



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 283 116**

51 Int. Cl.:
C08L 23/08 (2006.01)
D01F 6/30 (2006.01)
D01F 6/46 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **99924344 .7**
86 Fecha de presentación : **18.05.1999**
87 Número de publicación de la solicitud: **1088030**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **04.04.2001**

54 Título: **Artículos que tienen elasticidad a temperatura elevada obtenidos a partir de polímeros de etileno irradiados y reticulados y método para su obtención.**

30 Prioridad: **18.05.1998 US 86059 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.10.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.10.2007

73 Titular/es: **DOW GLOBAL TECHNOLOGIES Inc.**
Washington Street, 1790 Building
Midland, Michigan 48674, US

72 Inventor/es: **Langohr, Michael, F.;**
Patel, Rajen, M.;
Bensason, Selim;
Martin, Jill, M.;
Ho, Thoi, H. y
Schrock, Nancy, J.

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 283 116 T3

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

DESCRIPCIÓN

Artículos que tienen elasticidad a temperatura elevada obtenidos a partir de polímeros de etileno irradiados y reticulados y método para su obtención.

La presente invención se refiere a un artículo elástico reticulado, resistente al calor, que tiene elasticidad a temperatura elevada, que comprende un polímero de etileno curado, irradiado o reticulado, y a un método para preparar un artículo elástico reticulado, resistente al calor. En particular, la invención se refiere a un artículo conformado (por ejemplo, película o fibra) caracterizado por la resistencia al calor y una elasticidad mejorada a temperaturas elevadas, y que comprende un polímero de etileno homogéneamente ramificado sustancialmente curado, irradiado o reticulado. El artículo elástico mejorado de la presente invención es particularmente adecuado para el uso en aplicaciones donde se debe mantener una buena elasticidad a temperaturas elevadas, tales como, por ejemplo, artículos de higiene personal y prendas desechables para el control de las infecciones a temperaturas corporales de aproximadamente 38°C.

Se necesitan materiales con estirabilidad y elasticidad excelentes para fabricar diversos artículos desechables o duraderos tales como, por ejemplo, compresas para la incontinencia, pañales desechables, calzoncillos de aprendizaje, ropa de deporte y tapicería de muebles. La estirabilidad y elasticidad son atributos de rendimiento que hacen la función de efectuar un ajuste estrechamente adaptado al cuerpo del usuario o a la estructura del artículo. Es deseable mantener el ajuste adaptado durante el uso repetido, las extensiones y retracciones a las temperaturas corporales. Además, para artículos para incontinencia, la estirabilidad y elasticidad son particularmente deseables para asegurar la comodidad y proporcionar seguridad contra filtraciones no deseadas.

Los artículos desechables son típicamente materiales compuestos elásticos preparados a partir de una combinación de películas poliméricas, fibras, láminas y materiales absorbentes, así como de una combinación de tecnologías de fabricación. Mientras que las fibras se preparan por procedimientos bien conocidos tales como hilado, soplado en fusión, hilado en fusión y técnicas de bobinado continuo de filamentos, los procedimientos de formación de películas y láminas implican típicamente técnicas conocidas de extrusión y co-extrusión, por ejemplo, película soplada, película colada, extrusión de perfiles, moldeo por inyección, revestimiento por extrusión y laminación por extrusión.

Un material se caracteriza típicamente como elástico cuando tiene un porcentaje alto de recuperación elástica (es decir, un bajo porcentaje de deformación permanente) después de la aplicación de una fuerza orientadora. Idealmente, los materiales elásticos se caracterizan por una combinación de tres propiedades importantes, es decir, un porcentaje bajo de deformación permanente, una baja tensión o carga en la deformación, y un porcentaje bajo de relajación de la tensión o carga. Es decir, debe haber (1) un bajo requerimiento de tensión o carga para estirar el material, (2) ninguna o poca relajación de la tensión o descarga una vez que el material es estirado, y (3) una recuperación completa o alta a las dimensiones originales después de interrumpir el estiramiento, orientación o deformación.

La lycra (spandex) es un material elástico de poliuretano segmentado que es conocido por exhibir buenas propiedades elásticas. Pero la Lycra tiende a ser de coste extremadamente prohibitivo para muchas de las aplicaciones. Además, la Lycra, como las gomas naturales, tiende a exhibir una deficiente resistencia ambiental al ozono, el cloro y las altas temperaturas, especialmente en presencia de humedad.

La goma natural, como describe Ferdinand Rodriguez en *Principles of Polymer Systems*, págs. 242-43, McGraw-Hill (1982), muestra, de manera general, disminuciones en el alargamiento a la rotura con el incremento en el grado de reticulación. Además, a grados de reticulación altos, incluso la tenacidad en la rotura puede disminuir en la goma natural.

Se describen materiales elásticos tales como películas, bandas, revestimientos, tiras y láminas que comprenden al menos un polímero de etileno sustancialmente lineal en la patente de EE.UU. N° 5.472.775, de Obijeski *et al.* Pero la patente de EE.UU. N° 5.472.775 no describe el rendimiento de estos materiales a temperaturas elevadas (es decir, a temperaturas por encima de la temperatura ambiente).

La solicitud de patente internacional WO 94/25647 (Knight *et al.*) describe fibras y telas elásticas preparadas a partir de polímeros de etileno sustancialmente lineales homogéneamente ramificados. Se dice que las fibras poseen una recuperación de al menos 50 por ciento (es decir, menos que o igual a 50% de deformación permanente) a un 100 por ciento de deformación. Pero no hay descripción en la solicitud de patente internacional WO 94/25647 con respecto a la elasticidad de estas fibras a temperaturas elevadas, ni hay ninguna descripción con respecto a la resistencia a altas temperaturas.

La patente de EE.UU. N° 5.322.728, de Davey *et al.*, describe fibras elásticas comprendidas de polímeros de etileno preparados con catalizadores de sitio único. Pero los polímeros no están curados, irradiados o reticulados y por tanto se cree que exhiben una elasticidad deficiente a temperatura elevada.

La solicitud de patente internacional WO 95/29197 (Penfold *et al.*), describe polímeros sustancialmente de etileno, injertados con silano, curables, que son útiles para el uso en revestimientos de alambres y cables, burletes aislantes y fibras. La solicitud de patente internacional WO 95/29197 presenta ejemplos que incluyen fibras que comprenden polímeros sustancialmente de etileno, injertados con silano, que tienen densidades de 0,868 g/cm³ y 0,870 g/cm³. Aunque se muestra que las fibras de los ejemplos exhiben una recuperación elástica mejorada a temperaturas elevadas,

ES 2 283 116 T3

no hay descripción con respecto al porcentaje de rendimiento de relajación de la tensión o carga a temperaturas elevadas.

La patente de EE.UU. N° 5.324.576, de Reed *et al.*, describe una hoja no tejida de microfibras de co-polímeros de etileno/alfa-olefina reticulados por radiación, que tienen preferiblemente una densidad menor que 0,9 g/cm³. Los ejemplos presentados en la patente de EE.UU. N° 5.324.576 comprenden polímeros de etileno que tienen densidades poliméricas mayores que o iguales a 0,871 g/cm³, que son sometidos a radiación con haz de electrones. Pero Reed *et al.* no proporcionan ninguna descripción con respecto al rendimiento elástico de estos polímeros irradiados a temperaturas elevadas.

La patente de EE.UU. N° 5.525.257, de Kurtz *et al.*, describe que niveles bajos de irradiación, menores que 2 megarads, de polímeros de etileno lineales de baja densidad preparados con catalizadores Ziegler dan como resultado una estirabilidad y estabilidad de burbuja mejoradas, sin gelificación mensurable.

La patente de EE.UU. N° 4.425.393, de Benedyk *et al.*, describe fibras de módulo bajo que tienen diámetros en el intervalo de 0,5 a 3 mils (de aproximadamente 1 a aproximadamente 37 denier).

La patente canadiense N° 935.598, de Hardy *et al.*, describe fibras elásticas comprendidas de diversos polímeros de etileno, en las que las fibras son estiradas y reticuladas mientras están bajo tensión.

La patente de EE.UU. N° 4.957.790, de Warren, describe el uso de compuestos promotores de la reticulación por radiación y el uso de irradiación para preparar películas de polietileno lineal de baja densidad susceptibles de ser encogidas por el calor, que tienen una tasa de orientación incrementada durante la fabricación. En los ejemplos proporcionados en ella, Warren emplea polímeros de etileno preparados por catalizadores Ziegler que tienen densidades mayores que o iguales a 0,905 g/cm³.

A pesar de las diversas descripciones relacionadas con artículos poliméricos elásticos de etileno, que incluyen artículos que comprenden polímeros de etileno curables, irradiados y/o reticulados, hay una necesidad actual de artículos elásticos económicamente rentables que tengan buena resistencia al calor y elasticidad a temperaturas elevadas, especialmente a temperaturas corporales humanas de aproximadamente 38°C. Hay también una necesidad de un método de preparar artículos elásticos que tengan buena elasticidad a temperaturas elevadas. Los autores de la invención han descubierto que estos y otros objetos pueden ser cumplidos completamente por la invención descrita en la presente memoria.

Los autores de la invención han descubierto artículos elásticos que comprenden un polímero de etileno sustancialmente curado, irradiado o reticulado, en el que el polímero se caracteriza por tener una densidad polimérica menor que 0,89 g/cm³, especialmente menor que 0,87 g/cm³ y lo más especialmente menor que o igual a 0,865 g/cm³ (o una cristalinidad por calorimetría de barrido diferencial (DSC) a 23°C menor que 26 por ciento en peso, especialmente menor que 12 por ciento en peso y lo más especialmente menor que o igual a 8,5 por ciento en peso). Estos nuevos artículos exhiben una excelente elasticidad a temperatura ambiente y a temperaturas elevadas.

El aspecto amplio de la invención proporciona, según la reivindicación 1, un artículo resistente al calor que comprende un interpolímero de etileno, que ha sido irradiado y reticulado, en el que el interpolímero comprende etileno interpolimerizado con al menos un otro monómero, y caracterizado por tener:

a) un interpolímero que tiene una densidad menor que 0,89 g/cm³ o una cristalinidad DSC a 23°C, determinada usando calorimetría de barrido diferencial, menor que aproximadamente 26 por ciento en peso antes de ser conformado, irradiado y reticulado, y

b) en forma de fibra hilada en fusión, un valor menor que 0,75 para la expresión

$$\text{Abs} [\Delta E/E_0] + \text{Abs} (\Delta T/T_0)$$

en la que ΔE y ΔT se toman de una representación gráfica tensión-deformación, determinada usando un tensiómetro Instron a 500 mm/minuto de velocidad de cruceta y 10,2 cm de dimensión de referencia, y a partir de cuatro replicaciones de cinco muestras de fibra;

ΔE se toma como la diferencia en el porcentaje de alargamiento entre el polímero irradiado y reticulado y el interpolímero sin irradiar y sin reticular a una tenacidad de 0,4 gramos/denier; E_0 se toma como el porcentaje de alargamiento del interpolímero sin irradiar y sin reticular a una tenacidad de 0,4 gramos/denier;

ΔT se toma como la diferencia en tenacidad (en gramos/denier) entre el polímero irradiado y reticulado y el polímero sin irradiar y sin reticular a un porcentaje de alargamiento de 300 por ciento; y T_0 se toma como la tenacidad (en gramos/denier) del interpolímero sin irradiar y sin reticular a un porcentaje de alargamiento de 300 por ciento, y Abs indica valor absoluto.

Las realizaciones preferidas de la invención se presentan en las reivindicaciones dependientes.

ES 2 283 116 T3

Otro aspecto de la invención es un artículo elástico conformado resistente al calor que comprende al menos un interpolímero de etileno que ha sido curado, irradiado o reticulado, en el que el interpolímero comprende etileno interpolimerizado con al menos un otro monómero, y se caracteriza por tener:

- 5 (a) una densidad polimérica menor que $0,87 \text{ g/cm}^3$;
- (b) un porcentaje de deformación permanente menor que 60 a 23°C y 200 por ciento de deformación, cuando se mide a un grosor de 2 mil (51 mm) usando un tensiómetro Instron después de ser conformado, curado, irradiado o reticulado,
- 10 (c) un porcentaje de relajación de la tensión menor que o igual a 25 a 23°C y 200 por ciento de deformación, cuando se mide a un grosor de 2 mil (51 mm) usando un tensiómetro Instron después de ser conformado, curado, irradiado o reticulado, y
- 15 (d) un porcentaje de relajación de la tensión menor que o igual a 55 a 38°C y 200 por ciento de deformación, cuando se mide a un grosor de 2 mil (51 mm) usando un tensiómetro Instron después.

Un tercer aspecto de la invención es un método de preparar un artículo elástico, que comprende las etapas de

- 20 (a) proporcionar un interpolímero de etileno que tiene una densidad menor que $0,87 \text{ g/cm}^3$,
- (b) fabricar el artículo a partir del interpolímero, y
- (c) después de la fabricación, someter el artículo a calor o radiación ionizante o ambos.

Un cuarto aspecto de la invención es un método de preparar un artículo elástico, que comprende las etapas de

- 25 (a) proporcionar un interpolímero de etileno que tiene una densidad menor que $0,87 \text{ g/cm}^3$,
- 30 (b) incorporar un aditivo promotor de la reticulación por radiación en el interpolímero,
- (c) fabricar el artículo a partir del interpolímero, y
- (d) después de la fabricación, someter el artículo a calor o radiación ionizante o ambos.

35 De nuevo, las realizaciones preferidas se presentan en las subreivindicaciones respectivas.

Preferiblemente, el artículo se fabrica usando una técnica de extrusión (es decir, el método consiste en fundir el interpolímero). Las técnicas de extrusión adecuadas incluyen, pero no están limitadas a, técnica de hilado de fibras en fusión, soplado de fibras en fusión, soplado de películas, película colada, moldeo por inyección o rotomoldeo. Preferiblemente, el extrudado, filamento, hoja o pieza se deja enfriar o es enfriado hasta temperatura ambiente (es decir, se deja que solidifique sustancialmente) antes de la aplicación de calentamiento adicional o radiación ionizante.

45 En una realización preferida de la invención, el polímero de etileno es un polímero de etileno homogéneamente ramificado, especialmente un polímero de etileno sustancialmente lineal. En otra realización preferida, la radiación ionizante es proporcionada por irradiación con haz de electrones.

Los autores de la invención han descubierto que (a diferencia de las gomas naturales) el curado, irradiación o reticulación (densidades de reticulación incrementadas) no disminuye el alargamiento a la rotura o la tenacidad a la rotura para polímeros de etileno homogéneamente ramificados que tienen una densidad polimérica menor que $0,89 \text{ g/cm}^3$, y que los artículos (especialmente fibras) de polímeros de etileno homogéneamente ramificados curados, irradiados o reticulados exhiben una resistencia al calor sustancialmente mejorada.

55 Los autores de la invención descubrieron también que hay un subconjunto de polímeros de etileno que proporcionan resultados de rendimiento elástico completamente inesperados cuando se curan, irradian o reticulan. En particular, los autores de la invención encontraron, para el amplio intervalo de densidades poliméricas por encima y por debajo de $0,87 \text{ g/cm}^3$, que el curado, irradiación o reticulación disminuye drásticamente el rendimiento del porcentaje de deformación permanente (es decir, mejoran la elasticidad o recuperación elástica) y no tienen efecto sustancial sobre el rendimiento del porcentaje de relajación de la tensión o carga ambiente. Pero, aunque tendiendo a afectar de manera adversa (es decir, incrementar) o a no tener efecto sobre el porcentaje de relajación de la tensión o carga a temperaturas elevadas para polímeros que tengan densidades iguales a o mayores que $0,87 \text{ g/cm}^3$, sorprendentemente el curado, irradiación y reticulación disminuye (es decir, mejora) el rendimiento del porcentaje de relajación de la tensión o carga a temperatura elevada del interpolímero de etileno que tiene una densidad polimérica menor que $0,87 \text{ g/cm}^3$ o una cristalinidad por DSC a 23°C menor que 12 por ciento en peso. Es decir, curar, irradiar o reticular es un medio eficaz para proporcionar materiales y artículos elásticos caracterizados por tener excelentes características de relajación de la tensión a temperatura elevada.

ES 2 283 116 T3

No sólo es la drásticamente diferente respuesta a la irradiación o reticulación sorprendente en sí misma, estos resultados son sorprendentes por otras razones también. Por ejemplo, estos resultados son sorprendentes e inesperados porque a una densidad de $0,87 \text{ g/cm}^3$ los polímeros de etileno son ya sustancialmente amorfos. Es decir, normalmente se esperaría que un salto o transición en el rendimiento elástico atribuible al curado, irradiación o reticulación estuviera relacionado con la amorfosidad del polímero; pero según los datos de extracción en hexano a 50°C , determinados según el método de ensayo de la Food and Drug Administration (FDA) (Administración de Alimentos y Fármacos de Estados Unidos) expuesto en 21 37 C.F.R. § § 177.1520 (d) (3)(ii), los polímeros de etileno son sustancialmente amorfos a una densidad de $0,89 \text{ g/cm}^3$ e inferior. Dadas tan pequeñas diferencias en la amorfosidad o la cristalinidad, simplemente no se esperarían normalmente diferencias de elasticidad drásticas en respuesta a la irradiación o reticulación.

Por consiguiente, los artículos elásticos conformados de la presente invención exhiben una combinación única de propiedades, tales como la tenacidad a la rotura, alargamiento, recuperación elástica, resistencia al cloro y a disolventes aromáticos/polares, resistencia a la humedad, envejecimiento al calor y un excelente rendimiento mecánico a temperaturas altas comparados con materiales elásticos tradicionales, por ejemplo, goma natural y spandex.

La Fig. 1 es una representación gráfica del porcentaje de relajación de la tensión a 23°C frente a megarads de radiación con haz de electrones para los Ejemplos Inventivos 1 y 2 y los ensayos comparativos 3, 4 y 5.

La Fig. 2 es una representación gráfica del porcentaje de deformación permanente a 23°C frente a megarads de radiación de haz de electrones para los Ejemplos Inventivos 1 y 2 y los ensayos comparativos 3, 4 y 5.

La Fig. 3 es una representación gráfica del porcentaje de relajación de la tensión a 38°C frente a megarads de radiación de haz de electrones para el Ejemplo Inventivo 1 y el ensayo comparativo 4.

La Fig. 4 es una comparación tensión-deformación entre el Ejemplo Inventivo 6 y el ensayo comparativo 7.

La Fig. 5 es una representación gráfica del porcentaje de recuperación elástica (como porcentaje de alargamiento permanente) frente al porcentaje de alargamiento (deformación) para el Ejemplo Inventivo 6.

El término “elástico”, tal como se usa en la presente memoria, se refiere a un material que tiene una deformación permanente menor que 60 por ciento, especialmente menor que o igual a 25 por ciento (es decir, especialmente mayor que o igual a 87,5 por ciento de recuperación) a 200 por ciento de deformación, y es estirable hasta una longitud estirada, orientada de al menos 150 por ciento mayor que su longitud relajada, sin estirar. Los materiales elásticos también se denominan en la técnica elastómeros y elastoméricos”.

El término “no elástico”, tal como se usa en la presente memoria, significa que el material o artículo no es elástico como se define en la presente memoria (es decir, el material o artículo tiene un porcentaje de deformación permanente mayor que 25).

Los materiales y artículos elásticos incluyen el artículo curado, irradiado o reticulado o el interpolímero de etileno en sí o ambos, así como, pero no limitado a, una fibra, película, banda, cinta, tira, lámina, revestimiento y moldeo comprendido del interpolímero de etileno curado, irradiado y/o reticulado. Los artículos elásticos preferidos son la fibra y la película.

El término “radiado” o “irradiado”, tal como se usa en la presente memoria, significa que el polímero de etileno, el interpolímero de etileno conformado o el artículo comprendido del polímero de etileno fue sometido a al menos 3 megarads (o su equivalente) de dosis de radiación, ya hubiera o no una disminución mensurable en el porcentaje de extraíbles en xileno (es decir, incremento en gel insoluble). Es decir, puede que no resulte una reticulación sustancial de la irradiación.

Los términos “reticulado” y “sustancialmente reticulado”, tal como se usan en la presente memoria, significan que el polímero de etileno, el interpolímero de etileno conformado o el artículo comprendido del polímero de etileno se caracteriza por tener extraíbles en xileno menores que o iguales a 70 por ciento en peso (es decir, más que o igual a 30 por ciento en peso de contenido en gel), preferiblemente menores que o iguales a 40 por ciento en peso (es decir, mas que o igual a 60 por ciento en peso de contenido en gel), donde los extraíbles en xileno (y el contenido en gel) se determinan de acuerdo con ASTM D-2765.

Los términos “curado” y “sustancialmente curado”, tal como se usan en la presente memoria, significan que el interpolímero de etileno, el interpolímero de etileno conformado o el artículo comprendido del interpolímero de etileno fue sometido o expuesto a un tratamiento que indujo la reticulación. Tal como se usan en la presente memoria, los términos se refieren a interpolímeros de etileno que comprenden un silano injertado.

Los términos “curable” y “reticulable”, tal como se usan en la presente memoria, significan que el interpolímero de etileno, el interpolímero de etileno conformado o el artículo comprendido del interpolímero de etileno no está reticulado y no ha sido sometido o expuesto a un tratamiento que induce la reticulación, aunque el interpolímero de etileno, el interpolímero de etileno conformado o el artículo comprendido del interpolímero de etileno comprende aditivo(s) o funcionalidad que llevará a cabo la reticulación tras el sometimiento o la exposición a tal tratamiento.

ES 2 283 116 T3

En la práctica de la presente invención, el curado, irradiación o reticulación se puede llevar a cabo por cualquier medio conocido en la técnica, que incluyen, pero no están limitados a, irradiación con haz de electrones, irradiación beta, irradiación gamma, irradiación corona, peróxidos, compuestos alílicos y radiación UV, con o sin catalizador de reticulación. Se prefiere la irradiación con haz de electrones.

5 Esté disponible un equipo adecuado de irradiación con haz de electrones en Energy Services, Inc. Wilmington, Mass. con capacidades de al menos 100 KeV y al menos 5 Kw.

10 El término “aditivo promotor de la reticulación por radiación”, tal como se usa en la presente memoria, significa un compuesto que no se activa durante la fabricación o elaboración normal del interpolímero de etileno, sin embargo puede ser activado por la aplicación de temperaturas (calor) sustancialmente por encima de las temperaturas normales de fabricación o elaboración, o de energía ionizante (o ambos) para llevar a cabo alguna gelificación mensurable o, preferiblemente, una reticulación sustancial.

15 El término “homofil”, tal como se usa en la presente memoria, se refiere a una fibra que tiene una única región o dominio polimérico y no tiene ninguna otra región polimérica distinta (como sí tienen las fibras bicomponentes).

20 El término “sopladas en fusión” se usa en la presente memoria en el sentido convencional para referirse a fibras formadas extruyendo una composición polimérica termoplástica fundida a través de una pluralidad de capilares de boquilla finos, usualmente circulares, como hebras o filamentos fundidos en corrientes gaseosas convergentes de alta velocidad (por ejemplo, aire) que hacen la función de atenuar las hebras o filamentos hasta diámetros reducidos. Después de esto, los filamentos o hebras son llevados por las corrientes gaseosas de alta velocidad y depositados sobre una superficie colectora para formar una hoja de fibras sopladas en fusión dispersadas al azar, con diámetros medios más pequeños, de manera general, que 10 micrómetros.

25 El término “hiladas” se usa en la presente memoria en el sentido convencional para referirse a fibras formadas extruyendo una composición polimérica termoplástica fundida como filamentos a través de una pluralidad de capilares de boquilla finos, usualmente circulares, de una tobera de hilatura, siendo después reducido rápidamente el diámetro de los filamentos extruidos, y después de esto depositando los filamentos sobre una superficie colectora para formar una hoja de fibras hiladas dispersadas al azar con diámetros medios, de manera general, entre 7 y 30 micrómetros.

30 El término “no tejido”, tal como se usa en la presente memoria y en el sentido convencional, significa una hoja o tela que tiene una estructura de fibras o hebras individuales que están interpuestas al azar, pero no de una manera identificable como es el caso para una tela tejida. La fibra elástica de la presente invención se puede emplear para preparar telas no tejidas, así como estructuras compuestas que comprendan tela no tejida elástica en asociación con materiales no elásticos.

35 El término “conjugadas” se refiere a fibras que han sido formadas a partir de al menos dos polímeros extruidos a partir de extrusores independientes pero sopladas en fusión o hiladas juntas para formar una fibra. Las fibras conjugadas se denominan a veces en la técnica fibras multicomponente o bicomponente. Los polímeros son usualmente diferentes uno del otro, aunque las fibras conjugadas pueden ser fibras monocomponente. Los polímeros se disponen en zonas distintas posicionadas sustancialmente de manera constante a través de la sección transversal de las fibras conjugadas, y se extienden de manera continua a lo largo de la longitud de las fibras conjugadas. La configuración de fibras conjugadas puede ser, por ejemplo, una disposición vaina/núcleo (en la que un polímero está rodeado por otro), una disposición lado con lado, una disposición de tarta o una disposición de “islas en el mar”. Se describen fibras conjugadas en la patente de EE.UU. N° 5.108.820, de Kaneko *et al.*; la patente de EE.UU. N° 5.336.552, de Strack *et al.*; y la patente de EE.UU. N° 5.382.400, de Pike *et al.* La fibra elástica de la presente invención puede estar en una configuración conjugada, por ejemplo, como un núcleo o vaina, o ambos.

40 El interpolímero de etileno a ser irradiado, curado o reticulado tiene una densidad a 23°C menor que 0,89 g/cm³, preferiblemente menor que 0,87 g/cm³, más preferiblemente menor que o igual a 0,865 g/cm³, especialmente en el intervalo de 0,865 g/cm³ a 0,855 g/cm³, medida de acuerdo con ASTM D792. A densidades más altas que 0,89 g/cm³, no se obtiene el deseado rendimiento elástico a alta temperatura mejorado (especialmente, bajo porcentaje de relajación de la tensión o carga). Densidades menores que 0,855 g/cm³ no se prefieren, debido a su baja tenacidad, su muy bajo punto de fusión y problemas de manejo previo a la reticulación (bloqueo y pegajosidad).

45 Preferiblemente, el interpolímero de etileno se caracteriza por tener una cristalinidad medida por DSC menor que 26 por ciento en peso, preferiblemente menor que 12 por ciento en peso, más preferiblemente menor que o igual a 8,5 por ciento en peso y lo más preferiblemente menor que o igual a 6 por ciento.

50 Preferiblemente, el interpolímero de etileno se caracteriza por tener un índice de fusión (I₂) menor que 50, más preferiblemente menor que 10 g/10 minutos, determinado de acuerdo con ASTM D-1238, Condición 190°C/2,16 kilogramos (kg).

55 En forma de fibra hilada en fusión, el polímero de etileno irradiado, curado o reticulado de la presente invención tiene, de manera general, un valor menor que 0,75, preferiblemente menor que 0,6, más preferiblemente menor que 0,5 para la expresión:

ES 2 283 116 T3

Abs ($\Delta E/E_0$) + Abs [$\Delta T/T_0$]

5 El polímero de etileno irradiado, curado o reticulado contenido en el artículo de la presente invención preparado a partir del mismo se caracteriza por tener un porcentaje de deformación permanente menor que 60 a 23°C, preferiblemente menor que o igual a 25 a 23°C, más preferiblemente menor que o igual a 20 y lo más preferiblemente menor que o igual a 15 a 23°C y 38°C y 200 por ciento de deformación cuando se mide a un grosor de 2 mil (51 mm) usando un tensiómetro Instron; o preferiblemente un porcentaje de alargamiento permanente menor que o igual a 25, más preferiblemente 20, lo más preferiblemente 15 a 23°C y 100 por ciento de deformación.

10 El polímero de etileno irradiado, curado o reticulado de la presente invención (y los artículos preparados a partir del mismo) se caracterizan por tener un porcentaje de relajación de la tensión menor que o igual a 25 a 23°C y 200 por ciento de deformación, y menor que o igual a 55, preferiblemente menor que o igual a 50, más preferiblemente menor que o igual a 30, lo más preferiblemente menor que o igual a 20 a 38°C y 200 por ciento de deformación, cuando se mide a un grosor de 2 mil (51 mm) usando un tensiómetro Instron.

15 La irradiación se puede llevar a cabo mediante el uso de alta energía, electrones ionizantes, rayos ultravioleta, rayos X, rayos gamma y partículas beta, y sus combinaciones. Preferiblemente, se emplean electrones en dosificaciones de hasta 70 megarads. La fuente de irradiación puede ser cualquier generador de haces de electrones que funcione en un intervalo de 150 kilovoltios a 6 megavoltios, con una potencia de salida capaz de suministrar la dosificación deseada. El voltaje se puede ajustar a niveles apropiados, que pueden ser, por ejemplo, 100.000, 300.000, 1.000.000 ó 2.000.000 ó 3.000.000 ó 6.000.000, o superiores o inferiores. Se conocen en la técnica muchos otros aparatos para irradiar materiales poliméricos. La irradiación se lleva a cabo usualmente a una dosificación entre 3 megarads y 35 megarads, preferiblemente entre 8 y 20 megarads. Además, la irradiación se puede llevar a cabo convenientemente a temperatura ambiente, aunque se pueden emplear también temperaturas más altas y más bajas, por ejemplo de 0°C a 60°C. Preferiblemente, la irradiación se lleva a cabo después de la conformación o fabricación del artículo. También, en una realización preferida, el interpolímero de etileno al que se le ha incorporado un aditivo promotor de la reticulación por radiación es irradiado con radiación de haz de electrones a entre 8 y 20 megarads.

20 La reticulación puede ser promovida con un catalizador de reticulación, y se puede usar cualquier catalizador que proporcione esta función. Los catalizadores adecuados incluyen, de manera general, bases orgánicas, ácidos carboxílicos y compuestos organometálicos, que incluyen titanatos orgánicos y complejos o carboxilatos de plomo, cobalto, hierro, níquel, cinc y estaño. Dilaurato de dibutilestaño, maleato de dioctilestaño, diacetato de dibutilestaño, dioctoato de dibutilestaño, acetato estannoso, octoato estannoso, naftenato de plomo, caprilato de cinc y naftenato de cobalto. Los carboxilatos de estaño, especialmente el dilaurato de dibutilestaño y el maleato de dioctilestaño, son particularmente eficaces para esta invención. El catalizador (o mezcla de catalizadores) está presente en una cantidad catalítica, típicamente entre 0,015 y 0,035 phr.

25 Los aditivos promotores de la reticulación por radiación representativos incluyen, pero no están limitados a, azo-compuestos, peróxidos orgánicos y compuestos vinílicos y alílicos polifuncionales tales como, por ejemplo, cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, tetrametacrilato de pentaeritritol, glutaraldehído, dimetacrilato de etilenglicol, maleato de dialilo, maleato de dipropargilo, cianurato de dipropargil- monoalilo, peróxido de dicumilo, peróxido de di-terc-butilo, perbenzoato de t-butilo, peróxido de benzoílo, hidroperóxido de cumeno, peroctoato de t-butilo, peróxido de metiletilcetona, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano, peróxido de laurilo, peracetato de terc-butilo, nitrito de azobisisobutilo y sus combinaciones. Los aditivos promotores de la reticulación por radiación preferidos para el uso en la presente invención son compuestos que tienen restos polifuncionales (es decir, al menos dos) tales como C=C, C=N ó C=O.

30 Se puede introducir al menos un aditivo promotor de la reticulación por radiación en el interpolímero de etileno por cualquier método conocido en la técnica.

35 Sin embargo, preferiblemente el (los) aditivo(s) promotor(es) de la reticulación por radiación se introduce(n) mediante un concentrado de mezcla maestra que comprende la misma o diferente resina base que el interpolímero de etileno. Preferiblemente la concentración de aditivo promotor de la reticulación por radiación para la mezcla maestra es relativamente alta, por ejemplo, 25 por ciento en peso (basado en el peso total del concentrado).

40 El al menos un aditivo promotor de la reticulación por radiación se introduce en el polímero de etileno en cualquier cantidad eficaz. Preferiblemente, la cantidad de introducción del al menos un aditivo promotor de la reticulación por radiación es de 0,001 a 5 por ciento en peso, más preferiblemente de 0,005 a 2,5 por ciento en peso y lo más preferiblemente de 0,015 a 1 por ciento en peso (basado en el peso total del interpolímero de etileno).

45 El término "polímero", tal como se usa en la presente memoria, se refiere a un compuesto polimérico preparado polimerizando monómeros, ya sean del mismo o de diferente tipo. Tal como se usa en la presente memoria, el término genérico polímero engloba los términos "homopolímero", "co-polímero", "terpolímero", así como "interpolímero".

50 El término "interpolímero", tal como se usa en la presente memoria, se refiere a polímeros preparados por la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. Tal como se usa en la presente memoria, el término genérico "interpolímero" incluye el término "co-polímeros" (que se emplea usualmente para referirse a polímeros

ES 2 283 116 T3

preparados a partir de dos monómeros diferentes) así como el término “terpolímeros” (que se emplea usualmente para referirse a polímeros preparados a partir de tres tipos diferentes de monómeros).

5 El término “polímero de etileno homogéneamente ramificado” se usa en la presente memoria en el sentido convencional para referirse a un interpolímero de etileno en el que el co-monómero está distribuido al azar dentro de una molécula polimérica dada y en el que sustancialmente todas las moléculas del polímero tienen la misma relación molar etileno a co-monómero. El término se refiere a un interpolímero de etileno que se fabrica usando los llamados sistemas catalíticos homogéneos o de sitio único conocidos en la técnica, tales como sistemas catalíticos Ziegler de vanadio, hafnio y zirconio y sistemas catalíticos de metaloceno, por ejemplo, un sistema catalítico de geometría impedida, que se describe adicionalmente en la presente memoria más adelante.

15 Los polímeros de etileno homogéneamente ramificados para el uso en la presente invención también se pueden describir por tener menos que 15 por ciento en peso, preferiblemente menos que 10 por ciento en peso, más preferiblemente menos que 5 y lo más preferiblemente cero (0) por ciento en peso del polímero con un grado de ramificación de cadena corta menor que o igual a 10 metilos/1000 carbonos. Es decir, el polímero no contiene fracción polimérica de alta densidad mensurable (por ejemplo, no hay ninguna fracción que tenga una densidad igual a o mayor que 0,94 g/cm³), determinado, por ejemplo, usando una técnica de fraccionación de la elución con aumento de temperatura (TREF) y análisis por infrarrojos o resonancia magnética nuclear (RMN) de ¹³C.

20 Preferiblemente, el “polímero de etileno homogéneamente ramificado” se caracteriza por tener un perfil/curva de fusión TREF estrecho, esencialmente único, y que carece esencialmente de una porción polimérica de alta densidad mensurable, determinado, por ejemplo, usando una técnica de fraccionamiento de la elución con aumento de temperatura (abreviada de aquí en adelante como TREF).

25 La distribución de composiciones de un interpolímero de etileno se puede determinar fácilmente a partir de TREF como describen, por ejemplo, Wild *et al.*, *Journal of Polymer Science, Poly. Phys. Ed.*, Vol. 20, p. 441 (1982), o en la patente de EE.UU. 4.798.081; 5.008.204; o L. D. Cady, “The Role of Comonomer Type and Distribution in LLDPE Product Performance”, SPE Regional Technical Conference, Quaker Square Hilton, Akron, Ohio, Octubre 1-2, págs. 107-119 (1985).

30 La distribución de la composición (monómero) del interpolímero también se puede determinar usando análisis ¹³C RMN de acuerdo con las técnicas descritas en la patente de EE.UU. N° 5.292.845; la patente de EE.UU. N° 4.798.081; la patente de EE.UU. N° 5.089.321 y por J. C. Randall, *Rev. Macromol. Chem. Phys.*, C29, págs. 201-317 (1989).

35 En el análisis por fraccionamiento analítico de la elución con aumento de la temperatura (como se describe en la patente de EE.UU. N° 4.798.081 y se abrevia en la presente memoria como “ATREF”), la película o composición a ser analizada se disuelve en un disolvente caliente adecuado (por ejemplo, triclorobenceno) y se deja cristalizar en una columna que contiene un soporte inerte (granalla de acero inoxidable) reduciendo lentamente la temperatura. La columna está equipada tanto con un detector de índices de refracción como un detector de un viscosímetro diferencial (DV). Se genera entonces una curva o cromatograma de ATREF-DV eluyendo la muestra polimérica cristalizada desde la columna incrementando lentamente la temperatura del disolvente eluyente (triclorobenceno). La curva ATREF se llama también con frecuencia curva de distribución de la ramificación de cadena corta (SCBD) o de distribución de la composición (CD), dado que indica en qué grado de uniformidad está distribuido el co-monómero (por ejemplo, octeno) por toda la muestra, porque según disminuye la temperatura de elución, el contenido de co-monómero aumenta. El detector de índices de refracción proporciona la información sobre la distribución de cadena corta, y el detector del viscosímetro diferencial proporciona una estimación del peso molecular medio según la viscosidad. La distribución de la composición y otra información sobre la composición también se pueden determinar usando fraccionamiento analítico de la cristalización, tal como el paquete de análisis por fraccionamiento CRYSTAF disponible comercialmente en PolymerChar, Valencia, España.

50 Los polímeros de etileno homogéneamente ramificados preferidos (tales como, pero no limitados a, polímeros de etileno sustancialmente lineales) tienen un único pico de fusión entre -30 y 150°C, determinado usando calorimetría de barrido diferencial (DSC), al contrario que los polímeros tradicionales de etileno heterogéneamente ramificados polimerizados con catalizadores Ziegler (por ejemplo, LLDPE y ULDPE ó VLDPE) que tienen dos o más puntos de fusión.

60 El pico de fusión único se determina usando un calorímetro de barrido diferencial estandarizado con indio y agua desionizada. El método implica tamaños de muestra de 5-7 mg, un primer calentamiento hasta 180°C que es mantenido durante 4 minutos, un enfriamiento a 10°C/min hasta -30°C que es mantenido durante 3 minutos, y un calentamiento a 10°C/min hasta 150°C para proporcionar una curva del flujo calorífico del “segundo calor” frente a la temperatura, a partir de la cual se obtiene el pico(s) de fusión.

El calor total de fusión del polímero se calcula a partir del área bajo la curva.

65 Los polímeros de etileno homogéneamente ramificados para el uso en la invención pueden ser bien un polímero de etileno sustancialmente lineal o bien un polímero de etileno lineal homogéneamente ramificado.

El término “lineal”, tal como se usa en la presente memoria, significa que el polímero de etileno no tiene ramificación de cadena larga. Es decir, las cadenas poliméricas que comprenden el polímero de etileno lineal en masa tienen una ausencia de ramificación de cadena larga, como en el caso de los polímeros tradicionales de polietileno lineal de baja densidad o los polímeros de polietileno lineales de alta densidad preparados usando procedimientos de polimerización Ziegler (por ejemplo, en la patente de EE.UU. 4.076.698 (Anderson *et al.*)), llamados a veces polímeros heterogéneos. El término “lineal” no se refiere a polietileno ramificado de alta presión en masa, co-polímeros de etileno/acetato de vinilo, o co-polímeros de etileno/alcohol vinílico, que son conocidos por los expertos en la técnica por tener numerosas ramas de cadena larga.

El término “polímero de etileno lineal homogéneamente ramificado” se refiere a polímeros que tienen una distribución estrecha de ramificación de cadena corta y una ausencia de ramificación de cadena larga. Tales polímeros lineales uniformemente ramificados u homogéneos incluyen los preparados como se describe en la patente de EE.UU. 3.645.992 (Elston) y los preparados usando los llamados catalizadores de sitio único en un reactor discontinuo que tiene concentraciones de etileno relativamente altas (como se describe en la patente de EE.UU. 5.026.798 (Canich) o en la patente de EE.UU. 5.055.438 (Canich)) o los preparados usando catalizadores de geometría impedida en un reactor discontinuo que tiene también concentraciones de olefina relativamente altas (como se describe en la patente de EE.UU. 5.064.802 (Stevens *et al.*) o en la solicitud de patente europea EP 0 416 815 A2 (Stevens *et al.*)).

Típicamente, los polímeros de etileno lineales homogéneamente ramificados son interpolímeros de etileno/ α -olefina, en los que la α -olefina es al menos una α -olefina C₃-C₂₀ (por ejemplo, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, y 1-octeno) y preferiblemente la al menos una α -olefina C₃-C₂₀ es 1-buteno, 1-hexeno ó 1-octeno. Lo más preferiblemente, el interpolímero de etileno/ α -olefina es un co-polímero de etileno y una α -olefina C₃-C₄₀, y especialmente un co-polímero de etileno/ α -olefina C₄-C₈ tal como un co-polímero de etileno/1-octeno, co-polímero de etileno/1-buteno, co-polímero de etileno/1-penteno o co-polímero de etileno/1-hexeno.

Se venden polímeros de etileno lineales homogéneamente ramificados adecuados para el uso en la invención bajo la denominación de TAFMER por Mitsui Chemical Corporation, y bajo las denominaciones de resinas EXACT y EXCEED por Exxon Chemical Company.

El término “polímero de etileno sustancialmente lineal”, tal como se usa en la presente memoria, significa que el polímero de etileno en masa está sustituido, de media, con de 0,01 ramas de cadena larga/1000 carbonos totales a 3 ramas de cadena larga/1000 carbonos totales (en el que “carbonos totales” incluye tanto carbonos de la cadena principal como de las ramas). Los polímeros preferidos están sustituidos con de 0,01 ramas de cadena larga/1000 carbonos totales a 1 rama de cadena larga/1000 carbonos totales, más preferiblemente de 0,05 ramas de cadena larga/1000 carbonos totales a 1 rama de cadena larga/1000 carbonos totales, y especialmente de 0,3 ramas de cadena larga/1000 carbonos totales a 1 rama de cadena larga/1000 carbonos totales.

Tal como se usa en la presente memoria, el término “cadena principal” se refiere a una molécula discreta, y el término “polímero” o “polímero en masa” se refiere, en el sentido convencional, al polímero tal como se forma en un reactor. Para que el polímero sea un “polímero de etileno sustancialmente lineal”, el polímero debe tener al menos suficientes moléculas con ramificación de cadena larga, de tal modo que la ramificación de cadena larga media en el polímero en masa sea al menos una media de 0,01/1000 carbonos totales a 3 ramas de cadena larga/1000 carbonos totales.

El término “polímero en masa”, tal como se usa en la presente memoria, significa el polímero que resulta del procedimiento de polimerización como una mezcla de moléculas poliméricas y, para polímeros de etileno sustancialmente lineales, incluye moléculas que tienen una ausencia de ramificación de cadena larga, así como moléculas que tienen ramificación de cadena larga. Por tanto, un polímero en masa incluye todas las moléculas formadas durante la polimerización. Se entiende que, para los polímeros sustancialmente lineales, no todas las moléculas tienen ramificación de cadena larga, pero una cantidad suficiente sí, de tal modo que el contenido medio de ramificación de cadena larga del polímero en masa afecta positivamente a la reología de fusión (es decir, las propiedades de viscosidad de cizallamiento y fractura en fusión) como se describe en la presente memoria y en otros lugares en la bibliografía.

La ramificación de cadena larga (LCB) se define en la presente memoria como una longitud de cadena de al menos un (1) carbono menos que el número de carbonos en el co-monómero, mientras que la ramificación de cadena corta (SCB) se define en la presente memoria como una longitud de cadena del mismo número de carbonos en el residuo del co-monómero después de incorporarse en la cadena principal de la molécula polimérica. Por ejemplo, un polímero de etileno/1-octeno sustancialmente lineal tiene cadenas principales con ramas de cadena larga de al menos siete (7) carbonos de longitud, pero tiene también ramas de cadena corta de sólo seis (6) carbonos de longitud.

La ramificación de cadena larga se puede distinguir de la ramificación de cadena corta usando espectroscopía de resonancia magnética nuclear ¹³C(RMN) y, hasta un punto limitado, por ejemplo, para homopolímeros de etileno, puede ser cuantificada usando el método de Randall, (*Rev. Macromol. Chem. Phys.*, C29 (2&3), p. 285-297 (1989)). Sin embargo, como asunto práctico, la espectroscopía de resonancia magnética nuclear ¹³C actual no puede determinar la longitud de una rama de cadena larga que exceda de aproximadamente seis (6) átomos de carbono y como tal, esta técnica analítica no puede distinguir entre una rama de siete (7) carbonos y una rama de setenta (70) carbonos. La rama de cadena larga puede ser tan larga como aproximadamente la misma longitud que la longitud de la cadena principal del polímero.

ES 2 283 116 T3

Aunque la espectroscopía de resonancia magnética nuclear ^{13}C convencional no puede determinar la longitud de una rama de cadena larga que exceda de seis átomos de carbono, hay otras técnicas conocidas útiles para cuantificar o determinar la presencia de ramas de cadena larga en polímeros de etileno, incluyendo interpolímeros de etileno/1-octeno. Por ejemplo, la patente de EE.UU. N° 4.500.648 enseña que la frecuencia de ramificación de cadena larga (LCB) puede ser representada por la ecuación $\text{LCB} = b/M_w$ en la que b es el número medio ponderal de ramas de cadena larga por molécula y M_w es el peso molecular medio ponderal. Los pesos moleculares medios y las características de ramificación de cadena larga se determinan por cromatografía de permeación sobre gel y métodos de viscosidad intrínseca, respectivamente.

Otros dos métodos útiles para cuantificar o determinar la presencia de ramas de cadena larga en polímeros de etileno, incluyendo interpolímeros de etileno/1-octeno, son la cromatografía de permeación sobre gel acoplada con un detector de la dispersión de luz láser de bajo ángulo (GPC-LALLS) y la cromatografía de permeación sobre gel acoplada con un viscosímetro diferencial (GPC-DV). El uso de estas técnicas para la detección de ramificaciones de cadena larga y las teorías subyacentes han sido bien documentadas en la bibliografía. Véase, por ejemplo, Zimm, G.H. y Stockmayer, W.H., *J. Chem. Phys.*, 17, 1301 (1949) y Rudin, A., *Modern Methods of Polymer Characterization*, John Wiley & Sons, New York (1991) págs. 103-112.

A. Willem deGroot y P. Steve Chum, ambos de The Dow Chemical Company, en la conferencia del 4 de Octubre de 1994 de la Federation of Analytical Chemistry and Spectroscopy Society (FACSS) en St. Louis, Missouri, presentaron datos que demostraban que la GPC-DV es una técnica útil para cuantificar la presencia de ramificaciones de cadenas largas en polímeros de etileno sustancialmente lineales. En particular, deGroot y Chum encontraron que en muestras de homopolímeros de etileno sustancialmente lineales, el nivel de ramificaciones de cadena larga medido usando la ecuación de Zimm-Stockmayer se correlacionaba bien con el nivel de ramificaciones de cadena larga medido usando ^{13}C RMN.

Además, deGroot y Chum encontraron que la presencia de octeno no cambia el volumen hidrodinámico de las muestras de polietileno en disolución y, como tal, se puede tener en cuenta el aumento del peso molecular atribuible a las ramificaciones de cadena corta del octeno conociendo el porcentaje molar de octeno en la muestra. Dilucidando la contribución al aumento del peso molecular atribuible a las ramificaciones de cadena corta del 1-octeno, deGroot y Chum mostraron que se puede usar GPC-DV para cuantificar el nivel de ramificaciones de cadena larga en copolímeros sustancialmente lineales de etileno/octeno.

DeGroot y Chum también mostraron que la representación de $\log(I_2)$, índice de fusión) en función de \log (peso molecular medio ponderal GPC) determinado por GPC-DV ilustra que los aspectos de la ramificación de cadena larga (pero no el grado de ramificación larga) de polímeros de etileno sustancialmente lineales son comparables a los de polietileno de baja densidad (LDPE) sumamente ramificado de alta presión, y son claramente distintos de los polímeros de etileno producidos usando catalizadores de tipo Ziegler tales como complejos de titanio y catalizadores homogéneos ordinarios tales como complejos de hafnio y de vanadio.

Para polímeros de etileno sustancialmente lineales, el efecto empírico de la presencia de ramificación de cadena larga se manifiesta en propiedades reológicas mejoradas, que se cuantifican y expresan en términos de resultados de reometría de extrusión gaseosa (GER) y/o incrementos en el índice de flujo en fusión, I_{10}/I_2 .

Los polímeros de etileno sustancialmente lineales usados en la presente invención son una clase única de compuestos que se definen adicionalmente en la patente de EE.UU. N° 5.272.236, número de solicitud 07/776.130, presentada el 15 de octubre de 1991; la patente de EE.UU. N° 5.278.272, número de solicitud 07/939.281, presentada el 2 de septiembre de 1992; y la patente de EE.UU. N° 5.665.800, número de solicitud 08/730.766, presentada el 16 de octubre de 1996.

Los polímeros de etileno sustancialmente lineales difieren significativamente de la clase de polímeros conocida convencionalmente como polímeros de etileno lineales homogéneamente ramificados descrita anteriormente y, por ejemplo, por Elston en la patente de EE.UU. 3.645.992. Como distinción importante, los polímeros de etileno sustancialmente lineales no tienen una cadena principal polimérica lineal en el sentido convencional del término lineal, como es el caso de los polímeros de etileno lineales homogéneamente ramificados.

Los polímeros de etileno sustancialmente lineales también difieren significativamente de la clase de polímeros conocida convencionalmente como interpolímeros de etileno lineales polimerizados por Ziegler tradicionales heterogéneamente ramificados (por ejemplo, polietileno de densidad ultrabaja, polietileno lineal de baja densidad o polietileno de alta densidad preparado, por ejemplo, usando la técnica descrita por Anderson *et al.* en la patente de EE.UU. 4.076.698, en que los interpolímeros de etileno sustancialmente lineales son polímeros homogéneamente ramificados. Además, los polímeros de etileno sustancialmente lineales también difieren de la clase de polímeros de etileno heterogéneamente ramificados en que los polímeros de etileno sustancialmente lineales se caracterizan por carecer esencialmente de una fracción polimérica de alta densidad o cristalina mensurable, determinada usando una técnica de fraccionamiento de la elución con aumento de temperatura.

Los polímeros de etileno sustancialmente lineales homogéneamente ramificados para uso en la presente invención se caracterizan por tener preferiblemente

ES 2 283 116 T3

- (a) una velocidad de flujo en fusión, $I_{10}/I_2 \geq 5,63$,
- (b) una distribución de peso molecular, M_w/M_n determinada por cromatografía de permeación sobre gel y definida por la ecuación:

5

$$(M_w/M_n) \leq (I_{10}/I_2) - 4,63,$$

10

- (c) una reología de extrusión gaseosa tal que la velocidad de cizallamiento crítica en el comienzo de la fractura superficial en fusión para el polímero de etileno sustancialmente lineal es al menos 50 por ciento mayor que la velocidad de cizallamiento crítica en el comienzo de la fractura superficial en fusión para el polímero de etileno lineal, en el que el polímero de etileno sustancialmente lineal y el polímero de etileno lineal comprenden el mismo co-monómero o co-monómeros, el polímero de etileno lineal tiene un I_2 y M_w/M_n dentro del diez por ciento del polímero de etileno sustancialmente lineal, y en el que las velocidades de cizallamiento críticas respectivas del polímero de etileno sustancialmente lineal y el polímero de etileno lineal se miden a la misma temperatura de fusión usando un reómetro de extrusión gaseosa,

15

- (d) un único pico de fusión por calorimetría de barrido diferencial, DSC, entre -30° y 150°C , y

20

- (e) una densidad menor que o igual a $0,865 \text{ g/cm}^3$.

La determinación de la velocidad de cizallamiento crítica y la tensión de cizallamiento crítica con respecto a la fractura de fusión, así como otras propiedades reológicas tales como el "índice de procesado reológico" (PI), se realiza usando un reómetro de extrusión gaseosa (GER). El reómetro de extrusión gaseosa es descrito por M. Shida, R.N. Shroff y L.V. Cancio en *Polymer Engineering Science*, Vol. 17, No. 11, p. 770 (1977) y en *Rheometers for Molten Plastics* de John Dealy, publicado por Van Nostrand Reinhold Co. (1982) en las págs. 97-99.

25

El índice de procesado (PI) se mide a una temperatura de 190°C , a una presión de nitrógeno de 17,2 MPa usando una boquilla de 752 micrómetros de diámetro (preferiblemente una boquilla de 363 micrómetros de diámetro para polímeros de alto flujo, por ejemplo, 50-100 de índice de fusión I_2 o mayor), de 20:1 L/D, que tiene un ángulo de entrada de 180° . El índice de procesado GER se calcula en unidades milipoise a partir de la siguiente ecuación:

30

$$\text{IP} = 2,15 \times 10^6 \text{ dinas/cm}^2 / (1000 \times \text{velocidad de cizallamiento}),$$

35

donde: $2,15 \times 10^6 \text{ dinas/cm}^2$ es la tensión de cizallamiento a 17,2 MPa, y la velocidad de cizallamiento es la velocidad de cizallamiento en la pared representada por la siguiente ecuación:

40

$$32 Q' / (60 \text{ s/min})(0,745)(\text{Diámetro} \times 2,54 \text{ cm/pulg})^3,$$

donde:

Q' es la velocidad de extrusión (g/min),

45

0,745 es la densidad de fusión del polietileno (g/cm^3),

y

50

Diámetro es el diámetro del orificio del capilar (pulgadas).

El IP es la viscosidad aparente de un material medida a una tensión de cizallamiento aparente de $2,15 \times 10^6 \text{ dinas/cm}^2$.

55

Para polímeros de etileno sustancialmente lineales, el IP es menor que o igual a 70 por ciento del de un polímero de etileno lineal convencional que tiene un I_2 , M_w/M_n y densidad dentro cada uno del diez por ciento del polímero de etileno sustancialmente lineal.

60

Se usa una representación gráfica de tensión de cizallamiento aparente frente a velocidad de cizallamiento aparente para identificar los fenómenos de fractura en fusión sobre un intervalo de presiones de nitrógeno de 36,1 a 3,4 MPa usando la boquilla o aparato de ensayo GER previamente descrito. Según Ramamurthy en *Journal of Rheology*, 30 (2), 337-357, 1986, por encima de una cierta velocidad de flujo crítica, las irregularidades del extrudado observadas se pueden clasificar de manera amplia en dos tipos principales: fractura en fusión superficial y fractura en fusión severa.

65

La fractura en fusión superficial se produce en condiciones de flujo aparentemente estable, y en detalle oscila desde la pérdida de brillo especular hasta la forma más severa de "piel de tiburón". En esta descripción, el comienzo de la fractura en fusión superficial se caracteriza al principio de perder brillo el extrudado, en el cual la rugosidad superficial del extrudado sólo puede ser detectada por un aumento de 40x. La velocidad de cizallamiento crítica en el comienzo

ES 2 283 116 T3

de la fractura en fusión superficial para los polímeros de etileno sustancialmente lineales es al menos 50 por ciento mayor que la velocidad de cizallamiento crítica en el comienzo de la fractura en fusión superficial de un polímero de etileno lineal que tiene aproximadamente el mismo I_2 y M_w/M_n . Preferiblemente, la tensión de cizallamiento crítica en el comienzo de la fractura en fusión superficial para los polímeros de etileno sustancialmente lineales de la invención es mayor que $2,8 \times 10^6$ dinas/cm².

La fractura en fusión severa tiene lugar en condiciones de flujo de extrusión no estacionario y en detalle oscila desde distorsiones regulares (rugoso y liso alternos, helicoidal, etc.) hasta distorsiones al azar. Para la aceptabilidad comercial, (por ejemplo, en productos de película soplada), los defectos superficiales deben ser mínimos, si no ausentes. La velocidad de cizallamiento crítica en el comienzo de la fractura en fusión superficial (OSMF, del inglés onset of surface melt fracture) y la tensión de cizallamiento crítica en el comienzo de la fractura en fusión severa (GMF, del inglés gross melt fracture) se usarán en la presente memoria basadas en los cambios de la rugosidad superficial y las configuraciones de los materiales extruidos por un GER. Para los polímeros de etileno sustancialmente lineales usados en la invención, la tensión de cizallamiento crítica en el comienzo de la fractura en fusión severa es preferiblemente mayor que 4×10^6 dinas/cm².

Para la determinación del índice de procesado y para la determinación de la fractura en fusión GER, los polímeros de etileno sustancialmente lineales se ensayan sin cargas inorgánicas y no tienen más que 20 ppm de residuo de catalizador de aluminio. Preferiblemente, sin embargo, para los ensayos del índice de procesado y fractura en fusión, los polímeros de etileno sustancialmente lineales sí contienen antioxidantes tales como fenoles, fenoles impedidos, fosfitos o fosfonitos, preferiblemente una combinación de un fenol o fenol impedido y un fosfito o un fosfonito.

Las distribuciones de peso molecular de los polímeros de etileno se determinan por cromatografía de permeación sobre gel (GPC) en una unidad cromatográfica Waters 1500 de alta temperatura equipada con un refractómetro diferencial y tres columnas de porosidad mixta. Las columnas son suministradas por Polymer Laboratories y están rellenas comúnmente con tamaños de poro de 10^3 , 10^4 , 10^5 y 10^6 Å. El disolvente es 1,2,4-triclorobenceno, del cual se preparan para inyección disoluciones de las muestras de 0,3 por ciento en peso. El caudal es 1,0 mililitros/minuto, la temperatura de funcionamiento de la unidad es 140°C y el tamaño de inyección es 100 microlitros.

La determinación del peso molecular con respecto a la cadena principal de polímero se deduce usando estándares de poliestireno con una distribución de pesos moleculares estrecha (de Polymer Laboratories) junto con sus volúmenes de elución. Los pesos moleculares de polietileno equivalentes se determinan usando los coeficientes apropiados de Mark-Houwink para polietileno y poliestireno (como describen Williams y Ward en *Journal of Polymer Science*, Polymer Letters, Vol. 6, p. 621, 1968) para derivar la siguiente ecuación:

$$M_{\text{polietileno}} = a * (M_{\text{poliestireno}})^b$$

En esta ecuación, $a = 0,4316$ y $b = 1,0$. El peso molecular medio ponderal, M_w , se calcula de la manera habitual de acuerdo con la siguiente fórmula: $M_j = (\sum w_i (M_i^j))^{1/j}$. Donde w_i es la fracción en peso de las moléculas con peso molecular M_i , eluyendo de la columna GPC en la fracción i y $j = 1$ cuando se calcula M_w y $j = -1$ cuando se calcula M_n .

Para el al menos un polímero de etileno homogéneamente ramificado usado en la presente invención, la M_w/M_n es preferiblemente menor que 3,5, más preferiblemente menor que 3,0, lo más preferiblemente menor que 2,5, y especialmente en el intervalo de 1,5 a 2,5 y lo más especialmentel en el intervalo de 1,8 a 2,3.

Se sabe que los polímeros de etileno sustancialmente lineales tienen una procesabilidad excelente, a pesar de tener una distribución de pesos moleculares relativamente estrecha (es decir, la relación M_w/M_n es típicamente menor que 3,5). Sorprendentemente, a diferencia de los polímeros de etileno lineales homogéneamente y heterogéneamente ramificados, la velocidad de flujo en fusión (I_{10}/I_2) de los polímeros de etileno sustancialmente lineales puede variar esencialmente de manera independiente de la distribución de pesos moleculares, M_w/M_n . Por consiguiente, especialmente cuando se desea una buena procesabilidad de extrusión, el polímero de etileno preferido para el uso en la presente invención es un interpolímero de etileno sustancialmente lineal homogéneamente ramificado.

Los catalizadores de geometría impedida para el uso en la fabricación de polímeros de etileno sustancialmente lineales incluyen catalizadores de geometría impedida como los descritos en la solicitud de patente de EE.UU. número 07/545.403, presentada el 3 de julio de 1990; la solicitud de patente de EE.UU. número 07/758.654, presentada el 12 de septiembre de 1991; la patente de EE.UU. N° 5.132.380 (número de solicitud 07/758.654); la patente de EE.UU. N° 5.064.802 (número de solicitud 07/547.728); la patente de EE.UU. N° 5.470.993 (número de solicitud 08/241.523); la patente de EE.UU. N° 5.453.410 (número de solicitud 08/108.693); la patente de EE.UU. N° 5.374.696 (número de solicitud 08/08.003); la patente de EE.UU. N° 5.532.394 (número de solicitud 08/295.768); la patente de EE.UU. N° 5.494.874 (número de solicitud 08/294.469); y la patente de EE.UU. N° 5.189.192 (número de solicitud 07/647.111).

También se pueden preparar complejos catalíticos adecuados según las enseñanzas de la solicitud de patente internacional WO 93/08199, y las patentes que se expiden de ella. Además, se cree que los catalizadores para polimerización de olefinas de metales de transición y monociclopentadienilo enseñados en la patente de EE.UU. 5.026.798 también son adecuados para el uso en la preparación de los polímeros de la presente invención, siempre y cuando las

ES 2 283 116 T3

condiciones de polimerización sean sustancialmente conformes a las descritas en la patente de EE.UU. N° 5.272.236; la patente de EE.UU. N° 5.278.272 y la patente de EE.UU. N° 5.665.800, especialmente con estricta atención a los requerimientos de la polimerización continua. Tales métodos de polimerización también se describen en el documento PCT/US 92/08812 (presentado el 15 de octubre de 1992).

5 Los catalizadores precedentes pueden describirse adicionalmente como que comprenden un complejo metálico de coordinación que comprende un metal de los grupos 3-10 o de las series de los Lantánidos de la Tabla Periódica de los Elementos, y un resto con enlace π deslocalizado sustituido con un resto inductor de impedimento, teniendo dicho complejo una geometría impedida sobre el átomo de metal tal que el ángulo en el metal entre el punto medio del resto con enlace π deslocalizado, sustituido y el centro de al menos un sustituyente que queda es menor que tal ángulo en un complejo similar que contiene un resto similar con enlace π ausente en tal sustituyente inductor de impedimento, y con la condición adicional de que para tales complejos que comprenden más de un resto con enlace π deslocalizado, sustituido, solo uno de los mismos para cada átomo de metal del complejo es un resto con enlace π deslocalizado, sustituido, cíclico. El catalizador comprende además un co-catalizador de activación.

15 Los co-catalizadores adecuados para uso en la presente memoria incluyen aluminóxanos oligoméricos o poliméricos, especialmente metilaluminóxano, así como compuestos no coordinantes formadores de iones, inertes, compatibles. El llamado metilaluminóxano modificado (MMAO) es adecuado también para el uso como co-catalizador. Una técnica para preparar tal aluminóxano modificado se describe en la patente de EE.UU. N° 5.041.584.

20 También se pueden preparar aluminóxanos como se describe en la patente de EE.UU. N° 5.218.071; la patente de EE.UU. N° 5.086.024; la patente de EE.UU. N° 5.041.585; la patente de EE.UU. N° 5.041.583; la patente de EE.UU. N° 5.015.749; la patente de EE.UU. N° 4.960.878; y la patente de EE.UU. N° 4.544.762.

25 Los aluminóxanos, incluyendo metilaluminóxanos modificados, cuando se usan en la polimerización, se usan preferiblemente de tal modo que el residuo de catalizador que queda en el polímero (acabado) está preferiblemente en el intervalo de 0 a 20 ppm de aluminio, especialmente de 0 a 10 ppm de aluminio, y más preferiblemente de 0 a 5 ppm de aluminio. Para medir las propiedades del polímero en masa (por ejemplo, el IP o la fractura de fusión), se usa HCl acuoso para extraer el aluminóxano del polímero. Los co-catalizadores preferidos, sin embargo, son compuestos de boro inertes, no coordinantes, tales como los descritos en la patente europea EP 520732.

30 Los polímeros de etileno sustancialmente lineales se producen mediante un procedimiento de polimerización controlado y continuo (en lugar de discontinuo) que usa al menos un reactor (por ejemplo, como se describe en las solicitudes de patente internacional WO 93/07187, WO 93/07188, y WO 93/07189), pero también se pueden producir usando reactores múltiples (por ejemplo, usando una configuración de reactores múltiples como la descrita en la patente de EE.UU. 3.914.342) a una temperatura y presión de polimerización suficiente para producir los interpolímeros que tienen las propiedades deseadas. Los reactores múltiples pueden funcionar en serie o en paralelo, con al menos un catalizador de geometría impedida empleado en al menos uno de los reactores.

40 Los polímeros de etileno sustancialmente lineales se pueden preparar mediante la polimerización continua en disolución, suspensión o fase gaseosa en presencia de un catalizador de geometría impedida, tal como el método descrito en la solicitud de patente europea EP 416.815-A. La polimerización se puede realizar, de manera general, en cualquier sistema de reactores conocido en la técnica, que incluye, pero no está limitado a, un tanque(s) reactor(es), un reactor(es) de esfera, un reactor(es) con bucle de recirculación o combinaciones de ellos, funcionando cualquier reactor o todos los reactores, parcial o completamente, de modo adiabático, no adiabático o una combinación de ambos. Preferiblemente, se usa un procedimiento continuo de polimerización en disolución de reactor en bucle para fabricar el polímero de etileno sustancialmente lineal usado en la presente invención.

50 En general, la polimerización continua requerida para fabricar los polímeros de etileno sustancialmente lineales puede realizarse en condiciones bien conocidas en la técnica para reacciones de polimerización de tipo Ziegler-Natta o Kaminsky-Sinn, es decir, temperaturas de 0°C a 250°C y presiones desde la atmosférica a 1000 atmósferas (100 MPa). Pueden emplearse si se desea condiciones de procedimiento en suspensión, disolución, suspensión de lodos, fase gaseosa u otras.

55 Puede emplearse un soporte en la polimerización, pero los catalizadores se usan preferiblemente de forma homogénea (es decir, soluble). Se apreciará, por supuesto, que el sistema catalítico activo se forma *in situ*, si sus componentes catalizador y co-catalizador se añaden directamente al procedimiento de polimerización y si se usa en dicho procedimiento de polimerización un disolvente o diluyente adecuado, incluyendo el monómero condensado. Se prefiere, sin embargo, formar el catalizador activo en una etapa independiente en un disolvente adecuado antes de añadir el mismo a la mezcla de polimerización.

60 Los polímeros de etileno sustancialmente lineales usados en la presente invención son interpolímeros de etileno con al menos una α -olefina C₃-C₂₀ y/o diolefina C₄-C₁₈. Se prefieren especialmente co-polímeros de etileno y una α -olefina de C₃-C₂₀ átomos de carbono. El término interpolímero, como se discutió anteriormente, se usa en la presente memoria para indicar un co-polímero, o un terpolímero, donde se polimeriza al menos un otro co-monómero con etileno o propileno para preparar el interpolímero.

ES 2 283 116 T3

Los co-monómeros insaturados adecuados útiles para polimerizar con etileno incluyen, por ejemplo, monómeros etilénicamente insaturados, dienos conjugados o no conjugados, polienos, etc. Los ejemplos de tales co-monómeros incluyen α -olefinas C₃-C₂₀ tales como propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, y 1-deceno.

Los co-monómeros preferidos incluyen propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno, y el 1-octeno es especialmente preferido. 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).

El interpolímero de etileno se puede mezclar con otros polímeros. Los polímeros adecuados para mezclar con el interpolímero de etileno están disponibles comercialmente en una variedad de proveedores e incluyen, pero no están limitados a, un polímero de etileno (por ejemplo, polietileno de baja densidad, polietileno de densidad ultrabaja o muy baja, polietileno de densidad media, polietileno lineal de baja densidad, polietileno de alta densidad, polímero de etileno lineal homogéneamente ramificado, polímero de etileno sustancialmente lineal, poliestireno, interpolímero de etileno y estireno, interpolímero de etileno y acetato de vinilo, interpolímero de etileno y ácido acrílico, interpolímero de etileno y acetato de etilo, interpolímero de etileno y ácido metacrílico e ionómero de etileno y ácido metacrílico), policarbonato, poliestireno, polipropileno (por ejemplo, homopolímero de polipropileno, co-polímero de polipropileno, e interpolímero de polipropileno de bloques aleatorio), poliuretano termoplástico, poliamida, interpolímero de ácido poliláctico, polímero de bloques termoplástico (por ejemplo, co-polímero de estireno y butadieno, co-polímero de tribloques de estireno-butadieno-estireno, y co-polímero de tribloques de estireno etileno-butileno estireno), co-polímero de bloques de poliéter (por ejemplo, PEBAX), polímero de co-poliéster, polímeros de bloques de poliéster/poliéter (por ejemplo, HYTREL), interpolímero de etileno y monóxido de carbono (por ejemplo, co-polímero de etileno/monóxido de carbono (ECO), terpolímero de etileno/ácido acrílico/monóxido de carbono (EAA-CO), terpolímero de etileno/ácido metacrílico/monóxido de carbono (EMAACO), terpolímero de etileno/acetato de vinilo/monóxido de carbono (EVACO) y estireno/monóxido de carbono (SCO)), poli(tereftalato de etileno) (PET), polietileno clorado, y mezclas de ellos.

En una realización preferida, el interpolímero de etileno se mezcla con resinas de polipropileno. Los polímeros de polipropileno adecuados para el uso en la invención, incluyendo polímeros de bloques aleatorios de propileno y etileno, están disponibles en varios fabricantes, tales como, por ejemplo, Montell Polyolefins y Exxon Chemical Company. En Exxon, se suministran polímeros de polipropileno adecuados bajo las denominaciones ESCORENE y ACHIEVE.

Los polímeros de ácido poliláctico (PLA) adecuados para el uso en la invención son bien conocidos en la bibliografía (por ejemplo, véase D. M. Bigg *et al.*, "Effect of Copolymer Ratio on the Crystallinity and Properties of Polylactic Acid Copolymers", *ANTEC '96*, págs. 2028-2039; la solicitud de patente internacional WO 90/01521; la solicitud de patente europea EP 0 515203A; y la solicitud de patente europea EP 0 748846A2). Unos polímeros de ácido poliláctico adecuados son suministrados comercialmente por Cargill Dow bajo la denominación EcoPLA.

Los poliuretanos termoplásticos adecuados para el uso en la invención están disponibles comercialmente en The Dow Chemical Company bajo la denominación PELLATHANE.

Los interpolímeros de poliolefinas y monóxido de carbono adecuados se pueden fabricar usando métodos de polimerización por radicales libres a alta presión bien conocidos. Sin embargo, también se pueden fabricar usando catálisis Ziegler-Natta tradicional e incluso con el uso de los llamados sistemas catalíticos homogéneos, tales como los descritos y citados anteriormente en la presente memoria.

Los polímeros de etileno adecuados que contienen carbonilo, iniciados por radicales libres a alta presión, tales como interpolímeros de etileno y ácido acrílico, se pueden fabricar por cualquier técnica conocida en la técnica, incluyendo los métodos enseñados por Thomson y Waples en la patente de EE.UU. N° 3.520.861 y por McKinney *et al.* en las patentes de EE.UU. Nos. 4.988.781; 4.599.392; y 5.384.373.

Los interpolímeros de etileno y acetato de vinilo adecuados para el uso en la invención están disponibles comercialmente en diversos proveedores, que incluyen Exxon Chemical Company y Du Pont Chemical Company.

Los interpolímeros de etileno/acrilato de alquilo adecuados están disponibles comercialmente en diversos proveedores. Los interpolímeros de etileno/ácido acrílico adecuados están disponibles comercialmente en The Dow Chemical Company bajo la denominación PRIMACOR. Los interpolímeros de etileno/ácido metacrílico adecuados están disponibles comercialmente en Du Pont Chemical Company bajo la denominación NUCREL.

Los polímeros de polietileno clorado (CPE), especialmente polímeros de etileno sustancialmente lineales clorados, se pueden preparar clorando polietileno de acuerdo con técnicas bien conocidas. Preferiblemente, el polietileno clorado comprende igual a o mayor que 30 por ciento en peso de cloro. Los polietilenos clorados adecuados para el uso en la invención son suministrados comercialmente por The Dow Chemical Company bajo la denominación TYRIN.

Se pueden añadir aditivos, por ejemplo, Irgafos® 168 o Irganox™ 1010, suministrados por Ciba Geigy Corp., al polímero de etileno para protegerlos contra la degradación durante las operaciones de conformación o fabricación

ES 2 283 116 T3

y/o para controlar mejor el grado de injerto o reticulación (es decir, inhibir la gelificación excesiva). También se pueden usar aditivos de proceso, por ejemplo, estearato de calcio, agua, fluoropolímeros, etc., para fines tales como la desactivación del catalizador residual y/o una procesabilidad mejorada.

5 El interpolímero de etileno puede llevar cargas o no. Si lleva cargas, entonces la cantidad de carga presente no debe exceder de una cantidad que afectara de manera adversa a la elasticidad a temperatura elevada. Típicamente, la cantidad de carga presente está entre 20 y 80, preferiblemente entre 50 y 70, por ciento en peso basada en el peso total del interpolímero. Las cargas representativas incluyen arcilla de caolín, hidróxido de magnesio, sílice, carbonato de calcio. En una realización preferida, en la que está presente una carga, la carga se reviste con un material que impedirá
10 o retardará cualquier tendencia que pudiera tener la carga de lo contrario a interferir con las reacciones de reticulación. El ácido esteárico es ilustrativo como tal revestimiento de la carga.

El interpolímero de etileno elástico y el artículo elástico de la invención preparado a partir del mismo tienen utilidad en diversas aplicaciones. Las aplicaciones adecuadas incluyen, por ejemplo, pero no están limitadas a, productos de higiene personal desechables (por ejemplo, calzoncillos de aprendizaje, pañales, compresas absorbentes, productos para la incontinencia y artículos de higiene femenina); prendas desechables (por ejemplo, ropa industrial, sobretodos, cubrecabezas, calzoncillos, bragas, camisetas, guantes y calcetines); productos para el control de las infecciones/espacios limpios (por ejemplo, batas y cortinas quirúrgicas, mascarillas faciales, cubrecabezas, gorros y capuchas quirúrgicas, cubrezapatos, zapatillas, vendajes de heridas, vendas, envolturas para esterilización, toallitas, batas de laboratorio, sobretodos, calzones, delantales, chaquetas, artículos de cama y sábanas) y ropa deportiva.

Se pueden preparar diversas fibras homofil a partir del interpolímero de etileno elástico, incluyendo fibras "staple", fibras hiladas o fibras sopladas en fusión (usando, por ejemplo, sistemas como los descritos en la patente de EE.UU. 4.340.563 (Appel *et al.*), la patente de EE.UU. 4.563.220 (Wisneski *et al.*), la patente de EE.UU. 4.668.566 (Braun),
25 o la patente de EE.UU. 4.322.027 (Reba) y fibras hiladas en gel (por ejemplo, el sistema descrito en la patente de EE.UU. 4.413.110 (Kavesh *et al.*). Las fibras "staple" pueden ser hiladas en fusión (es decir, pueden ser extruidas hasta el diámetro de fibra final directamente sin estiramiento adicional), o pueden ser hiladas en fusión hasta un diámetro superior y posteriormente estiradas en caliente o en frío hasta el diámetro deseado usando técnicas convencionales de estiramiento de fibras.

30 Las fibras "staple" elásticas de la presente invención descrita en la presente memoria también se pueden usar como fibras de unión, especialmente donde las fibras elásticas inventivas tengan un punto de fusión más bajo que las fibras matriz circundantes. En una aplicación de fibras de unión, la fibra de unión se mezcla típicamente con otras fibras de matriz y se somete la estructura entera a calor, donde la fibra de unión se funde y se une a la fibra matriz circundante. Las fibras matriz típicas que se benefician del uso de las fibras elásticas inventivas descritas en la presente memoria incluyen, pero no están limitadas a, fibras de poli(tereftalato de etileno), fibras de algodón, fibras de nylon, fibras de polipropileno, fibras de polietileno heterogéneamente ramificado, fibras de polímeros de etileno homogéneamente ramificados, fibras de homopolímeros de polietileno lineal y combinaciones de ellas. El diámetro de la fibra matriz puede variar dependiendo de la aplicación de uso final.

40 Las fibras bicomponente también se pueden preparar a partir de los nuevos polímeros de etileno sustancialmente lineales homogéneamente ramificados. Tales fibras bicomponente tienen el interpolímero de etileno elástico de la presente invención en al menos una parte de la fibra. Por ejemplo, en una fibra bicomponente vaina/núcleo (es decir, una en la cual la vaina rodea concéntricamente al núcleo), el interpolímero de etileno elástico puede estar bien en la vaina o bien en el núcleo. Los diferentes interpolímeros de etileno elásticos de la presente invención también se pueden usar independientemente como vaina y núcleo en la misma fibra, preferiblemente donde ambos componentes sean elásticos y especialmente donde el componente de la vaina tenga un punto de fusión más bajo que el componente del núcleo. Otros tipos de fibras bicomponente están dentro del alcance de la invención también, e incluyen estructuras tales como fibras conjugadas lado con lado (por ejemplo, fibras que tienen regiones independientes de polímeros, en las que el interpolímero de etileno elástico de la presente invención comprende al menos una parte de la superficie de las fibras).

55 La forma de las fibras no está limitada. Por ejemplo, la fibra típica tiene una forma circular en sección transversal, pero a veces las fibras tienen diferentes formas, tales como una forma trilobulada, o una forma plana (es decir, similar a una tira). La fibra elástica descrita en la presente memoria no está limitada por la forma de la fibra.

La fibra elástica resistente al calor de la presente invención se puede usar con otras fibras tales como PET, Nylon, algodón, etc. para preparar telas elásticas. Como ventaja añadida, la resistencia al calor (y a la humedad) de la fibra elástica de la presente invención puede permitir que se tiñan fibras de poliéster PET en las condiciones de tinción de PET corrientes. Las otras fibras elásticas usadas comúnmente, especialmente el spandex, sólo se pueden usar en condiciones de tinción de PET menos severas para impedir la degradación de sus propiedades.

El diámetro de la fibra se puede medir y presentar de diversas maneras. De manera general, el diámetro de la fibra se mide en deniers por filamento. El denier es un término textil que se define como los gramos de la fibra por 9000 metros de longitud de esa fibra. Monofilamento se refiere, de manera general, a una hebra extruida que tiene un denier por filamento mayor que 15, usualmente mayor que 30. Una fibra de denier fino se refiere, de manera general, a la fibra que tiene un denier de 15 o menor. El microdenier (microfibra aka) se refiere, de manera general, a la fibra que tiene un diámetro no mayor que aproximadamente 100 micrómetros. Para las fibras elásticas inventivas descritas

en la presente memoria, el diámetro puede variar ampliamente, con poco impacto sobre la elasticidad de las fibras. Pero el denier de la fibra se puede ajustar para que se adapte a las capacidades del artículo acabado, y como tal, sería preferiblemente: de 0,5 a 30 deniers/filamento para fibra soplada en fusión; de 1 a 30 deniers/filamento para fibra hilada; y de 1 a 20.000 deniers/filamento para filamento enrollado continuo. No obstante, preferiblemente, el denier nominal es mayor que 37, más preferiblemente mayor que o igual a 55 y lo más preferiblemente mayor que o igual a 65. Estas preferencias se deben al hecho de que la prenda típicamente duradera emplea fibras con deniers mayores que o iguales a aproximadamente 40.

Las telas hechas a partir de las fibras elásticas inventivas descritas en la presente memoria incluyen tanto telas tejidas como no tejidas. Las telas no tejidas se pueden hacer de diversas maneras, que incluyen las telas entrelazadas (o hidrodinámicamente enmarañadas) como las descritas en la patente de EE.UU. 3.485.706 (Evans) y la patente de EE.UU. 4.939.016 (Radwanski *et al.*); cardando y uniendo térmicamente fibras "staple"; hilando fibras continuas en una operación continua; o soplando en estado fundido fibras hasta formar una tela y posteriormente calandrar o unir térmicamente la hoja resultante. Estas diversas técnicas de fabricación de tela no tejida son bien conocidas por los expertos en la técnica, y la descripción no está limitada a ningún método particular. Dentro del alcance de la invención también están incluidas otras estructuras hechas a partir de tales fibras, que incluyen, por ejemplo, mezclas de estas nuevas fibras con otras fibras (por ejemplo, poli(tereftalato de etileno) (PET) o algodón).

Los artículos fabricados que se pueden preparar usando las fibras y telas elásticas inventivas descritas en la presente memoria incluyen artículos de materiales compuestos elásticos (por ejemplo, pañales) que tengan partes elásticas. Por ejemplo, se construyen típicamente partes elásticas como bandas de cintura del pañal para impedir que el pañal se caiga, y como bandas de pierna para impedir las fugas (como se muestra en la patente de EE.UU. 4.381.781 (Sciaraffa)). A menudo, las partes elásticas promueven mejores sistemas de ajuste a las formas y/o de sujeción para una buena combinación de comodidad y fiabilidad. Las fibras y telas elásticas inventivas descritas en la presente memoria también pueden producir estructuras que combinan la elasticidad con la transpirabilidad. Por ejemplo, las fibras, telas y/o películas elásticas inventivas de la presente invención se pueden incorporar a las estructuras descritas en la solicitud de patente provisional de EE.UU. 60/083,784, presentada el 1 de mayo de 1998 a nombre de Maugans *et al.*

Las fibras y telas elásticas inventivas descritas en la presente memoria también se pueden usar en diversas estructuras, como las descritas en la patente de EE.UU. 2.957.512 (Wade). Por ejemplo, la capa 50 de la estructura descrita en la patente de EE.UU. '512 (es decir, el componente elástico) puede ser reemplazada por las fibras y telas elásticas inventivas, especialmente donde materiales no elásticos planos, plegados, fruncidos, rizados, etc., se hacen como estructuras elásticas. La unión de las fibras y/o telas elásticas inventivas descritas en la presente memoria a fibras, telas u otras estructuras no elásticas se puede hacer por unión en estado fundido o con adhesivos. Se pueden producir estructuras elásticas arrugadas o fruncidas a partir de las fibras y/o telas elásticas inventivas descritas en la presente memoria y de componentes no elásticos plegando el componente no elástico (como se describe en la patente de EE.UU. '512) antes de la unión, pre-estirando el componente elástico antes de la unión, o encogiéndolo por calor el componente elástico después de la unión.

Las fibras elásticas inventivas descritas en la presente memoria también se pueden usar en un procedimiento de entrelazado (o hidrodinámicamente enmarañado) para preparar estructuras nuevas. Por ejemplo, la patente de EE.UU. 4.801.482 (Goggans) describe una lámina elástica (12) que se puede preparar ahora con las nuevas fibras/telas elásticas descritas en la presente memoria.

Los filamentos elásticos continuos como los descritos en la presente memoria se podrían usar también en aplicaciones tejidas donde se desee una alta resiliencia.

Las fibras y telas elásticas inventivas descritas en la presente memoria, con un ajuste en el índice de fusión del interpolímero y/o el grado de reticulación o cantidad de radiación, tienen también una tenacidad y fuerza reactiva ajustables. Tales capacidades y características permiten una flexibilidad de diseño extensa, por ejemplo, para proporcionar una fuerza reactiva variable en la misma prenda, si se necesita, como se describe por ejemplo en la patente de EE.UU. N° 5.196.000 (Clear *et al.*).

La patente de EE.UU. N° 5.037.416 (Allen *et al.*) describe las ventajas de una lámina superior que se ajusta a las formas usando tiras elásticas (véase el miembro 19 de la patente de EE.UU. '416). Las fibras elásticas inventivas podrían hacer la función del miembro 19 de la patente de EE.UU. '416, o se podría usar en forma de tela para proporcionar la elasticidad deseada.

Los materiales compuestos que utilizan polietileno o polietileno co-polimérico lineales de peso molecular muy alto también se benefician de las fibras elásticas inventivas descritas en la presente memoria. Por ejemplo, las fibras elásticas inventivas tienen un punto de fusión bajo (estando el punto de fusión del polímero relacionado esencialmente de manera lineal con la densidad del polímero), de tal modo que en una mezcla de las fibras elásticas inventivas descritas en la presente memoria y fibras de polietileno de peso molecular muy alto (por ejemplo, fibras Spectra™ fabricadas por Allied Chemical) como se describe en la patente de EE.UU. N° 4.584.347 (Harpell *et al.*) las fibras elásticas de punto de fusión más bajo se unen a las fibras de polietileno de peso molecular alto sin fundir las fibras de peso molecular alto, preservando así la alta resistencia y la integridad de la fibra de peso molecular alto.

ES 2 283 116 T3

En la patente de EE.UU. N° 4.981.747 (Morman), las fibras y/o telas elásticas inventivas descritas en la presente memoria pueden sustituir a la lámina elástica 122, que forma un material compuesto elástico que incluye un material de cuello reversible.

5 Las fibras elásticas inventivas descritas en la presente memoria también pueden ser un componente elástico soplado en estado fundido, como se describe en la referencia 6 de los dibujos de la patente de EE.UU. N° 4.879.170 (Radwanski). La patente de EE.UU. N° '170 describe de manera general material elástico de co-formas y procedimientos de fabricación.

10 También se pueden hacer paneles elásticos a partir de las fibras y telas elásticas inventivas descritas en la presente memoria, y se pueden usar, por ejemplo, como los miembros 18, 20, 14, y/o 26 de la patente de EE.UU. N° 4.940.464 (Van Gompel). Las fibras y telas elásticas inventivas descritas en la presente memoria se pueden usar también como componentes elásticos de paneles laterales de materiales compuestos (por ejemplo, la capa 86 de la patente de EE.UU. '464).

15 El polímero de etileno elástico también se puede conformar o fabricar en películas, revestimientos, láminas, bandas, cintas y tiras elásticas. La película, revestimiento o lámina elástica de la presente invención se puede fabricar por cualquier método conocido en la técnica, incluyendo procedimientos de burbuja soplada (por ejemplo, burbuja simple, así como técnicas de orientación biaxial tales como burbuja atrapada, burbuja doble y estiramiento en tendedero),
20 extrusión por colado, procedimientos de moldeo por inyección, procedimientos de termoformación, procedimientos de revestimiento por extrusión, extrusión de perfiles y procedimientos de extrusión de láminas. 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. El método de extrusión por colado se describe, por ejemplo, en *Modern Plastics*, mediados de octubre de 1989, Encyclopedia Issue, Volumen
25 66, Número 11, páginas 256 a 257. Se describen procedimientos de moldeo por inyección, termoformación, revestimiento por extrusión, extrusión de perfiles y extrusión de láminas, por ejemplo, en *Plastics Materials and Processes*, Seymour S. Schwartz y Sidney H. Goodman, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1982, págs. 527-563, págs. 632-647, y págs. 596-602.

30 Las bandas, cintas y tiras elásticas de la presente invención se pueden preparar por cualquier método conocido, incluyendo la fabricación por extrusión directa o por técnicas de rajado, corte o estampación post-extrusión. La extrusión de perfiles es un ejemplo de un procedimiento de extrusión primaria que es particularmente adecuado para la preparación de cintas, bandas y tiras.

35 Los materiales elásticos de la presente invención también se pueden hacer permeables o transpirables por cualquier cualquier método bien conocido en la técnica, incluyendo la abertura, rajado, microperforación, mezcla con fibras o espumas, incorporación de cargas y estiramiento y combinaciones de ellas. Los ejemplos de tales métodos incluyen la patente de EE.UU. N° 3.156.242, de Crowe, Jr., la patente de EE.UU. N° 3.881.489, de Hartwell, la patente de EE.UU. N° 3.989.867, de Sisson y la patente de EE.UU. N° 5.085.654, de Buell.

40 Los artículos fabricados que se pueden preparar usando los artículos elásticos inventivos descritos en la presente memoria incluyen artículos de telas de materiales compuestos (por ejemplo, prendas de incontinencia desechables y pañales) que están comprendidos de uno o más componentes o partes elásticos. Los artículos elásticos inventivos descritos en la presente memoria también pueden producir estructuras compuestas de telas que combinan elasticidad
45 con transpirabilidad utilizando una técnica que hace al material elástico permeable o transpirable, tal como sugieren Lippert *et al.* en la patente de EE.UU. N° 4.861.652 y se indica anteriormente.

Los artículos elásticos inventivos descritos en la presente memoria se pueden usar también en diversas estructuras, como las descritas en la patente de EE.UU. N° 2.957.512 (Wade). Por ejemplo, la capa 50 de la estructura descrita en la
50 patente de EE.UU. '512 (es decir, el componente elástico) puede ser reemplazada por los nuevos materiales elásticos, especialmente donde materiales no elásticos planos, plegados, fruncidos, rizados, etc., se hacen en estructuras elásticas o semi-elásticas. La unión de los nuevos materiales elásticos a materiales no elásticos o menos elásticos se puede hacer con unión por calor o con adhesivos. Se pueden producir estructuras elásticas arrugadas o fruncidas a partir del nuevo material elástico descrito en la presente memoria y de componentes no elásticos plegando el componente no elástico
55 (como se describe en la patente de EE.UU. '512) antes de la unión, pre-estirando el componente elástico antes de la unión, o encogiendo por calor el componente elástico después de la unión.

La recuperación después del encogimiento por calor puede ser mejorada adicionalmente llevando a cabo un alto grado de orientación en los artículos elásticos inventivos durante la fabricación. Se puede llevar a cabo una orientación
60 significativa mediante la utilización de diversas técnicas conocidas, tales como fabricación de película soplada de alto soplado, estiramiento en tendedero de películas coladas y fabricación de película soplada de doble burbuja o de burbuja atrapada.

Los artículos elásticos inventivos descritos en la presente memoria se pueden usar también para preparar otras
65 nuevas estructuras. Por ejemplo, la patente de EE.UU. N° 4.801.482 (Goggans) describe una lámina (12) elástica que se puede preparar ahora con los artículos elásticos inventivos descritos en la presente memoria.

ES 2 283 116 T3

Los artículos elásticos inventivos descritos en la presente memoria se pueden usar también para preparar partes transpirables o materiales compuestos elásticos transpirables. Por ejemplo, la patente de EE.UU. N° 5.085.654 (Buell) describe una banda (15) de pierna con una parte 45 transpirable, una lámina superior (26) transpirable, una lámina inferior (25) transpirable, elementos (31 y 64) elásticos, un elemento (54) transpirable, y un sub-elemento (96) transpirable, todos o cualquier combinación de los cuales se puede preparar ahora con los artículos elásticos inventivos descritos en la presente memoria, bien en formas permeables o impermeables.

La patente de EE.UU. N° 5.037.416 (Allen *et al.*) describe las ventajas de una lámina superior que se ajusta a las formas usando tiras elásticas (miembro 12) y una lámina inferior elástica (miembro 16). Los artículos elásticos inventivos permeables descritos en la presente memoria podrían hacer la función del miembro 12 y materiales elásticos impermeables de esta invención podrían funcionar como miembro 16, o los materiales elásticos descritos se podrían usar en forma de una tela elástica de material compuesto.

En la patente de EE.UU. N° 4.981.747 (Morman), los artículos elásticos inventivos descritos en la presente memoria pueden sustituir a las láminas elásticas 12, 122 y 232 para construir un material compuesto elástico que incluye un material de cuello reversible.

También se pueden hacer paneles elásticos, elementos o partes a partir de las fibras y telas elásticas inventivas descritas en la presente memoria, y se pueden usar, por ejemplo, como los miembros 18, 20, 24, y/o 26 de la patente de EE.UU. N° 4.940.464 (Van Gompel). Los artículos elásticos inventivos descritos en la presente memoria se pueden usar también, por ejemplo, como paneles con lados (por ejemplo, capas) elásticos de material compuesto o como las tiras elásticas 42 y/o 44.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar y aclarar más la presente invención, pero no pretenden limitar la invención a las realizaciones específicas expuestas.

Ejemplos

En una evaluación para determinar el rendimiento elástico de diversos polímeros de etileno en respuesta a la irradiación o a la reticulación, se sometieron cinco interpolímeros de etileno diferentes a grados variables de radiación con haz de electrones, y se midieron a temperatura ambiente sus propiedades elásticas como películas coladas de 2 mil (51 mm). Las densidades poliméricas y los índices de fusión de los polímeros de etileno se muestran en la Tabla 1. Todos los polímeros eran interpolímeros de etileno/1-octeno homogéneamente ramificados, suministrados comercialmente por Dupont Dow Elastomers, Ltd. y fabricados usando un sistema catalítico de geometría impedida. Sin embargo, el DDE 8190 también contenía, mediante mezcla, 4-5 por ciento en peso de polipropileno. Las densidades para los diversos polímeros se determinaron de acuerdo con ASTM D-792 y los índices de fusión se determinaron de acuerdo con ASTM D-1238 Condición 190°C/2,16 kilogramos.

TABLA 1

Polímero	Densidad (g/cm ³)	Índice de fusión (g/10 minutos)	Denominación
A	0,863	0,5	ENGAGE EG 8180
B	0,859	1,0	DDE 8190
C	0,870	1,0	ENGAGE EG 8100
D	0,870	5,0	ENGAGE EG 8200
E	0,870	10	XU -58380.00

Se fabricaron películas coladas de 2 mil (51 mm) de cada polímero enumerado en la Tabla 1 usando un equipo de extrusión de película colada convencional, a temperaturas de fusión de 221-260°C.

Después de la fabricación de las películas, las películas coladas fueron irradiadas con haz de electrones a diversa dosificación, usando un equipo similar al descrito en la patente de EE.UU. N° 5.324.576. Las propiedades elásticas (datos de tensión-deformación) para las diversas películas se determinaron usando un tensiómetro Instron ajustado a 25,4 cm/min, excepto cuando se indica de otro modo.

Para las determinaciones de la deformación permanente a 23°C, la dimensión de referencia fue 5,1 cm y la velocidad de la cruceta fue 25 cm/min. El ensayo consistió en tirar de la muestra de película hasta una deformación (alargamiento) de 200% y mantenerla durante 30 segundos, devolver entonces la cruceta al punto de partida y mante-

ES 2 283 116 T3

nerla durante 60 segundos, y tirar entonces de la muestra para determinar el punto donde la carga aumenta inicialmente por encima de cero. El tanto por ciento de deformación permanente se tomó como el tanto por ciento de deformación en la cual la carga aumentó por encima de cero. El ensayo fue un ensayo de un solo ciclo que fue realizado por duplicado.

5

Para la determinación del porcentaje de relajación de la tensión o carga a 23°C, la dimensión de referencia fue 5,1 cm y la velocidad de la cruceta fue 25 cm/min. Este ensayo consistió en tirar de la muestra de película hasta una deformación (alargamiento) de 200% y mantenerla durante 30 segundos. La tensión al inicio a 200% de deformación se tomó como la tensión máxima, y la tensión después del periodo de mantenimiento de 30 segundos se tomó como la tensión mínima. El porcentaje de relajación de la tensión o carga se ejecutó por duplicado y se calculó a partir de la siguiente ecuación:

10

$$\frac{\text{tensión máxima} - \text{tensión mínima}}{\text{tensión máxima}} \times 100$$

15

La Tabla 2 proporciona los datos de propiedades elásticas (tensión-deformación) tales como los datos de deformación permanente y relajación de la tensión para las diversas muestras de película.

20

Los datos de la Tabla 2 fueron representados gráficamente y se muestran en las Fig. 1 y 2. La Fig. 1 indica que una radiación con haz de electrones de hasta 8-12 megarads no tiene efecto sustancial sobre el rendimiento del porcentaje de relajación de la tensión de los diversos polímeros. De manera inversa, la Fig. 2 muestra que la irradiación tiene un drástico efecto sobre el rendimiento del porcentaje de deformación permanente de los polímeros de etileno. Sin embargo, la Fig. 2 (como la Fig. 1 y los resultados mostrados en la solicitud de patente internacional W0 95/29197) no muestra una particular distinción entre los diversos polímeros, ya que la densidad polimérica dominó a la respuesta del porcentaje de deformación permanente y la radiación afectó a los diversos polímeros por igual.

25

En otra evaluación, se sometieron películas coladas de 2 mil (51 mm) de la Resina A y la Resina D a dosificaciones variables de radiación de haz de electrones, y se evaluaron para determinar sus respectivos rendimientos en el porcentaje de relajación de la tensión o carga a 38°C. Este ensayo se realizó como se describe anteriormente, excepto que la temperatura fue 38°C en lugar de 23°C y la muestra fue mantenida a una deformación de 200% durante 1 hora en lugar de durante 30 segundos. La Tabla 3 muestra los resultados para esta evaluación, y la Fig. 3 representa gráficamente los resultados usando la media de muestras duplicadas, así como una media de cuatro puntos de datos para la Resina D a 5 y 8 megarads de radiación de haz de electrones.

35

(Tabla pasa a página siguiente)

40

45

50

55

60

65

Tabla 2

	Ej. Inventivo 1			Ej. Inventivo 2			Ej. Comparativo 3*				Ej. Comparativo 4*				Ej. Comparativo 5*			
	A	A	A	B	B	B	C	C	C	C	D	D	D	D	E	E	E	E
Resina	A			B														
haz de electrones, megarads	0	3	5	8	0	3	5	8	0	3	5	8	0	3	5	8	0	3
carga a 100% de deformación g/centimetro	91,3	95,3	100	102	75,2	66,9	83,1	84,2	129	124	125	128	130	129	129	156	129	125
carga a 200% de deformación g/centimetro	106	114	125	139	89	83	93	94	161	151	150	155	152	141	167	149	144	151
% de deformación a la rotura	762	651	785	491	1109	896	973	860	667	676	697	410	812	780	883	784	909	773
Deformación permanente a 200% de deformación	21	9	10	22	17	11	7,5	6,6	41	28	20	23	42	24	35	22	50	26
% de relajación de la tensión a 200% de deformación	19	18	16	19	20	17	19	20	22	20	25	21	23	18	23	19	23	21
% de extractivos en xileno	ND	98,7	91,04	68,2	ND	99,6	99,1	99,6	ND	99,6	99,8	73,9	ND	99,7	99,3	81,5	ND	77,5

* no es un ejemplo de la invención; proporcionado sólo para fines comparativos.

ES 2 283 116 T3

TABLA 3

Haz de electrones, megarads	Tensión máxima, MPa	Tensión mínima, MPa	% de relajación de la tensión
Resina D (Ej. Comp. 4)			
0	1,32	0,88	33,9
0	1,25	0,86	30,9
5	1,62	0,77	52,3
5	1,59	0,75	53,0
8	1,59	0,91	42,9
8	1,69	0,94	44,5
12	1,72	0,83	52,0
12	1,57	0,79	49,3
Resina A (Ej. Inv. 1)			
0	0,87	0,38	56,3
0	0,83	0,37	55,8
3	0,83	0,39	52,5
3	0,92	0,41	56,0
5	0,92	0,44	52,2
5	0,98	0,48	51,4
8	0,95	0,48	48,9
8	1,0	0,54	46,2

Los datos en la Tabla 3 y la Fig. 3 muestran sorprendentemente que la irradiación puede reducir sustancialmente el rendimiento del porcentaje de relajación de la tensión a temperatura elevada de interpolímeros de etileno que tienen densidades menores que $0,87 \text{ g/cm}^3$ y, de manera inversa, muestra que la irradiación no tiene efecto ni incrementa el rendimiento del porcentaje de relajación de la tensión a temperatura elevada de interpolímeros de etileno caracterizados por tener densidades mayores que $0,87 \text{ g/cm}^3$. Los datos en la Tabla 3 muestran también que la tensión mínima de interpolímeros de etileno caracterizados por tener densidades menores que $0,87 \text{ g/cm}^3$ se incrementa de manera deseable a niveles de dosificación mas altos. La extrapolación de la Fig. 3 indica que a un nivel de dosificación de radiación de haz de electrones de aproximadamente 20 megarads, exhibirá un porcentaje de relajación de la tensión a 38°C menor que 20.

En otra evaluación, un polímero de etileno homogéneamente ramificado se evaluó para determinar su estabilidad de alargamiento-tenacidad tras la reticulación. El polímero de etileno homogéneamente ramificado seleccionado para esta evaluación fue un interpolímero de etileno/1-octeno sustancialmente lineal suministrado por The Dow Chemical Company bajo la denominación AFFINITY™ EG8200. Este interpolímero tiene un índice de fusión (I_2) de 5 y una densidad de $0,87 \text{ g/cm}^3$. El interpolímero contenía también 200 ppm de IRGANOX™ 1010, 2000 ppm de Chimassorb

ES 2 283 116 T3

944 (ambos suministrados por Ciba-Geigy Corporation) y 800 ppm de Standostab PEPQTM (suministrado por Sandox Chemicals). El polímero fue hilado en fusión en fibras de monofilamento de 70-75 deniers nominales en Alex-James Corporation, y enrollado sobre bobinas. Posteriormente, algunas de las bobinas fueron irradiadas con haz de electrones a una dosificación de 32 Mrad. Las propiedades de tensión-deformación (tenacidad y porcentaje de alargamiento) tanto de las fibras reticuladas (Ejemplo Inventivo 6) como de las fibras sin reticular (Ejemplo Comparativo 7) se muestran en la Fig. 4.

La Fig. 4 muestra, sorprendentemente, que la tenacidad a la rotura y el porcentaje de alargamiento a la rotura para el Ejemplo Inventivo 6 no se redujo sustancialmente como resultado de un alto grado de reticulación (60-65 por ciento en peso de contenido en gel). Para la expresión

$$\text{Abs } [\Delta E/E_0] + \text{Abs } [\Delta T/T_0]$$

el Ejemplo Inventivo 6 tuvo un valor de 0,46.

La Fig. 5, que muestra los resultados de recuperación elástica (porcentaje de deformación permanente) para el Ejemplo Inventivo 6 indica que esta fibra exhibió una recuperación elástica adecuada a porcentajes de alargamiento menores que 100 por ciento, como se usaría en forma de tela.

En otra evaluación, se evaluó la resistencia al calor de las fibras exponiendo las fibras a temperaturas elevadas en un estado deformado. Este ensayo determina la probabilidad de supervivencia de las fibras sometidas a endurecimiento por calor y planchado. Como la fibra en la tela está en un estado extendido, este ensayo se realizó con fibras que fueron ensayadas en forma deformada.

En el ensayo se usaron dos deformaciones, 50 por ciento y 300 por ciento. La exposición al calor fue de 1 min, por tanto el ensayo mide la resistencia al choque por calor. Las fibras fueron estiradas hasta la extensión deseada en un estirador de laboratorio, y fueron expuestas al calor insertando el estirador en un horno de aire forzado a temperatura equilibrada durante 1 minuto. La temperatura del horno fue aumentada en incrementos de 5°C usando muestras nuevas para cada ensayo hasta que se produjo la fractura de la fibra, para al menos dos repeticiones. La temperatura en la que se produjo la fractura se registró para cada deformación, 1,5 x y 4x.

En este ensayo, la resistencia al calor para la fibra de la prueba comparativa 7 fue aproximadamente 80°C a 50 por ciento de alargamiento y 70°C a 300 por ciento de alargamiento. De manera inversa, la resistencia al calor del Ejemplo Inventivo 6 mejoró drásticamente. Es decir, para el Ejemplo Inventivo 6, la resistencia al calor fue mayor que 250°C tanto a 50 por ciento como 300 por ciento de alargamiento.

ES 2 283 116 T3

REIVINDICACIONES

1. Un artículo resistente al calor que comprende un interpolímero de etileno que ha sido irradiado y reticulado, en el que el interpolímero comprende etileno interpolimerizado con al menos un otro monómero, y **caracterizado** por tener:

- a) un interpolímero que tiene una densidad menor que $0,89 \text{ g/cm}^3$ o una cristalinidad DSC a 23°C , determinada usando calorimetría de barrido diferencial, menor que 26 por ciento en peso antes de ser conformado, irradiado y reticulado, y
- b) en forma de fibra hilada en estado fundido, un valor menor que 0,75 para la expresión

$$\text{Abs} [\Delta E/E_0] + \text{Abs} [\Delta T/T_0]$$

en la que ΔE y ΔT se toman de una representación tensión-deformación, determinada usando un tensiómetro Instron a 500 mm/min de velocidad de cruceta y $10,2 \text{ cm}$ de dimensión de referencia, y a partir de cuatro replicaciones de cinco muestras de fibra; ΔE se toma como la diferencia en el porcentaje de alargamiento entre el polímero irradiado y reticulado y el interpolímero sin irradiar y sin reticular a una tenacidad de $0,4 \text{ gramos/denier}$; E_0 se toma como el porcentaje de alargamiento del interpolímero sin irradiar y sin reticular a una tenacidad de $0,4 \text{ gramos/denier}$; ΔT se toma como la diferencia en tenacidad (en gramos/denier) entre el polímero irradiado y reticulado y el polímero sin irradiar y sin reticular a un porcentaje de alargamiento de 300 por ciento; y T_0 se toma como la tenacidad (en gramos/denier) del polímero sin irradiar y sin reticular a un porcentaje de alargamiento de 300 por ciento.

2. El artículo de la reivindicación 1, en el que el interpolímero de etileno es un polímero de etileno homogéneamente ramificado.

3. El artículo de la reivindicación 2, en el que el polímero de etileno homogéneamente ramificado es un polímero de etileno lineal homogéneamente ramificado.

4. El artículo de la reivindicación 3, en el que el polímero de etileno lineal homogéneamente ramificado se **caracteriza** por tener un único pico de fusión por calorimetría de barrido diferencial, DSC, entre -30 y 150°C .

5. El artículo de la reivindicación 2, en el que el polímero de etileno homogéneamente ramificado es un polímero de etileno sustancialmente lineal **caracterizado** por tener

- (a) una velocidad de flujo en fusión, $I_{10}/I_2 \geq 5,63$
- (b) una distribución de peso molecular, M_w/M_n determinada por cromatografía de permeación sobre gel y definida por la ecuación:

$$(M_w/M_n) \leq (I_{10}/I_2) - 4,63,$$

- (c) una reología de extrusión gaseosa tal que la velocidad de cizallamiento crítica en el comienzo de la fractura en fusión superficial para el polímero de etileno sustancialmente lineal es al menos 50 por ciento mayor que la velocidad de cizallamiento crítica en el comienzo de la fractura en fusión superficial para el polímero de etileno lineal, en el que el polímero de etileno sustancialmente lineal y el polímero de etileno lineal comprenden el mismo co-monómero o co-monómeros, el polímero de etileno lineal tiene un I_2 y M_w/M_n dentro del diez por ciento del polímero de etileno sustancialmente lineal, y en el que las velocidades de cizallamiento críticas respectivas del polímero de etileno sustancialmente lineal y el polímero de etileno lineal se miden a la misma temperatura de fusión usando un reómetro de extrusión gaseosa, y

- (d) un único pico de fusión por calorimetría de barrido diferencial DSC entre -30 y 150°C .

6. Un artículo elástico y conformado resistente al calor que comprende al menos un interpolímero de etileno que ha sido irradiado y reticulado, en el que el interpolímero comprende etileno interpolimerizado con al menos un otro monómero y se **caracteriza** por tener:

- (a) un interpolímero de etileno que tiene una densidad menor que $0,87 \text{ g/cm}^3$,
- (b) un porcentaje de deformación permanente menor que 60 a 23°C y 200 por ciento de deformación cuando se mide a un grosor de 2 mil (51 mm) usando un tensiómetro Instron después de ser conformado, curado, irradiado y reticulado,
- (c) un porcentaje de relajación de la tensión menor que o igual a 25 a 23°C y 200 por ciento de deformación, cuando se mide a un grosor de 2 mil (51 mm) usando un tensiómetro Instron después de ser conformado, curado, irradiado y reticulado, y

ES 2 283 116 T3

- (d) un porcentaje de relajación de la tensión menor que o igual a 55 a 38°C y 200 por ciento de deformación, cuando se mide a un grosor de 2 mil (51 mm) usando un tensiómetro Instron después de ser conformado, curado, irradiado y reticulado.

5 7. Un método de preparar un artículo elástico, que comprende las etapas de

(a) proporcionar un interpolímero de etileno que tiene una densidad menor que 0,87 g/cm³,

(b) fabricar el artículo a partir del interpolímero, y

10

(c) después de la fabricación, someter al artículo a calor o radiación ionizante o ambos.

8. Un método de preparar un artículo elástico, que comprende las etapas de

15

(a) proporcionar un interpolímero de etileno que tiene una densidad menor que 0,87 g/cm³,

(b) incorporar un aditivo promotor de la reticulación por radiación en el interpolímero,

20

(c) fabricar el artículo a partir del interpolímero, y

(d) después de la fabricación, someter al artículo a calor o radiación ionizante o ambos.

9. El método de cualquiera de las reivindicaciones 7 ó 8, en el que el artículo se fabrica usando una técnica seleccionada del grupo que consiste en hilado de fibras en fusión, soplado de fibras en fusión, soplado de película, película colada, moldeo por inyección, pultrusión, termoformación, estampación, forjado, moldeo por soplado, extrusión de láminas, colado en disolvente, revestimiento en disolvente, laminación térmica, calandrado, laminación en rodillo, moldeo por inyección reactiva, revestimiento por extrusión, revestimiento por dispersión y rotomoldeo.

25

10. El método de cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en el que el artículo se deja enfriar o se enfría hasta temperaturas ambientales entre 0 y 30°C antes de la aplicación de calentamiento adicional o radiación ionizante o ambos.

30

11. El método de cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, en el que el interpolímero de etileno se mezcla con otro polímero sintético o natural.

35

12. El método de la reivindicación 11, en el que el polímero sintético o natural es un polímero de polipropileno isotáctico.

13. El método de cualquiera de las reivindicaciones 7 a 12, en el que el interpolímero de etileno comprende etileno interpolimerizado con al menos una a-olefina o un compuesto estirénico.

40

14. El artículo de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la forma de película, fibra, molde o termoforma.

15. Un artículo de higiene personal que comprende el artículo de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en la forma de un pañal desechable o un artículo para el control de las infecciones.

45

50

55

60

65

FIG. 1

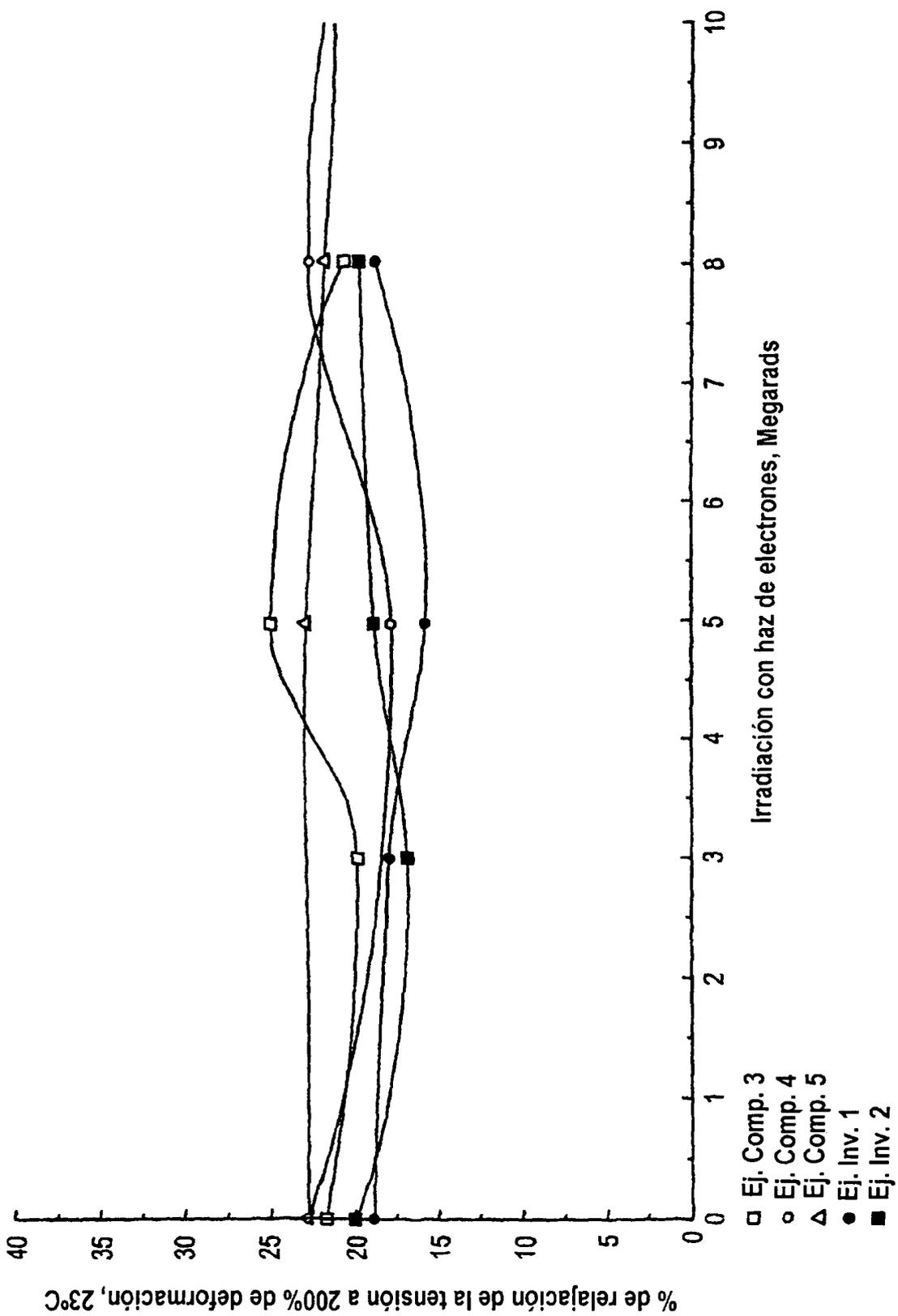


FIG. 2

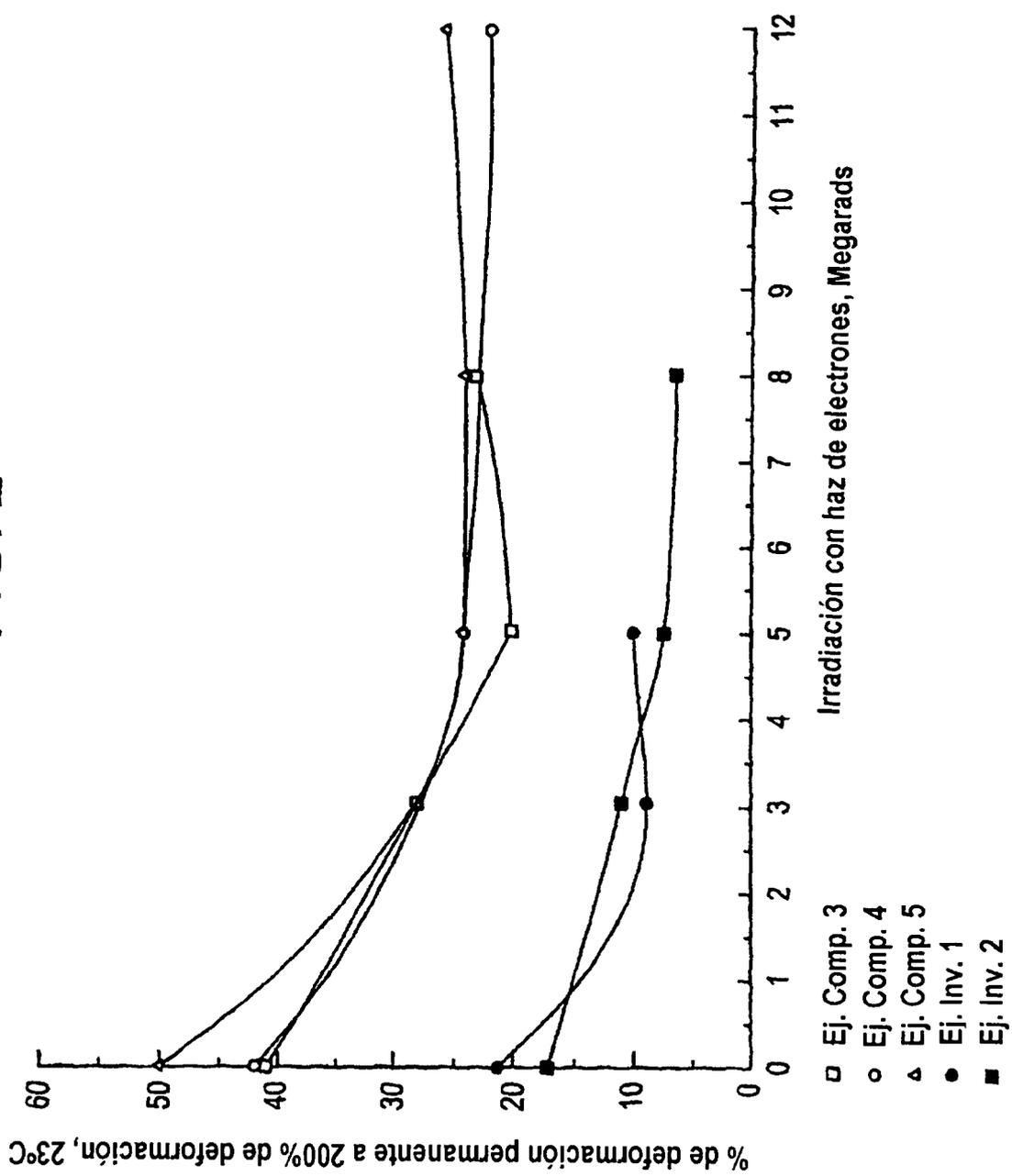


FIG. 3

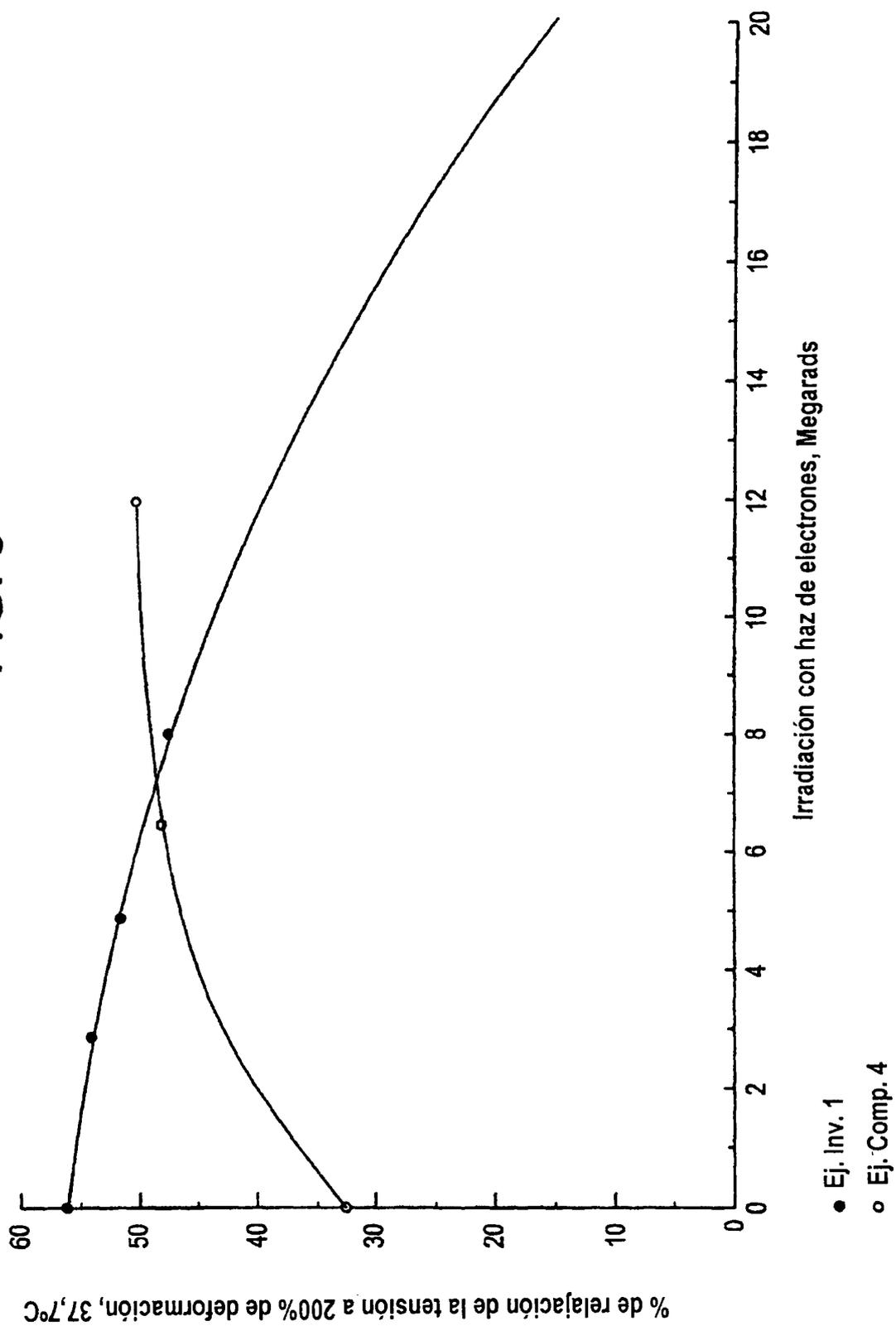


FIG. 4

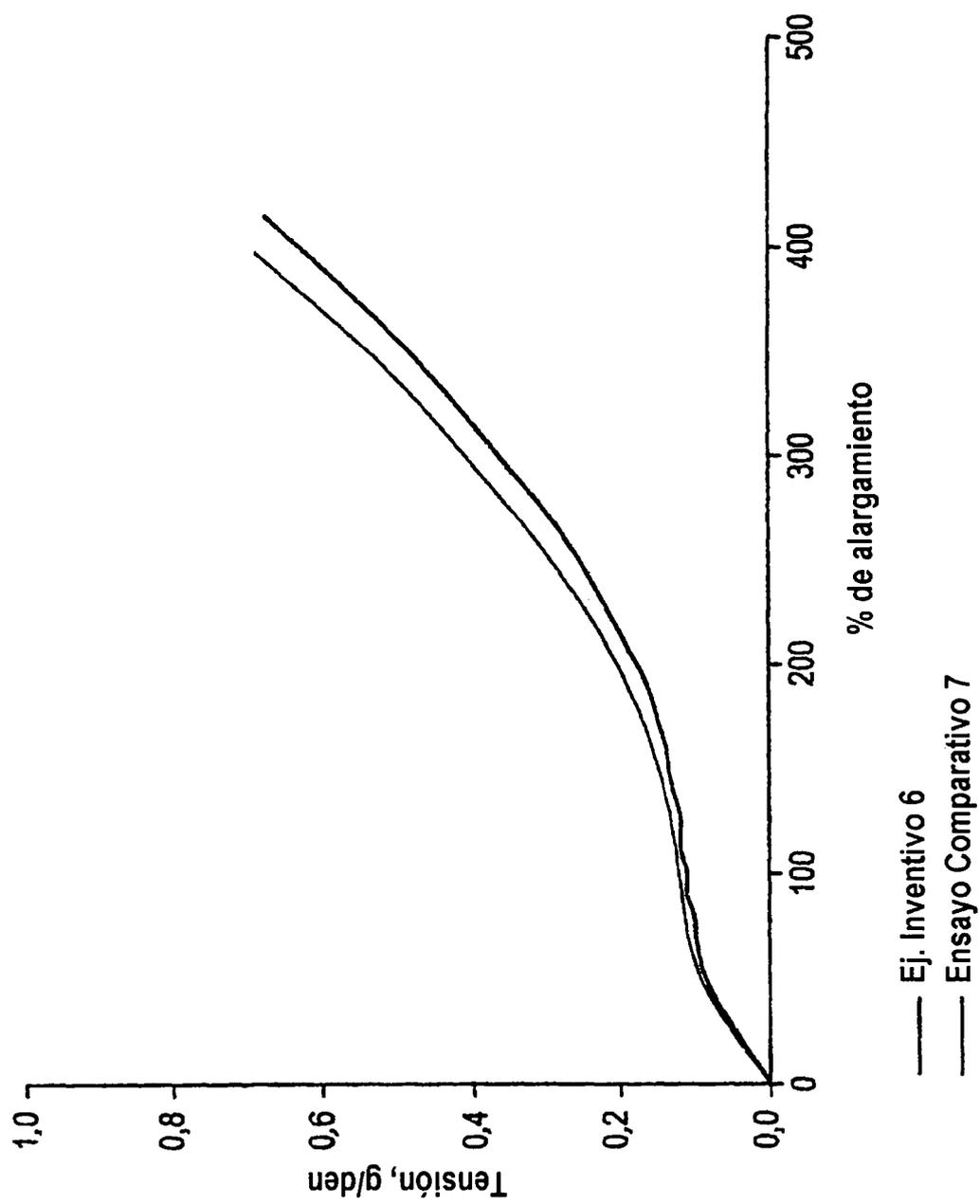


FIG. 5

