ó 9 que presenta una resistencia al desgarro media Elmendorf en dirección de la máquina (MD) de al menos 98425 g/cm (250 g/milésima de pulgada).

11. La película de las reivindicaciones 8 ó 9 que presenta, en un ensayo de impacto con dardo normalizado, una resistencia de al menos 59055 g/cm (150 gramos/milésima de pulgada).

12. La película de la reivindicación 8 que comprende además el resto de un agente de transferencia de cadena.

13. La película de la reivindicación 8 que comprende además el resto de dietil zinc.

14. La película de la reivindicación 8, en la que el interpolímero multibloques de etileno/ $\alpha$ -olefina puede **caracterizarse** por tener al menos dos picos de elución diferenciados cuando se fracciona usando TREF, eluyendo el pico mayor por encima de 95°C.

15. La película de la reivindicación 8 que comprende además de al menos 20 por ciento (en peso sobre la película total) al 90 por ciento (en peso sobre la película total) de al menos un polímero de etileno heterogéneo que tiene una densidad de 0,93 g/cm<sup>3</sup> a 0,965 g/cm<sup>3</sup>.

16. La película de la reivindicación 1 que tiene una composición que comprende:

- (1) de 30 a 60 por ciento en peso de al menos un copolímero multibloques de etileno/ $\alpha$ -olefina, estando el copolímero multibloques de etileno/ $\alpha$ -olefina **caracterizado** por:

- a. una densidad de 0,89 a 0,91 g/cm<sup>3</sup> (g/cc);
- b. un índice de fluidez (I<sub>2</sub>) de 0,1 a 0,3 g/10 min;

- (2) de 40 a 70 por ciento en peso de un polímero de etileno heterogéneo;

en la que el interpolímero multibloques de etileno/ $\alpha$ -olefina comprende una fracción de polímero que eluye por encima de 60° cuando se fraccionan usando TREF y en la que no eluye fracción sustancial entre 40 y 50°C.

17. La película de la reivindicación 16, en la que el polímero de etileno heterogéneo presenta un índice de fluidez (I<sub>2</sub>) de 1,2 a 2 g/10 minutos.

## ES 2 337 395 T3

18. La película de las reivindicaciones 16 ó 17, en la que el polímero de etileno heterogéneo presenta una densidad de 0,92 a 0,94 g/cm<sup>3</sup>.

19. La película de las reivindicaciones 16 ó 17, en la que la composición presenta un índice de fluidez (I<sub>2</sub>) de 0,7 a 0,9 g/10 minutos y una densidad de 0,91 a 0,93 g/cm<sup>3</sup>.

20. La película de la reivindicación 1, que comprende al menos 20 por ciento en peso de al menos un copolímero multibloques de etileno/ $\alpha$ -olefina, estando el copolímero multibloques de etileno/ $\alpha$ -olefina **caracterizado** por:

- a. una densidad de al menos 0,89 g/cm<sup>3</sup> (g/cc);
- b. un índice de fluidez (I<sub>2</sub>) de 0,1 a 1,0 g/10 min;
- c. una relación de índices de fluidez I<sub>10</sub>/I<sub>2</sub> de al menos 7;
- d. una distribución de peso molecular, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>, mayor que 1,3; y

en la que el copolímero se **caracteriza** además por:

- (1) tener una fracción molecular que eluye de 40°C a 130°C cuando se fracciona usando TREF, **caracterizada** porque la fracción tiene un índice de bloques de al menos 0,5 y hasta 1; o
- (2) tener un índice medio de bloques mayor que cero y hasta 1,0; o
- (3) tanto (1) como (2).

21. La película de la reivindicación 20, en la que el interpolímero multibloques de etileno/ $\alpha$ -olefina comprende una fracción de polímero que eluye por encima de 60° cuando se fracciona usando TREF y en la que no eluye fracción sustancial entre 40 y 50°C.

22. La película de las reivindicaciones 20 ó 21 que presenta una resistencia al desgarro media Elmendorf en dirección de la máquina (MD) de al menos 98425 g/cm (250 g/milésima de pulgada).

23. La película de las reivindicaciones 20 ó 21 que presenta, en un ensayo de impacto con dardo normalizado, una resistencia de al menos 59055 g/cm (150 gramos/milésima de pulgada).

24. La película de la reivindicación 20 que comprende además el resto de un agente de transferencia de cadena.

25. La película de la reivindicación 20 que comprende además el resto de dietil zinc.

26. La película de una cualquiera de las reivindicaciones 20 ó 21, en la que el interpolímero multibloques de etileno/ $\alpha$ -olefina puede **caracterizarse** por tener al menos dos picos de elución diferenciados cuando se fracciona usando TREF, eluyendo el pico mayor por encima de aproximadamente 95°C.

27. La película de una cualquiera de las reivindicaciones 20 ó 21 que comprende además de al menos aproximadamente 20 por ciento (en peso sobre la película total) a aproximadamente 90 por ciento (en peso sobre la película total) de al menos un polímero de etileno heterogéneo que tiene una densidad de 0,93 g/cm<sup>3</sup> a 0,965 g/cm<sup>3</sup>.

28. La película de la reivindicación 1 que tiene una composición que comprende:

- (1) de 30 a 60 por ciento en peso de al menos un copolímero multibloques de etileno/ $\alpha$ -olefina, estando el copolímero multibloques de etileno/ $\alpha$ -olefina **caracterizado** por:
  - a. una densidad de 0,89 a 0,91 g/cm<sup>3</sup> (g/cc);
  - b. un índice de fluidez (I<sub>2</sub>) de 0,1 a 0,3 g/10 min;
  - d. una distribución de peso molecular, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>, mayor que 1,3; y

en la que el copolímero se **caracteriza** además por:

- (i) tener una fracción molecular que eluye de 40°C a 130°C cuando se fracciona usando TREF, **caracterizada** porque la fracción tiene un índice de bloques de al menos 0,5 y hasta 1; o

## ES 2 337 395 T3

(ii) tener un índice medio de bloques mayor que cero y hasta 1,0; o

(iii) tanto (i) como (ii); y

5 (2) de 40 a 70 por ciento en peso de un polímero de etileno heterogéneo;

en la que el interpolímero multibloques de etileno/ $\alpha$ -olefina comprende una fracción de polímero que eluye por encima de 60° cuando se fracciona usando TREF y en la que no eluye fracción sustancial entre 40 y 50°C.

10 29. La película de la reivindicación 28, en la que el polímero de etileno heterogéneo presenta un índice de fluidez ( $I_2$ ) de 1,2 a 2 g/10 minutos.

15 30. La película de las reivindicaciones 28 ó 29, en la que el polímero de etileno heterogéneo presenta una densidad de 0,92 a 0,94 g/cm<sup>3</sup>.

31. La película de las reivindicaciones 28 ó 29, en la que la composición presenta un índice de fluidez ( $I_2$ ) de 0,7 a 0,9 g/10 minutos y una densidad de 0,91 a 0,93 g/cm<sup>3</sup>.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



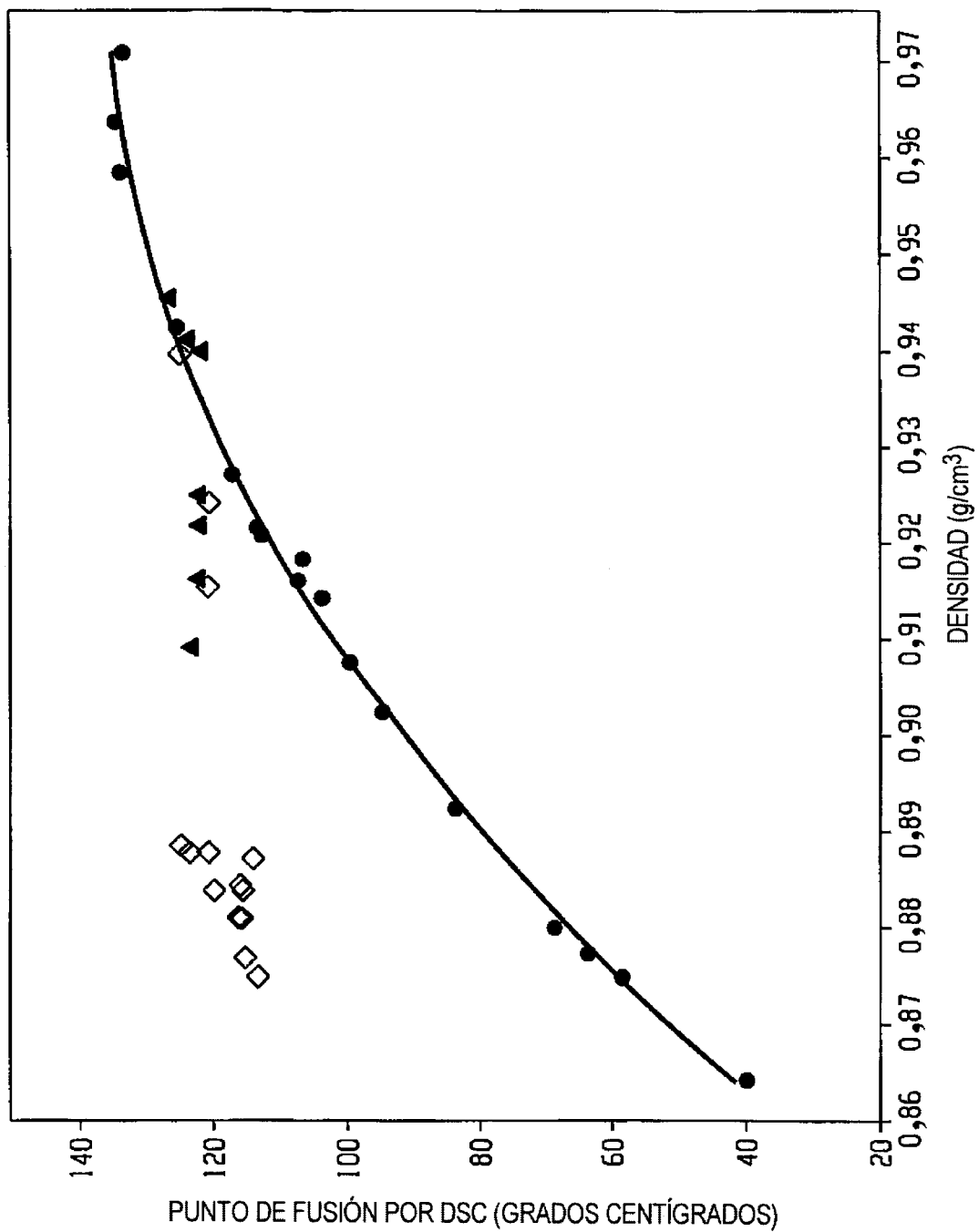


Fig. 1

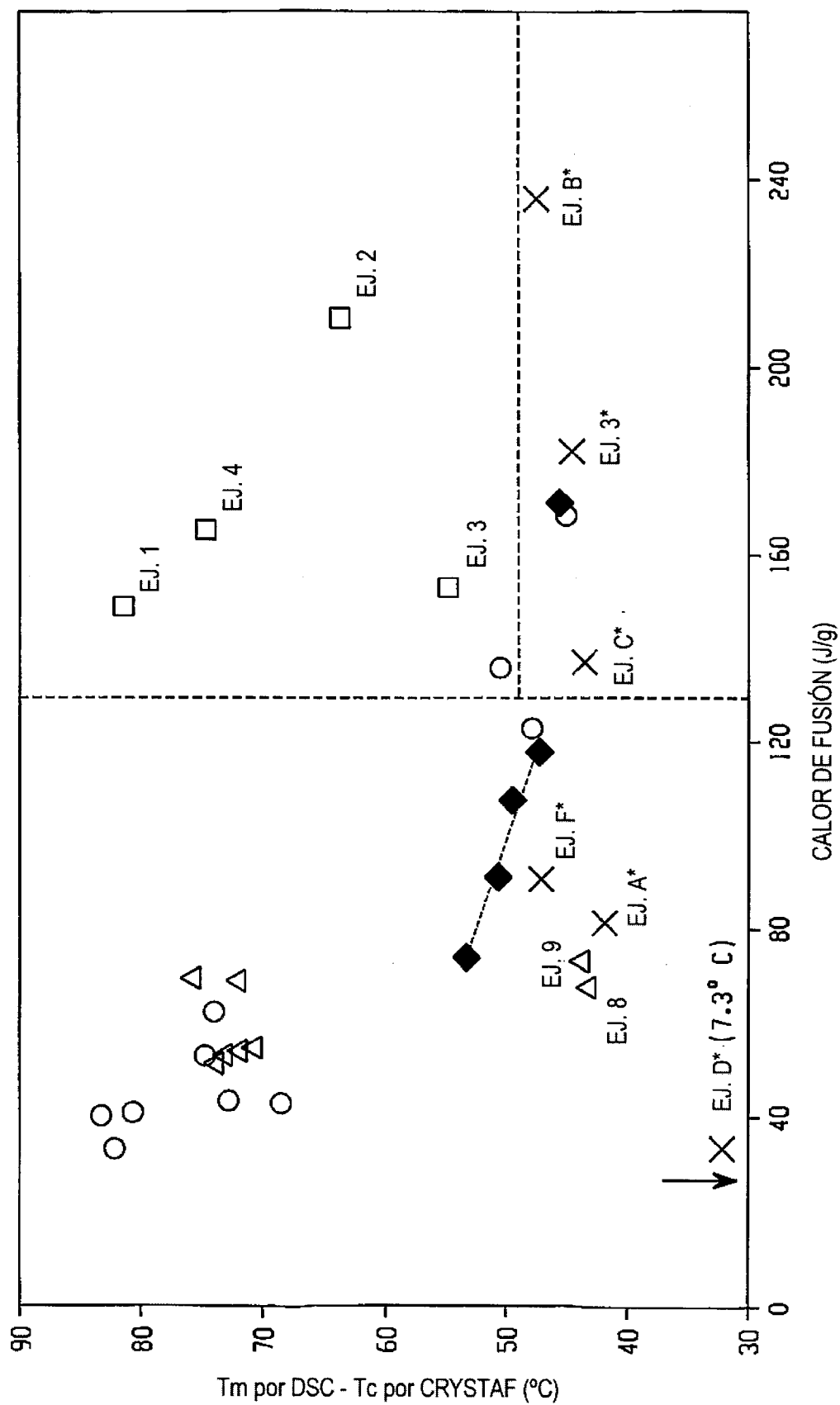


Fig. 2

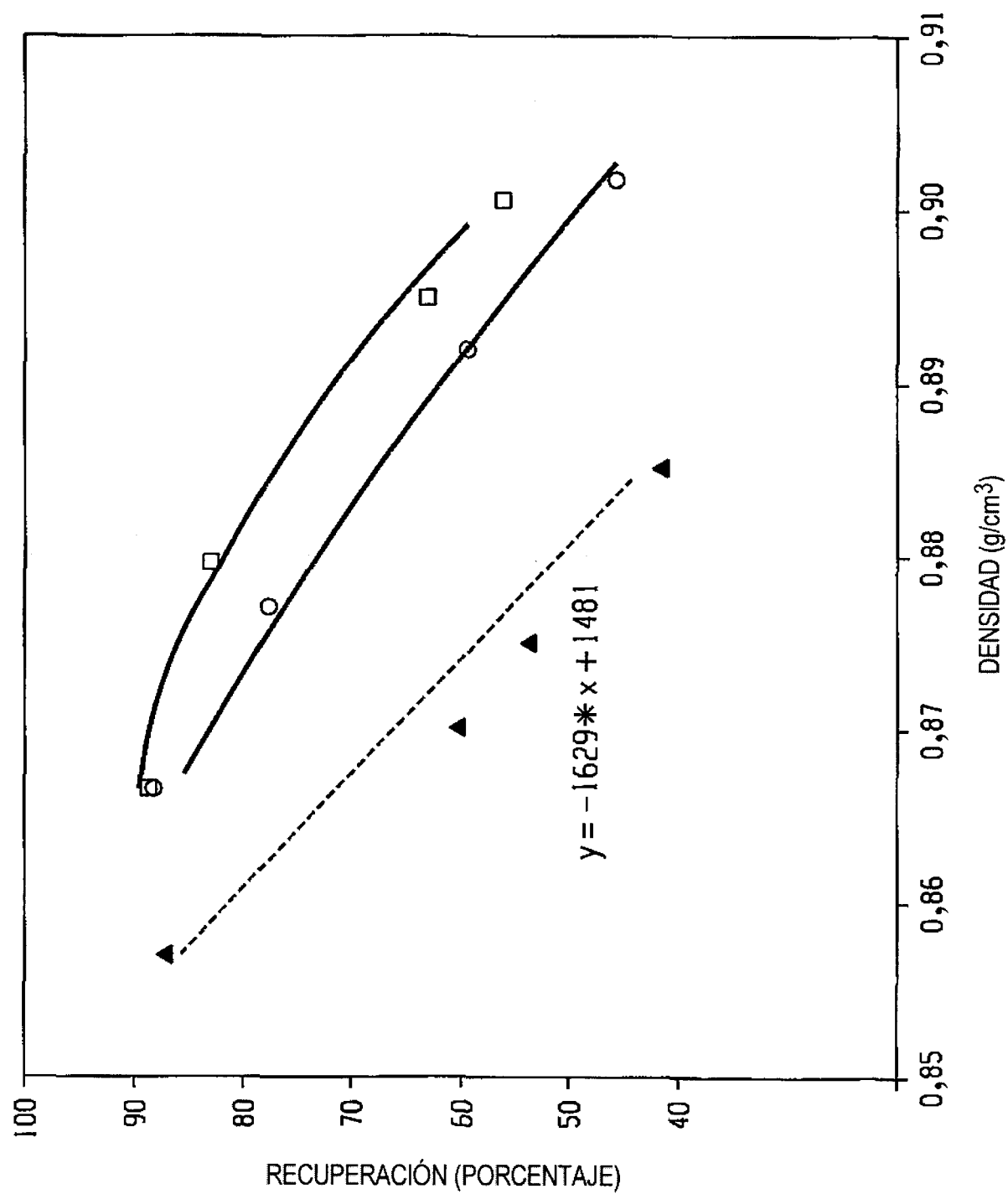


Fig. 3

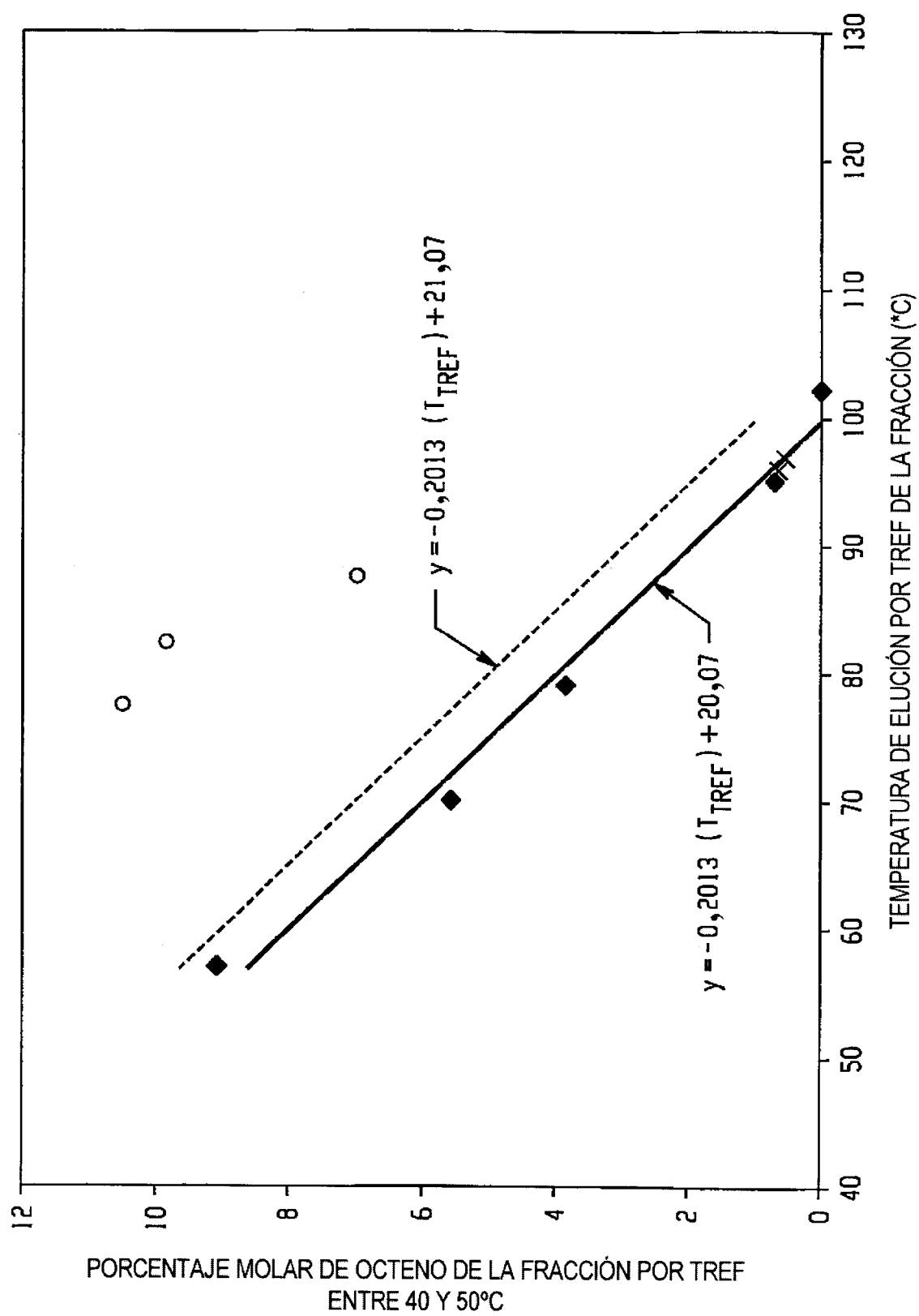
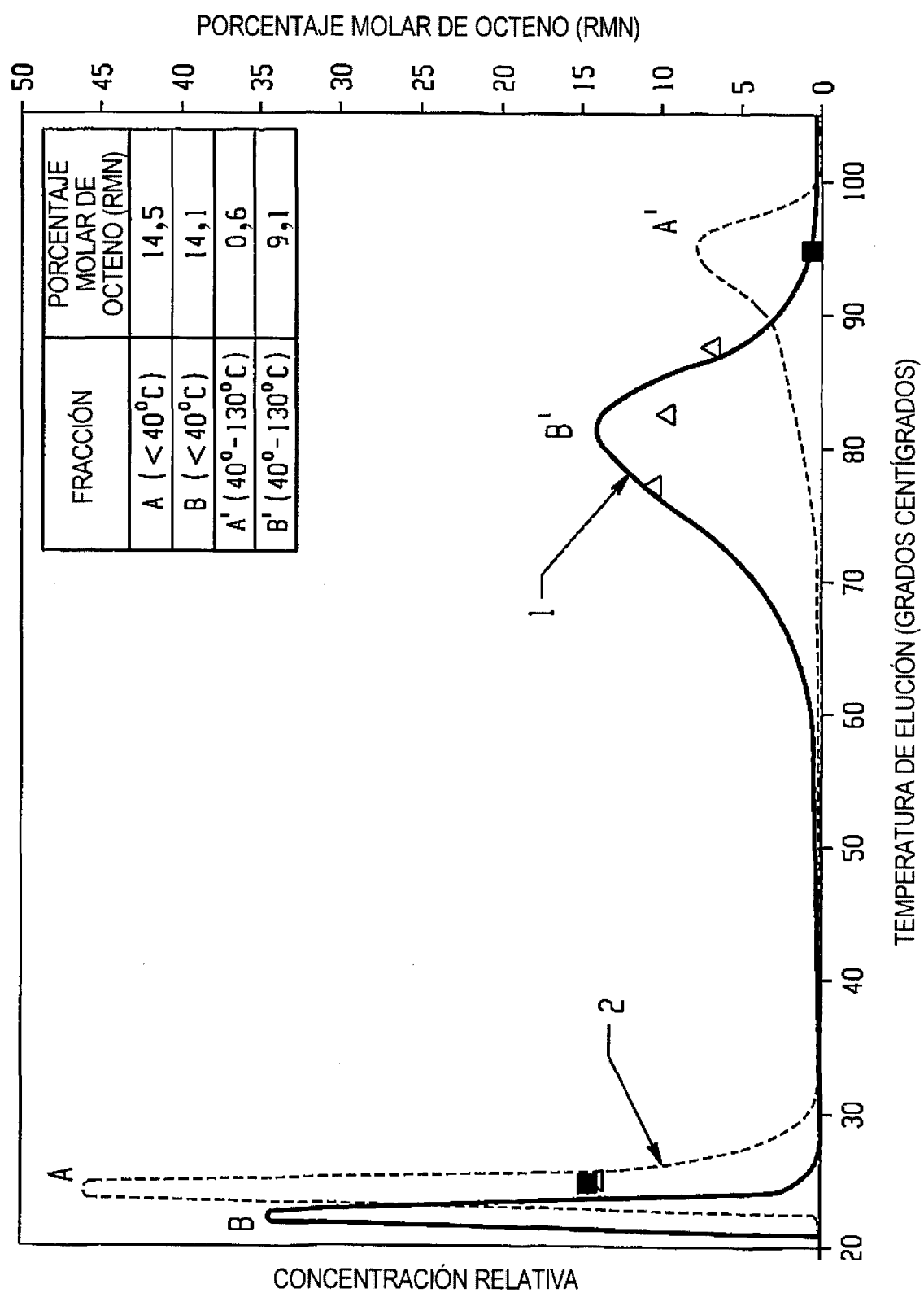


Fig. 4



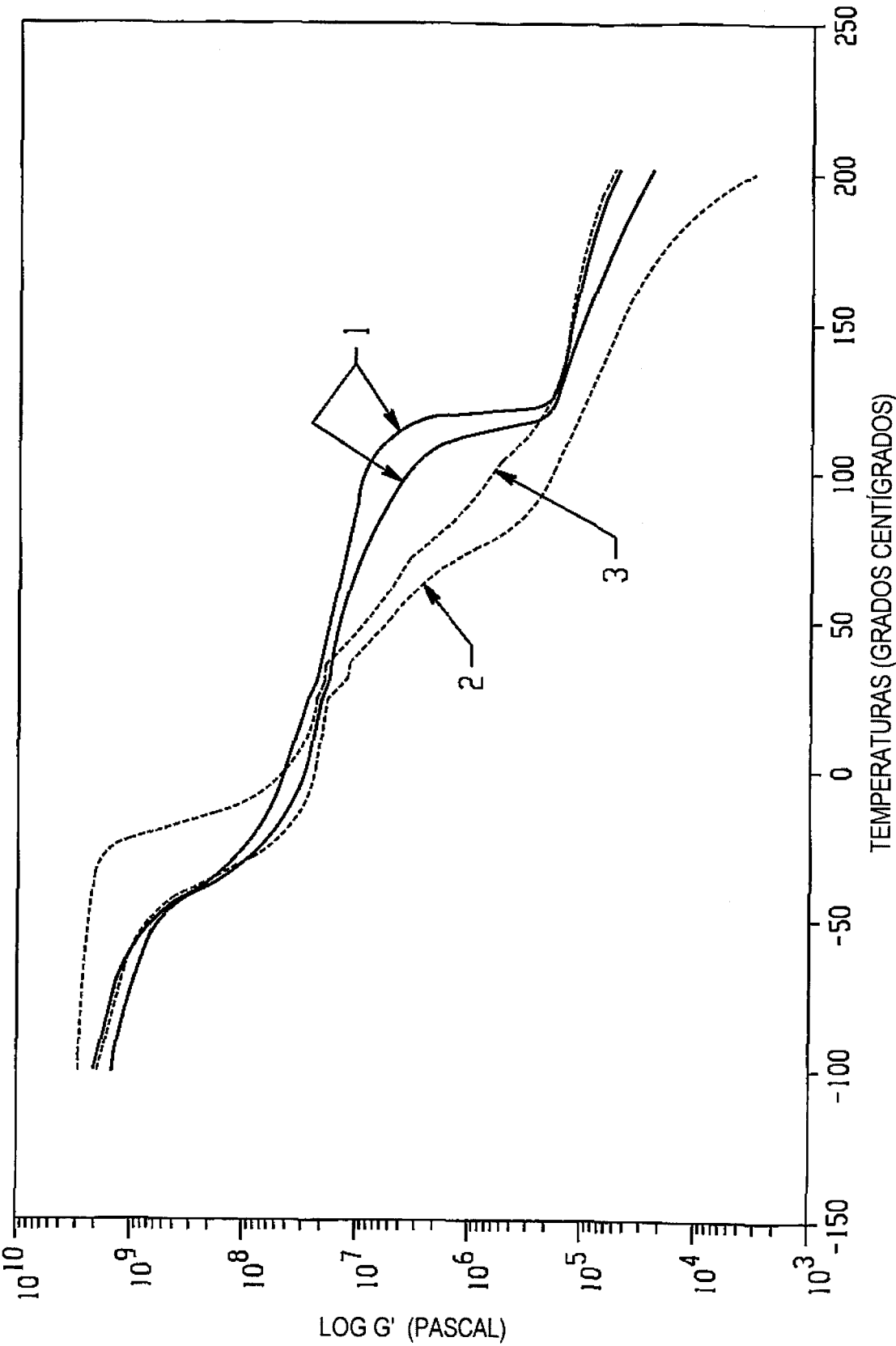


Fig. 6

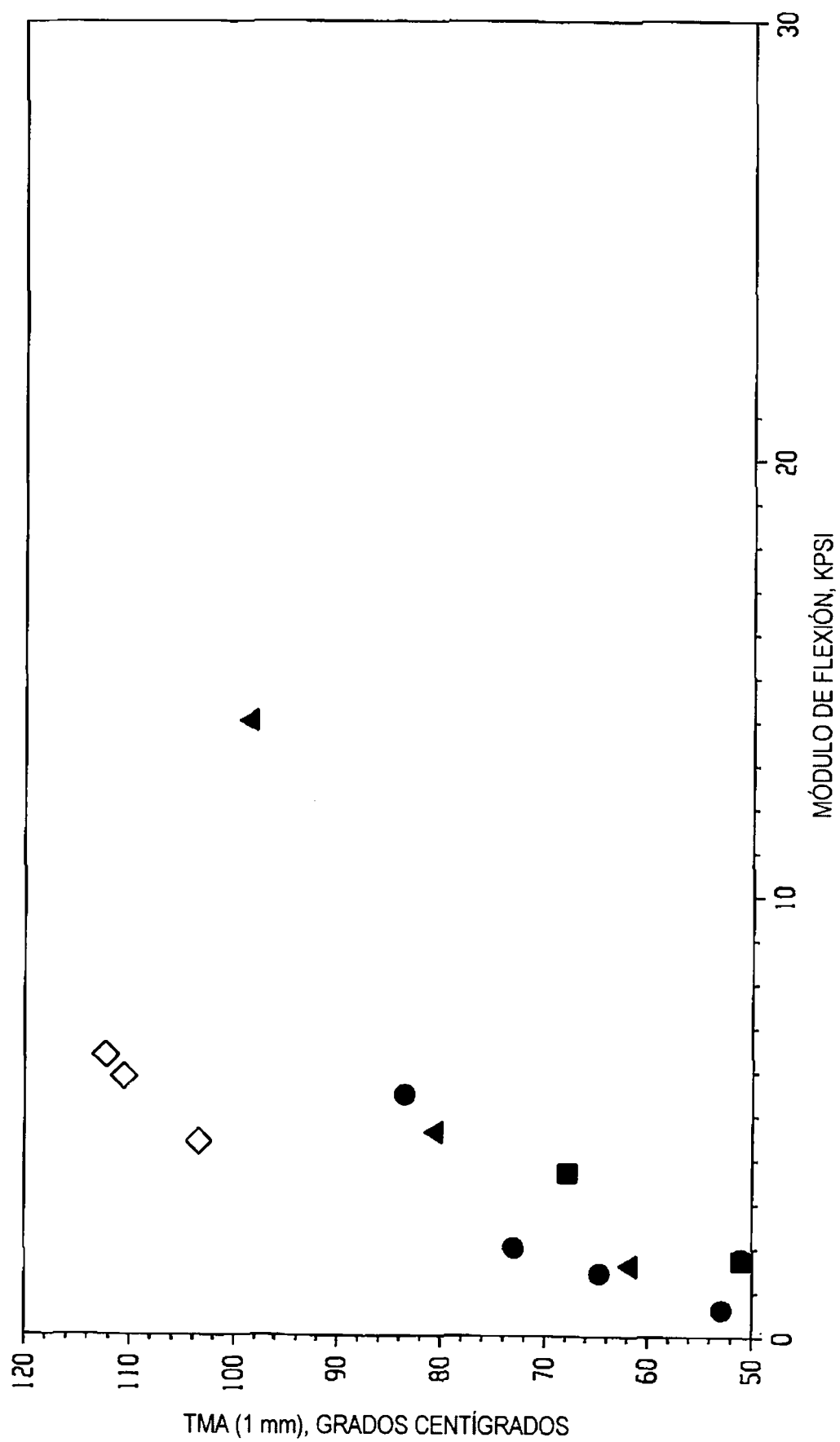


Fig. 7