

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 813 401**

51 Int. Cl.:

B29D 23/20 (2006.01)

B29C 45/72 (2006.01)

B29C 71/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.01.2004 E 11164672 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.07.2020 EP 2363276**

54 Título: **Métodos para formar artículos que tienen resistencia al agrietamiento por tensión ambiental**

30 Prioridad:

16.01.2003 AU 2003900292

24.03.2003 AU 2003901342

24.04.2003 AU 2003901952

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

23.03.2021

73 Titular/es:

VIVA HEALTHCARE PACKAGING LIMITED

(100.0%)

**17/F One Island South, 2 Heung Yip Road
Wong Chuk Hang, Hong Kong, CN**

72 Inventor/es:

JACOBS, IAN ORDE MICHAEL

74 Agente/Representante:

IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

ES 2 813 401 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

Métodos para formar artículos que tienen resistencia al agrietamiento por tensión ambiental

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un proceso para la fabricación de artículos de paredes delgadas flexibles, en forma de tubos

10 Con respecto a la divulgación proporcionada en esta descripción se indica que la invención y, por tanto, el alcance de protección se define únicamente por las reivindicaciones adjuntas.

Análisis del Estado de la Técnica

15 La WO98/46409 divulga un proceso para la fabricación de artículos de paredes delgadas.

Los recipientes tubulares de paredes delgadas, como los usados en la industria cosmética, se producen actualmente principalmente mediante una combinación de extrusión y corte a medida del cuerpo del tubo, moldeo por inyección de la cabeza y los hombros y la soldadura del cuerpo a la cabeza y los hombros. El polietileno de bajo índice de flujo de fusión (MFI) (MFI generalmente menos de 2) es el polímero preferido para la fabricación de tubos, ya que generalmente imparte las propiedades de buen 'tacto' y flexibilidad requeridas por los clientes y es adecuado para el procesamiento por extrusión. Además, el polietileno de baja densidad (LDPE) de bajo MFI ofrece suficiente resistencia del producto y propiedades de barrera para que sea adecuado para la mayoría de los productos actualmente envasados en tubos. En los casos en que las propiedades de barrera del polietileno son inadecuadas para aplicaciones particulares se usan comúnmente películas de polietileno de media densidad (MDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), polipropileno (PP) y polímeros multicapa. Como el cuerpo del tubo se extruye, los polímeros con bajo MFI con ESCR inherentemente buenos pueden usarse en su fabricación. Además, al ser un proceso de velocidad de corte relativamente baja, el proceso de extrusión introduce tensiones mínimas y orientación molecular del polímero en el cuerpo del tubo durante la fabricación. El uso de polímeros con ESCR inherentemente bueno, la relativa falta de orientación molecular en tubos extruidos y moldeados por extrusión/soplado, así como las presiones y velocidades de procesamiento relativamente bajas inherentes en el proceso de extrusión, dan como resultado tubos extruidos que tienen bajas tensiones incorporadas y ESCR inherentemente bueno. En consecuencia, el alivio de la tensión de los tubos extruidos por recocido es de un valor mínimo para la gran mayoría de las aplicaciones y tipos de tubos.

35 Aunque se ha propuesto el moldeo por inyección de artículos de paredes delgadas flexibles, como tubos, antes de los desarrollos descritos en el PCT/AU98/00255 (la patente '255) no ha sido posible moldear por inyección tales artículos que tengan secciones relativamente largas y delgadas sin que los artículos sean demasiado susceptibles al fallo para ser de uso comercial o práctico. Los principales problemas se han asociado con los polímeros usados para los tubos de moldeo por inyección, ya que el proceso de moldeo por inyección de un tubo cilíndrico u otra forma requiere que el polímero tenga simultáneamente un MFI alto para permitir que el polímero fluya por la trayectoria larga, estrecha y curvada dictada por la forma del tubo sin el uso de presiones de inyección excesivas, pero todavía tenga propiedades mecánicas suficientemente buenas para poder resistir el manejo y resistir los efectos de agrietamiento por tensión de muchos de los productos que se envasarán en él. Para moldear por inyección un tubo, se requiere que la mezcla polímero/polímero tenga propiedades de flujo capaces de formar piezas moldeadas con radios y una relación de longitud/grosor de 100 y, a menudo, mucho más alta. Típicamente, se requiere que el polímero o las mezclas de polímeros tengan un MFI mayor de 10, preferiblemente mayor de 20, más preferiblemente mayor de 30 y frecuentemente mayor de 50. Es bien sabido que las propiedades físicas de los polímeros, particularmente los ESCR, disminuyen significativamente a medida que el MFI aumenta, por lo que las propiedades inherentes de los ESCR de las mezclas de polímero/polímero con MFI requeridas para los tubos moldeados por inyección son significativamente e inherentemente más bajas que las de los tubos extruidos. Para agravar este problema, obligar a un polímero a fluir en un molde con tales dimensiones introduce tensiones severas en el polímero, estas tensiones se "congelan" en el artículo producido de este modo cuando el polímero se enfría rápidamente por debajo de su temperatura de cristalización antes de que se puedan aliviar estas tensiones. Estas tensiones dan como resultado que el tubo tenga propiedades sorprendentemente diferentes y deterioradas con respecto a otros productos moldeados a partir de los mismos polímeros en condiciones de moldeo menos severas.

60 Se introducen tensiones adicionales en los tubos moldeados por inyección cuando se llenan con el producto y luego se corrugan y se sellan, con mayor frecuencia mediante sellado por calor o soldadura ultrasónica. Este proceso implica doblar el extremo 'abierto' del tubo sobre sí mismo a través de un ángulo de hasta 180° para formar un pliegue en el borde del sello. Este pliegue está en la dirección del flujo del polímero durante el moldeo, cuya dirección ha demostrado ser la dirección de máxima debilidad del producto moldeado. Esta área 'plegada y sellada', donde se requiere que el tubo se deforme para lograr un sellado, es un área del tubo moldeado por inyección particularmente susceptible al agrietamiento por tensión y flexión. De manera similar, el cuerpo del tubo está deformado permanentemente, y consecuentemente adicional y permanentemente tensionado, por el proceso de

65

corrugado/sellado, como se puede ver fácilmente por la forma distorsionada del tubo corrugado y sellado con respecto a su forma no corrugada y no sellada. Estas tensiones, especialmente las inducidas por la distorsión permanente del artículo después del corrugado y sellado, pero también las impuestas durante la compresión y flexión del tubo durante el uso, tienen el efecto de reducir significativamente los ESCR y otras propiedades físicas de los polímeros que componen el artículo moldeado por inyección, haciendo por tanto necesario el uso de polímeros que muestren ESCR y otras propiedades físicas inusualmente buenos cuando se moldean en los artículos deseados. Tales polímeros/mezclas pueden tener una serie de desventajas con respecto a otros polímeros/mezclas, como ser más caros, requerir tiempos de enfriamiento más largos (y, por lo tanto, tiempos de ciclo más largos), tener una rigidez más lata (es decir, un 'tacto' más pobre), requerir una composición más intensa o cara, etc.

Los siguientes ejemplos ilustran el nivel excepcionalmente alto de tensiones que se moldean en los tubos cuando se fabrican usando el proceso de moldeo por inyección en lugar del proceso de extrusión.

Los tubos con dimensiones de 120 x 35 mm se moldearon por inyección usando el polímero DuPont 2020T, un polímero 1.1 MFI ampliamente usado en la fabricación comercial de tubos extruidos y que DuPont describe como "especialmente adecuado para el cierre moldeado por inyección y los tubos extruidos donde la flexibilidad y la resistencia máxima al agrietamiento por tensión ambiental son necesarias". Los tubos moldeados por inyección fueron moldeados con extrema dificultad, requiriendo presiones y temperaturas de inyección muy altas simplemente para obtener el 2020T para llenar el molde. En cada moldeo se observaron grados significativos de desplazamiento/flexión del núcleo, debido sin duda a las presiones de inyección extremadamente altas que se requerían. Además, se observó que los tubos prácticamente no tenían resistencia a la flexión en la dirección del flujo de material, con grietas significativas inducidas con menos de 5 apretones manuales del tubo. El agrietamiento por tensión ambiental de los mismos tubos se probó usando la prueba de ESCR como se describe en la presente y, a pesar de las afirmaciones de "resistencia máxima" al agrietamiento por tensión ambiental, se descubrió que era totalmente inadecuado para moldear tubos de paredes delgadas mediante moldeo por inyección. Esto está en marcado contraste con su estado como un "polímero de elección" para tubos elaborados por el proceso de extrusión. La degradación dramática de las propiedades de 2020T cuando se moldea por inyección se debe casi exclusivamente al nivel excepcionalmente alto de tensiones moldeadas y orientadas con respecto a las de los tubos extruidos del mismo material.

En otra ilustración del muy alto nivel de tensiones moldeadas inherentes a los tubos moldeados por inyección, se moldeo Dowlex 2517, un LLDPE de 25 MFI, en tubos de 150 X 50 mm. En un folleto sobre sus LLDPE de Dowlex, Dow informa que los LLDPE tienen propiedades de ESCR sustancialmente mejores que el LDPE de alta presión equivalente. Para ilustrar la diferencia, un folleto de Dow afirma que en una prueba comparativa un LLDPE Dowlex de flujo alto tiene un ESCR en aceite unas 80 veces mejor que el logrado por un LDPE de alta presión con densidad e IMF similares (5700 h en comparación con 70 h). Además, afirma que el LLDPE tiene un ESCR aproximadamente 10 veces mejor que el LDPE cuando se sumerge en una solución Teric al 10% a 50° C (225 horas en comparación con 26 horas). Sin embargo, al contrario que estas observaciones, descubrimos que cuando estos polímeros se moldean en forma de tubos de paredes delgadas y los ESCR se prueban posteriormente usando la prueba de ESCR como se describe en la presente, tanto el LLDPE 2517 'Dowlex' de Dow como el LD 8153 de Kemcor (un LDPE de alta presión con MFI y densidad similares) funcionó mal en el 10% de Teric N9 a 50° C, y ambos fallaron en el plazo de 20 minutos, un ESCR que es del orden de 600 veces menos que el indicado en el folleto. La degradación extrema en el rendimiento de ESCR de ambos polímeros cuando se moldea por inyección en tubos es casi exclusivamente el resultado del alto nivel de tensiones moldeadas y orientadas en los tubos moldeados por inyección.

Como una indicación de la extensión del aumento de la deformación en el área de un tubo que está plegado y sellado con respecto al tubo no sellado (es decir, abierto), la deformación en el área resultante del sellado se calculó usando la fórmula:

Deformación en el polímero = Radio de pliegue/Cuadrado del grosor de la tira.

Suponiendo un radio nominal para una tira de polímero plana de 1 metro y un grosor de tira de 0,5 mm (un grosor de pared típico para un tubo), la deformación del polímero sin sellar es de 0,00025. Cuando se sella, el radio de la tira en el borde del sello es del orden de 0,65 mm, lo que da como resultado una deformación calculada de 0,385. En otras palabras, el sellado del tubo da como resultado un aumento en la deformación en el polímero de más de 1600 veces que en un tubo sin sellar. Para tubos extruidos, con su polímero de ESCR inherentemente más alto y tensiones de procesamiento moldeadas significativamente más bajas, este aumento en la deformación presenta pocos problemas en términos de rendimiento de ESCR y/o resistencia al desgarro. Es decir, no es probable que los artículos de recocido hechos usando estos polímeros en combinación con el proceso de extrusión den como resultado mejoras notables y/o comercialmente valiosas en los ESCR y la resistencia al desgarro del artículo. Sin embargo, el solicitante ha descubierto que cuando se moldean por inyección artículos de paredes delgadas flexibles, con sus tensiones moldeadas y orientadas significativamente más altas y se forman a partir de polímeros de ESCR intrínsecamente más bajos y, por lo tanto, tienen una mayor susceptibilidad inherente a la flexión y al fallo de los ESCR, el recocido puede hacer una importante diferencia tanto a la ESCR como a la resistencia al desgarro del artículo. Dichas mejoras pueden significar la diferencia entre la funcionalidad y la no funcionalidad del artículo en

términos de su aplicación comercial.

Ahora hemos descubierto que recocer un artículo de paredes delgadas moldeado por inyección flexible justo antes, durante o después de que el artículo se haya llenado y/o distorsionado a su forma final requerida mejora significativamente los ESCR y una serie de otras propiedades físicas del artículo, como la resistencia al rasgado en la dirección del flujo de polímero cuando se mide utilizando el método de prueba de rasgado de Gullwing (ASTM D-1004). Estas mejoras son más notables en las áreas del artículo a las que se les han impuesto tensiones adicionales, como las que se producen como resultado de cualquier distorsión del artículo durante y después del sellado o la carga impuesta por, por ejemplo, el apilamiento. Un beneficio adicional del recocido de la presente invención es que aumentar sus ESCR, etc. permite el uso de polímeros/mezclas para la fabricación de artículos de paredes delgadas flexibles que, en su estado no recocido, darían como resultado artículos de paredes delgadas flexibles que son marginales o inadecuados para el envasado de productos particulares. Durante el proceso de recocido, el artículo puede, si se calienta o trata de otra manera lo suficiente como para ablandarlo, y/o en los casos en que el artículo está lo suficientemente soportado para evitar la distorsión no deseada del artículo, fundir el polímero, volver a darle forma mediante la aplicación de fuerzas apropiadas mediante varios equipos.

Aunque no se desea estar ligado a la teoría propuesta, se cree que el enfriamiento rápido del polímero durante el paso de moldeo por inyección desde un estado fundido hasta debajo de la temperatura de solidificación del polímero da como resultado que se capturen varias tensiones y deformaciones en la pieza sólida, y que se introduzcan tensiones adicionales como resultado de la distorsión del artículo resultante del proceso de sellado. Estas tensiones hacen que el artículo sea más susceptible al ataque de agentes de agrietamiento por tensión y flexión física, y por lo tanto al fallo. Este es particularmente el caso en el período inmediatamente posterior al llenado y sellado cuando, debido a la distorsión del moldeo resultante del sellado, las tensiones dentro del moldeo están en su punto más alto (hasta cierto punto, se "relajan" y se disipan durante un tiempo prolongado) y el agente de agrietamiento por tensión está en contacto directo con el artículo y puede 'atacar' las áreas altamente tensionadas en el período posterior al llenado y sellado para causar el fallo. Se cree que recociendo el polímero, las tensiones se alivian antes de que los agentes de agrietamiento por tensión puedan "atacar" el polímero tensionados para provocar un fallo. Si las tensiones no se alivian de inmediato, se cree que para muchas formulaciones de polímeros, el agente de agrietamiento por tensión puede provocar el fallo del artículo antes de que la relajación "normal" del polímero pueda reducir la susceptibilidad al fallo del artículo.

El grado de tensiones moldeadas y, por lo tanto, el grado de reducción en los ESCR y el rendimiento de otras propiedades pueden variar algo de un molde a otro y a lo largo del tiempo. Por tanto, es difícil compensar de manera fiable y precisa la variación en la reducción de ESCR entre moldeados en ausencia de tratamiento de recocido. Una complicación adicional es que debido a la reducción gradual de las tensiones a lo largo del tiempo junto con el hecho de que el alcance de la reducción de la tensión dependerá de las condiciones (principalmente el tiempo y la temperatura) bajo las cuales se almacenan los artículos antes y después del llenado y sellado, no es posible pronosticar de manera fiable y consistente cuánto tiempo puede llevar que todos los tubos hechos de una formulación de polímero en particular sean adecuados para su uso debido a la reducción de la tensión natural. Por esta razón, entre otras, para minimizar la posibilidad de un fallo comercial debido a un rendimiento inadecuado de los ESCR y de otras propiedades, actualmente es generalmente necesario usar polímeros con un rendimiento de los ESCR excepcionalmente bueno y comprobado cuando está en un estado tensionado. Este requisito tiene una serie de aspectos potencialmente negativos, en particular en las áreas de un costo de polímero/unidad potencialmente más alto, tiempos de ciclo aumentados y un "tacto" y flexibilidad menos que ideales. Por lo tanto, es ventajoso que las tensiones moldeadas puedan aliviarse antes de que puedan afectar de manera sustancialmente adversa al rendimiento comercial del artículo de paredes delgadas.

Se ha descubierto que, siempre que las tensiones moldeadas en el artículo moldeado por inyección se alivian en mayor o menor medida antes de que el potencial de grietas por tensión del producto que se introduce en el artículo esté el tiempo suficiente en contacto con el polímero en su estado en tensión puede provocar o iniciar el agrietamiento, pueden producirse artículos moldeados por inyección de paredes delgadas y flexibles con ESCR y otros rendimientos de propiedades mejorados. Además, se ha descubierto que el recocido de los artículos permite que se use un intervalo mucho más amplio de polímeros y mezclas de polímeros en la fabricación de artículos de paredes delgadas flexibles comercialmente útiles que en el caso de que se practique el recocido.

Si hay un lapso de tiempo significativo entre las operaciones de moldeo y llenado y sellado (por ejemplo, si el artículo se moldea en una ubicación, se envasa y luego se envía a otra ubicación para el llenado y sellado) y se desea efectuar el recocido del moldeo antes de que se envíe el artículo, lo más convenientemente, inmediatamente después del moldeo, todavía pueden lograrse muchos de los beneficios del recocido justo antes, durante y/o después de la distorsión del artículo mediante el recocido posterior al moldeo. Los beneficios de esto pueden no ser tan pronunciados como los que pueden lograrse mediante el recocido después de que el artículo haya sido distorsionado, pero pueden, sin embargo, dependiendo de la formulación del polímero y las condiciones de moldeo, sin embargo, valen la pena.

Los beneficios del recocido posterior al moldeo pero antes del llenado son más notables en áreas del

moldeo que están sometidas a menores esfuerzos adicionales al corrugar y sellar. Estas áreas son más frecuentemente aquellas que están relativamente distantes al área de 'corrugado y sellado', por ejemplo, aquellas áreas relativamente cercanas a la cabeza y los hombros de un tubo. Hemos descubierto que las áreas del moldeo que se recuecen, se dejan enfriar (si el proceso de recocido eleva la temperatura del moldeo por encima de su temperatura anterior al recocido) y luego se someten a una distorsión considerable, como ocurre en y alrededor del área sellada durante una operación de corrugado y sellado puede manifestar un rendimiento de ESCR dramáticamente deteriorado con respecto a las mismas áreas considerablemente distorsionadas en moldeos no recocidos equivalentes. Esto se ilustra mediante la prueba de ESCR como se describe en la presente, en la que tres conjuntos de tiras de la mezcla de polímeros tomados de la misma área de los moldeos se sometieron a dicha prueba de ESCR. Un conjunto de tiras fue recocido después del engrapado, otro conjunto no fue recocido y el tercer conjunto de tiras fue recocido antes del engrapado. Los resultados de los ESCR fueron los siguientes:

- Solo el 4% de las tiras recocidas después del grapado fallaron en el plazo de 190 horas
- El 25% de las tiras no recocidas fallaron en el plazo 190 h
- Prácticamente todas las tiras (94%) recocidas antes del engrapado fallaron en el plazo de solo 3,5 horas.

Descripción de la invención.

Como lo ilustran los resultados anteriores, los tubos de recocido cuando están en un estado en tensión mejoran significativamente sus ESCR con respecto a los tubos sin recocer, mientras que los tubos de recocido en un estado sin tensión y luego someterlos a tensión dan como resultado un ESCR drásticamente reducido.

Por tanto, de acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso para la fabricación de artículos de paredes delgadas flexibles que comprende moldear por inyección un cuerpo del artículo a partir de un material plástico; adaptar el cuerpo para formar el artículo; y recocer el material plástico.

El recocido se define generalmente como el proceso para eliminar o disminuir las deformaciones y tensiones en los termoplásticos. A menudo se logra calentando la sustancia a ser recocida y luego permitiendo que se enfríe gradualmente. Dos técnicas exitosas empleadas a menudo cuando se recuecen termoplásticos incluyen una que extrae el termoplástico de una fuente de calor, y la otra que hace que disminuya el calor de la fuente de calor. Ambas técnicas a menudo son referidas como técnicas de recocido a granel ya que implican calentar el interior y el exterior de los termoplásticos. La primera generalmente se logra en túneles de recocido y la segunda generalmente se logra en hornos. Las técnicas adicionales para el termoplástico de recocido a granel incluyen aquellas que emplean radiación infrarroja. El recocido térmico es a menudo el método preferido de recocido ya que hay equipos y técnicas simples disponibles de forma amplia y económica para poner en práctica el paso. En otras realizaciones menos preferidas, el recocido se puede poner en práctica aplicando presión, compresión o tensión durante un corto tiempo.

Es de creciente interés reducir las tensiones y deformaciones de los termoplásticos sin emplear técnicas de recocido a granel como las descritas anteriormente. Por consiguiente, puede emplearse un proceso para reducir las deformaciones en los termoplásticos pudiéndose emplear el recocido de la superficie que conserva inesperada y simultáneamente las propiedades físicas y químicas de los termoplásticos. El recocido de la superficie se define como el calentamiento de la capa exterior del termoplástico, que es la capa externa del termoplástico que a menudo no tiene más de la mitad del grosor del área a recocer, por ejemplo, 0,25 mm de grosor en el caso de un artículo con un grosor de pared de 0,5 mm. Además, no hay limitación con respecto a la fuente de calor que se utiliza en este recocido de la superficie además de que no haga que la capa externa del termoplástico y la parte interna del termoplástico se calienten a la misma temperatura, en donde la parte interna se define como cualquier parte de los termoplásticos que no incluye la capa exterior como se ha definido anteriormente. Por tanto, el calor puede penetrar en la parte interna; sin embargo, la parte interna es más fría que la capa exterior después de que la capa de película exterior se haya recocido en la superficie. Por lo tanto, se evita el recocido a granel. El recocido de superficie es particularmente eficaz en términos de aumentar el ESCR de un artículo flexible de pared delgada cuando la superficie que se recuece es la superficie que entrará en contacto con el agente de agrietamiento por tensión. La pared interior de un tubo u otro recipiente, preferiblemente la pared exterior de un tubo u otro recipiente, es un ejemplo de una superficie para la que el recocido de la superficie es particularmente eficaz. Esto se debe a que una pared interior recocida de un tubo u otro recipiente presenta el agente de agrietamiento por tensión con una superficie con tensión reducida y, por lo tanto, un ESCR mejorado con respecto a una pared interior no recocida, minimizando de este modo las posibilidades de que el agente de agrietamiento por tensión pueda iniciar el agrietamiento por tensión que eventualmente podría llevar al fallo del tubo o recipiente. Si la superficie exterior del tubo o recipiente es la superficie recocida, el agente de agrietamiento por tensión puede iniciar el agrietamiento en la superficie interior no recocida con la que está en contacto inmediato, debilitando potencialmente de este modo el tubo o recipiente. El recocido de la superficie interior de un tubo u otro recipiente puede lograrse mediante el soplado de aire caliente sobre dicha superficie, la proximidad cercana de una fuente de calor radiante a la superficie interior u otro medio adecuado familiar para el experto en la técnica.

El recocido del artículo de paredes delgadas moldeado por inyección de acuerdo con este aspecto de la

invención puede facilitarse mediante una o más de una variedad de técnicas. Por ejemplo, el paso de recocido puede incluir someter el material plástico del artículo a varios tipos de radiación electromagnética como radiación infrarroja lejana, infrarroja, ultravioleta y de microondas. Alternativamente, puede emplearse energía sónica, supersónica y/o ultrasónica, energía eléctrica, arco de electrones, haz de electrones, plasma (por ejemplo, corona, descarga luminosa, etc.), vapor, gas calentado (por ejemplo, aire caliente), campos magnéticos, radiación ionizante, láseres, radiofrecuencia y contacto directo con superficies calientes o vibratorias. Preferiblemente, el paso de recocido se lleva a cabo mediante la aplicación de calor al material plástico inmediatamente antes, durante o inmediatamente después de que el cuerpo se haya adaptado para formar el artículo.

De acuerdo con una realización particular, el proceso de recocido se lleva a cabo in situ llenando el artículo con un medio que tiene una temperatura lo suficientemente alta como para facilitar el recocido del artículo a través de la transferencia de calor del medio al propio artículo. En este caso, el medio calentado puede insertarse antes, durante o inmediatamente después de la distorsión (si la hay) del artículo. Debido a la naturaleza de pared delgada del artículo, la temperatura de las áreas de los artículos que entran en contacto con el medio, o que están relativamente cerca de él, puede asumir una temperatura cercana o igual a la del propio medio. Por ejemplo, aunque el área específica del artículo que se sellará preferiblemente no debe entrar en contacto directo con el medio, una vez que el medio se ha introducido en el artículo, la temperatura del área a sellar tenderá hacia la del medio. Siempre que dicha temperatura sea lo suficientemente alta como para iniciar el recocido, dará como resultado el recocido parcial o completo de las áreas del artículo, incluyendo el área del artículo a sellar. La temperatura del medio de recocido in situ es preferiblemente mayor de 18° C, más preferiblemente mayor de 22° C, incluso más preferiblemente mayor de 25° C, incluso aún más preferiblemente mayor de 30° C, y lo más preferible mayor de 35° C.

Los procesos de recocido basados en calor alternativos incluyen sumergir el artículo en, o pasar el artículo a través de un baño, horno u otro aparato que contenga o es capaz de dirigir el artículo o someterlo a un líquido o gas de calentamiento u otro agente de recocido. Por ejemplo, los artículos pueden sumergirse en un baño acuoso caliente durante el tiempo suficiente para calentarlos dentro del intervalo de temperatura deseado. El tiempo de residencia particular dentro del baño acuoso caliente puede depender de una variedad de factores tales como la forma y/o el grosor de los artículos y si el baño acuoso está inactivo o agitado, si el tamaño del baño para el número de artículos da como resultado la fluctuación de la temperatura del baño, y otros factores. Este método de recocido es particularmente útil en casos en los que es deseable que los contenidos llenos del artículo también se calienten por encima de una temperatura particular, como en la replicación de algunos alimentos. Las piezas pueden luego retirarse del baño acuoso, secarse y enfriarse a temperatura ambiente.

En otras realizaciones preferidas, se emplea calentamiento radiante, como calentamiento con luz infrarroja. Una ventaja del calentamiento radiante, especialmente con luz infrarroja, es la rapidez con la que puede realizarse el paso de calentamiento. Otra ventaja más es que se puede eliminar un paso de secado por separado.

Cuando el agente de recocido es uno o más tipos de radiación electromagnética, un artículo compuesto por el polímero debe exponerse a la radiación durante un período de tiempo por lo menos suficiente para absorber suficiente energía para aliviar la tensión del polímero contra el agrietamiento por tensión en el mismo. La exposición se produce en uno o más intervalos de frecuencias que son capaces de ser absorbidos por el polímero y que son eficaces para aliviar la tensión sin provocar, o sustancialmente sin provocar, el ablandamiento o flujo del polímero inducido por el calor. La radiación electromagnética se selecciona de infrarroja, visible, ultravioleta, microondas, radio, láser y otros tipos de radiación electromagnética.

El tratamiento de recocido puede realizarse, dependiendo del material plástico y del artículo, antes de, durante o después de la distorsión del artículo. Si el proceso de recocido se lleva a cabo antes de la distorsión del artículo, se prefiere que los efectos del proceso de recocido sigan afectando al polímero durante el proceso de distorsión. Por ejemplo, si se usa calor para efectuar el recocido y la fuente de calor se elimina o se reduce significativamente antes de la distorsión del artículo, el material plástico debería estar aún lo suficientemente caliente durante y después del proceso de distorsión para permitir que tenga lugar el recocido del artículo distorsionado. Otro método de recocido usando calor es almacenar el producto envasado final en áreas de almacenamiento calentadas o naturalmente calientes, la temperatura en las cuales se eleva constantemente o periódicamente o se deja elevar a 22° C o más, más preferiblemente 25° C o más, aún más preferiblemente a 27° C o más, incluso más preferiblemente 30° C o más y lo más preferible 35° C o más durante el tiempo suficiente para recocer el artículo o parte del mismo como se mide por una mejora en el ESCR y/o la resistencia al rasgado de Gullwing en la dirección del flujo del polímero con respecto al artículo no recocido o parte del mismo.

El artículo completo no necesita ser necesariamente recocido para lograr los efectos beneficiosos de este aspecto de la invención. Si se desea, el proceso de recocido puede dirigirse a una o más áreas del artículo en el que se ha determinado que el recocido tendrá efectos particularmente beneficiosos, como aquellas áreas en el artículo moldeado por inyección que son más susceptibles a ESCR u otro fallo mecánico. El recocido parcial del artículo puede lograrse, por ejemplo, recociendo algunas partes del artículo mediante radiación infrarroja mientras se protegen otras partes del artículo de la radiación. En el caso de un tubo, las áreas que pueden beneficiarse

selectivamente incluyen áreas corrugadas/selladas y áreas adyacentes y otras áreas del tubo que se han distorsionado y en consecuencia tienen tensiones adicionales e inhabituales impuestas sobre ellas como resultado del proceso de corrugado/sellado.

5 Además, el recocido puede tener lugar en una o más etapas. Por ejemplo, parte del artículo puede someterse primero a recocido, por ejemplo, llenándolo con un medio fluido caliente. Esto recocerá principalmente aquellas áreas del artículo que están en contacto y/o cerca del medio fluido caliente. Cuando el artículo es un tubo, este proceso de recocido inicial recocerá principalmente el cuerpo del tubo, aunque si el medio está suficientemente caliente y se permite suficiente tiempo, también puede recocer otras áreas del tubo, como el área a corrugar y sellado. Después del recocido inicial, y en una operación separada, el tubo puede corrugarse y sellarse en el extremo abierto, lo que recocerá esta porción del tubo.

15 La extensión del recocido deseado de un artículo en particular puede determinarse mediante experimentación, y puede variar dependiendo de la extensión/intensidad de los efectos nocivos del producto a envasar en el artículo sobre el artículo, así como la naturaleza del material plástico usado para moldear el artículo y las condiciones de moldeo usadas en la fabricación del artículo y las propiedades deseadas del artículo tratado. Los productos particularmente nocivos (es decir, con alto potencial de agrietamiento por tensión) pueden envasarse de manera beneficiosa en artículos que han sido recocidos más extensamente que el mismo artículo que se pretende usar con un producto menos nocivo. De igual manera, los artículos que tienen niveles más altos de tensión debido, por ejemplo, a su forma, las condiciones de su fabricación y/o la extensión de las tensiones adicionales impuestas sobre ellos debido al llenado, corrugado y sellado, etc. pueden beneficiarse de un recocido más intenso de lo que sería el caso de otro modo.

25 Se observa además en la presente que no hay limitación con respecto a la orientación de los termoplásticos a las fuentes de calor empleadas. Por lo tanto, la fuente de calor y el termoplástico pueden moverse, la fuente de calor puede moverse mientras el termoplástico permanece estacionario o viceversa.

30 Una vez calentado al intervalo de temperatura deseado, el artículo puede enfriarse o dejarse enfriar como se desee. El paso de enfriamiento puede comprender de manera similar varias técnicas de enfriamiento. Especialmente preferidas para su uso en la presente son las técnicas de enfriamiento en seco. Por ejemplo, los artículos pueden enfriarse a temperatura ambiente con enfriamiento por convección de aire forzado. Alternativamente, puede dejarse que los artículos se enfríen de manera natural, es decir, sin medios de enfriamiento acelerado. El aire puede estar a temperatura ambiente o, si se desea, puede enfriarse para acortar la duración de los pasos de enfriamiento. En otra variación más, puede usarse calentamiento ultrasónico en sustitución del calentamiento radiante. En otras variaciones, puede emplearse calentamiento forzado por convección de aire caliente. Las piezas pueden alimentarse a un horno u otras zonas de calentamiento con varias combinaciones de calentamiento por radiación y convección.

40 El material plástico del artículo de acuerdo con este aspecto de la invención no está particularmente limitado siempre que pueda moldearse por inyección en un artículo flexible de paredes delgadas. De hecho, las formas preferidas del material plástico se describen a continuación de acuerdo con aspectos adicionales de la invención.

45 En general, como se describe en el PCT/AU98/00255, se ha descubierto que es posible moldear por inyección artículos de paredes delgadas flexibles que tienen secciones de paredes delgadas relativamente largas mediante la selección de polímeros usados en el proceso de moldeo por inyección que tienen un tiempo de fallo de más de 10 horas cuando se prueban de acuerdo con siguiente procedimiento de prueba de ESCR:

- 50 i) una pluralidad (preferiblemente 6 o más) de las tiras de polímero o mezcla de polímeros que incorporan cualquier tratamiento posterior al moldeo destinadas al artículo final que tiene las dimensiones de sección transversal de 0,65 mm de grosor y 10 mm de ancho se moldean por inyección bajo condiciones de alto cizallamiento, longitud de flujo larga, iguales o similares a las previstas para su uso en la fabricación del artículo flexible de paredes delgadas;
- 55 ii) las tiras se doblan sobre sí mismas y se engrapan a 3 mm de la doblez;
- iii) las tiras dobladas se sumergen en una solución de un agente de agrietamiento por tensión como un nonilfenol etoxilado, por ejemplo, una solución al 10% de Teric N9 (nonilfenol etoxilado con 9 moles de óxido de etileno - Orica Australia Pty Ltd) y mantenido a una temperatura de 50° C;
- 60 iv) las tiras se observan en busca de signos de agrietamiento, cualquier signo de agrietamiento se considera un fallo; y
- v) el momento del fallo es cuando el 50% de las tiras muestran signos de agrietamiento.

65 La prueba de ESCR descrita anteriormente se desarrolló para simular las tensiones que se imponen en el área de un tubo que está corrugado y sellado después de que se realiza la operación de corrugado y sellado, siendo esta un área del tubo corrugado y sellado que es particularmente susceptible a fallo de flexión y ESCR. La necesidad de esta prueba especial surgió porque las pruebas de ESCR 'estándar' como ASTM D-1693 son totalmente

inadecuadas para determinar el ESCR de los polímeros cuando se moldean en moldeados flexibles de paredes delgadas y posteriormente se corrugan y sellan, un hecho claramente ilustrado por la comparación entre resultados de ESCR en polímeros Dupont 2020T y Dowlex 2517 utilizando una prueba de ESCR 'estándar' y la prueba mencionada anteriormente.

5

Generalmente, para seleccionar una mezcla de polímeros adecuada para la fabricación de artículos de paredes delgadas flexibles, es necesario que la mezcla de polímeros tenga un ESCR, probado de acuerdo con el procedimiento anterior, de más de 10 horas. Preferiblemente, el ESCR de la mezcla de polímeros es mayor de 100 horas, más preferiblemente mayor de 200 horas y lo más preferible mayor de 360 horas. Cuando el artículo de paredes delgadas es un tubo u otro recipiente usado para el envasado de una composición como un humectante o un champú que puede ser bastante agresivo para el artículo de paredes delgadas y provocar una degradación de sus propiedades con el tiempo, es deseable seleccionar una mezcla de polímeros que tenga un ESCR lo suficientemente alto como para que el artículo de paredes delgadas formado a partir de la mezcla pueda resistir los rigores de uso a pesar de cualquier degradación de las propiedades resultante de la naturaleza agresiva de los materiales contenidos dentro del artículo de paredes delgadas. Cuando los artículos de paredes delgadas se usan para el envasado de un material relativamente inerte, puede tolerarse un ESCR más bajo.

10

15

La prueba de ESCR como se ha definido anteriormente puede realizarse usando una variedad de agentes de agrietamiento por tensión. El agente de agrietamiento por tensión preferido es el Teric N9, un etoxilato de 9 moles de nonilfenol de Orica Australia Pty Ltd. También pueden usarse ventajosamente otros etoxilatos de nonilfenol. Pueden usarse otros agentes de agrietamiento por tensión y se seleccionarán en base al uso final deseado, por ejemplo aceites minerales, surfactantes catiónicos, solventes y otros agentes que serán evidentes para los expertos en la técnica.

20

25

La prueba de ESCR como se ha descrito anteriormente se realiza bajo condiciones de moldeo iguales o similares a las que se usarán en la fabricación de artículos de paredes delgadas. Por ejemplo, cuando se pretende producir el artículo de paredes delgadas usando técnicas de oscilación de flujo de fusión que incorporan moldeo, es ventajoso realizar las pruebas de ESCR en paneles producidos a partir de moldeados hechos empleando técnicas de oscilación de flujo de fusión. De manera similar, las condiciones de moldeo pretendidas para su uso en el moldeo de artículos de paredes delgadas, como la velocidad de inyección, la presión de inyección, la temperatura de fusión, la temperatura del núcleo y la cavidad, etc., se usan ventajosamente para producir moldeados para su uso en la prueba de ESCR.

30

35

La idoneidad de un polímero o mezcla para la aplicación de la presente invención, así como los posibles efectos beneficiosos del mismo, pueden determinarse llevando a cabo la prueba de ESCR como se ha descrito anteriormente, pero preferiblemente con las siguientes adiciones y modificaciones:

- Preparar dos juegos de 6 o más tiras para someterlas a la prueba de ESCR
- Después de doblar y grapar los dos conjuntos de tiras, someter un conjunto de tiras al tratamiento de recocido propuesto (por ejemplo, una temperatura elevada de 50° C durante 30 minutos, dejar que las tiras se enfríen a 22° C) y mantenerlas a 22° C durante 2 horas
- Insertar los dos conjuntos de tiras en el medio de agrietamiento por tensión según lo prescrito por la prueba de ESCR.

40

45

El beneficio potencial de la presente invención puede evaluarse comparando el ESCR y/o la resistencia a la rotura de Gullwing del polímero cuando se prueba con y sin ser sometido al proceso de recocido cuando está en estado tensionado. La presente invención es particularmente aplicable y útil para artículos de paredes delgadas en los que la diferencia en el tiempo hasta el fallo, medida por la prueba de ESCR como se describe en la presente, entre tiras recocidas y no recocidas de la mezcla de polímeros usada para fabricar el artículo es mayor de 5 horas, preferiblemente mayor de 10 horas, más preferiblemente mayor de 20 horas, incluso más preferiblemente mayor de 30 horas, más preferiblemente mayor de 50 horas, incluso más preferiblemente mayor de 100 horas y lo más preferible mayor de 350 horas.

50

55

Alternativamente, la idoneidad de un polímero o una mezcla para la aplicación de la presente invención puede determinarse comparando la resistencia al desgarro de Gullwing (medida en la dirección del flujo del polímero) de tiras recocidas y no recocidas cortadas de moldeados como pueden usarse en la prueba de ESCR, tales tiras son de dimensiones adecuadas para llevar a cabo la prueba. Las tiras recocidas preferiblemente tienen una resistencia al desgarro que es más del 5% mayor que la de las tiras no recocidas, preferiblemente más del 10% más, más preferiblemente más del 15% más y lo más preferible más del 20% más. La resistencia al desgarro de un artículo de paredes delgadas flexible moldeado por inyección es particularmente relevante cuando el artículo está hecho de polímeros que tienden a partirse o rasgarse con relativa facilidad, como el polipropileno. Esta tendencia a rasgarse o partirse a menudo se exagera cuando los polímeros se moldean en artículos que, por la naturaleza del proceso de moldeo, el diseño de la herramienta y las condiciones de moldeo, están altamente orientados. La prueba de desgarro de Gullwing es particularmente útil para evaluar la idoneidad de, entre otros polímeros, polímeros a base de polipropileno y mezclas de los mismos (incluidos los citados anteriormente) para la producción de artículos

60

65

de paredes delgadas flexibles moldeados por inyección ya que tales polímeros y mezclas de los mismos pueden pasar bien la prueba de ESCR, pero no ser adecuados para artículos comerciales de paredes delgadas flexibles moldeados por inyección debido a la baja resistencia al desgarro. Como se ha indicado anteriormente, el recocido de tales artículos por medio de la presente invención puede mejorar su resistencia al desgarro hasta el punto en que el artículo desarrolla utilidad comercial.

El beneficio de la presente invención se ilustra mediante el siguiente ejemplo. Una formulación que consiste de 25% de Profax SC973 (100 MFI PP ex Basell), 34% de Engage 8401 (30 MFI mPE ex Dupont-Dow) y 41% de WSG 189 (100 MFI LDPE ex Qenos) se moldeó en tubos cilíndricos de 165 mm de largo por 0,5 mm de grosor en condiciones de moldeo diseñadas para introducir tensiones máximas en los tubos moldeados. El ESCR de las tiras tanto recocidas como no recocidas cortadas de los tubos se evaluó usando el método ESCR descrito en la presente. Se descubrió que más del 60% de las tiras no recocidas tomadas de los tubos no recocidos fallaron la prueba de ESCR en el plazo de 2 horas, mientras que no se observaron fallos en las tiras tomadas de los tubos que se habían recocido calentando las tiras engrapadas durante 30 minutos a 50^o C, enfriando a 22^o C y acondicionando a 22^o C durante 2 h. Además, el 94% de las tiras no recocidas, en comparación con solo el 22% de las tiras recocidas, había fallado por 360 horas. Esto ilustra que la presente invención mejora significativamente los ESCR de los artículos de paredes delgadas flexibles moldeados por inyección, y permite el uso de muchas mezclas de polímeros que pueden no tener un ESCR adecuado cuando se prueban de acuerdo con el método descrito en la presente y que están destinadas para la fabricación de artículos de paredes delgadas flexibles comercialmente valiosos.

Los beneficios de la presente invención son más evidentes en artículos de paredes delgadas flexibles que tienen una sección delgada de menos de 1 mm de grosor y en donde la sección delgada es sustancialmente continua durante más de 50 mm en la dirección del flujo de la mezcla de polímero fundido en el molde, preferiblemente mayor de 90 mm en la dirección del flujo de la mezcla de polímeros fundidos en el molde y lo más preferible mayor de 100 mm en la dirección del flujo de la mezcla de polímeros fundidos en el molde.

Mezclas de polipropileno isotáctico con copolímeros de etileno propileno que tienen de un 4% en peso a un 35% en peso de etileno, ambos componentes teniendo secuencias de propileno isotáctico lo suficientemente largas para cristalizar como se describe en la WO 00/01766. Tales mezclas pueden ser adecuadas para la fabricación de tubos flexibles y otros recipientes que se someten a calentamiento por métodos como llenado térmico con el producto que se requiere que contenga el recipiente y/o tratamiento térmico del recipiente llenado por métodos como esterilización. Las mezclas que se ajustan a la especificación anterior comprenden del 1% en peso al 95% en peso del polipropileno isotáctico y un copolímero de etileno propileno con más de del 65% en peso de propileno y preferiblemente más del 80% en peso de propileno.

Las mezclas de varios polímeros de polipropileno y polímeros de α -olefina de etileno, propileno o buteno también pueden ser particularmente adecuados para la fabricación de tubos flexibles y otros recipientes que se someten a calentamiento mediante métodos como llenado térmico con el producto que se requiere que contenga el recipiente y/o tratamiento térmico del recipiente llenado por métodos tales como esterilización. Las mezclas que se ajustan a la especificación anterior comprenden, en línea con la invención, el componente (a) siendo por lo menos un homopolímero de polipropileno isotáctico, sindiotáctico o atáctico o un copolímero de α -olefina, preferiblemente uno o más de un copolímero de α -olefina C2 a C20, más preferiblemente uno o más de un copolímero de α -olefina C2 a C8 hecho con una variedad de catalizadores tales como catalizadores de metaloceno o similares, y componente (b) por lo menos uno de un copolímero de etileno, propileno y/o buteno, preferiblemente un copolímero de etileno, propileno o buteno de α -olefina C2 a C20, más preferiblemente un copolímero de etileno de α -olefina C2 a C8 hecho con una variedad de catalizadores como catalizadores de metaloceno o similares y que presenta una distribución súper aleatoria del copolímero dentro y entre las cadenas moleculares del polímero. Las mezclas consisten del 1% al 99% de componente (a) y del 99% al 1% de componente (b), preferiblemente del 30% al 99% de componente (a) y del 70% al 1% de componente (b), incluso más preferiblemente del 45% al 99% del componente (a) y del 55% al 1% del componente (b), aún más preferiblemente del 55% al 99% del componente (a) y del 45% al 1% del componente (b), y lo más preferible del 60% al 99% del componente (a) y del 40% al 1% del componente (b).

Como se indica en el PCT/AU98/00255, la AU 200020674 A1, la AU 72146-99, la Patente Australiana de Innovación N° 2002200093 y la Patente Australiana de innovación 2002100211, mezclar por lo menos un agente compatible con por lo menos un polímero con frecuencia tiene el efecto de mejorar sustancialmente el ESCR. Dicha incorporación de un agente compatible también mejora frecuentemente la prueba de rasgado de Gullwing de la mezcla. El por lo menos un agente compatible es preferiblemente un polímero y cuando se mezcla con el por lo menos un polímero da como resultado mezclas que tienen propiedades que, cuando se usan para moldear artículos de paredes delgadas flexibles como tubos moldeados por inyección flexibles, son superiores a los constituyentes originales o polímeros puros. Este fenómeno se usa ventajosamente para formular mezclas adecuadas para el moldeo por inyección de los artículos de paredes delgadas flexibles de la invención.

El solicitante ha descubierto que una clase particular de agentes compatibles es particularmente útil en mezclas para la fabricación de artículos de paredes delgadas flexibles mediante moldeo por inyección. Esos son polímeros compatibles con alto flujo de fusión. Se ha descubierto que las mezclas que incluyen tales agentes

compatibles son particularmente el proceso descrito anteriormente con respecto al primer aspecto de la invención, y también pueden ser útiles en procesos que no incluyen el recocido descrito anteriormente del artículo formado.

5 Por lo tanto, de acuerdo con un segundo aspecto de la invención, se proporciona un proceso para la fabricación de artículos de paredes delgadas flexibles que comprende moldear por inyección una mezcla de (a) por lo menos un polímero y (b) por lo menos un polímero compatible con alto flujo de fusión.

10 Se apreciará que el siguiente análisis de las mezclas de acuerdo con el segundo aspecto de la invención será igualmente aplicable a los procesos del primer aspecto de la invención.

15 El polímero compatible con alto flujo de fusión generalmente tendrá un MFI mayor de 100, preferiblemente mayor de 200, más preferiblemente mayor de 300 y puede tener un MFI mayor de 500, aún más mayor de 1000 e incluso aún más mayor de 1.500. Uno o más de los componentes poliméricos de uno o ambos de (a) y (b) se producen ventajosamente con un metaloceno o un sistema de catalizador similar.

20 En la mezcla de polímeros, el componente (a) es de aproximadamente el 40 a aproximadamente 99,9 por ciento en peso de la mezcla en base al peso total de (a) y (b) y forma la fase continua o co-continua de la mezcla. La mezcla de polímeros generalmente se forma mezclando los componentes de la mezcla (a) y (b) en condiciones de mezcla de alto cizallamiento u otros medios capaces de producir una mezcla profunda, como en reactores paralelos o en serie, cada reactor produciendo uno o más componentes de los componentes de la mezcla a) y/o b). Una unidad como una extrusora de doble tornillo sería un ejemplo de un equipo de mezcla adecuado. Otros medios para lograr una mezcla bien mezclada serán evidentes para los expertos en la técnica.

25 La mezcla de polímeros puede prepararse por extrusión de algunos o todos los componentes de la mezcla de polímeros y la extrusión resultante picarse y usarse en el proceso de moldeo por inyección de la presente invención. Alternativamente, la mezcla de polímeros puede proporcionarse en su forma de componente y someterse a mezclado antes y durante la fusión de la mezcla de polímeros en el presente proceso.

30 El polímero compatible con alto flujo de fusión puede seleccionarse del grupo que consiste de acetato de etilen vinilo; alcohol etilen vinílico; acetato de polivinilo plastificado y alcohol polivinílico; poliolefinas sustituidas con alquilcarboxilo; copolímeros de anhídridos de ácidos orgánicos; copolímeros que contienen grupos epoxi; polietileno clorado; copolímeros de etileno-propileno-butileno, etc. polietileno de ultra baja densidad, muy baja densidad, baja densidad, densidad media y alta densidad y copolímeros de los mismos; polipropileno, polibutileno y copolímeros de los mismos; éteres de poliéster; poliéter-ésteres (como la gama Hytrel de DuPont); copolímeros de acrilonitrilo-metacrilato; copolímeros de bloque que tienen bloques finales de estireno; medios ésteres; polietilenos injertados con amino y alcoxisilano; polímeros de adición de vinilo; copolímeros de bloque de estireno-butadieno; poliolefinas injertadas con ácido; poliolefinas injertadas con vinilpirrolidina; copolímeros de bloque de monómeros dihidricos; ésteres insaturados de injerto de propileno; poliolefinas modificadas que comprenden grupos funcionales amida, epoxi, hidroxí o aciloxi C2-C6; otros compatibilizadores poliméricos adecuados para su uso con poliolefinas; partículas recubiertas con cualquiera de los anteriores; y mezclas de los mismos. En los polímeros compatibles anteriores, los grupos funcionales se incorporan generalmente en la poliolefina modificada como parte de un monómero insaturado que se copolimeriza con un monómero de olefina o se injerta en una poliolefina para formar la poliolefina modificada. Se incluyen acrilatos de etilo y/o metilo de etileno y/o propileno, y resinas de copolímero de ácido acrílico y ácido metacrílico de etileno.

45 También se incluyen mezclas de polímeros compatibles, como un ionómero neutralizado como Surlyn (Dupont) y EEA y/o EMA y/o EMAA. Por ejemplo, un ionómero parcialmente neutralizado con MFI bajo como el Surlyn 9970 (MFI = 14) puede combinarse con un EMA con MFI alto como Nucrel 599 (Dupont) (MFI = 500) para lograr una mezcla de polímeros compatible con un MFI más alto de lo que es alcanzable solo con Surlyn, sin dejar de poder beneficiarse de las propiedades beneficiosas del Surlyn. Los expertos en la técnica apreciarán que el ejemplo anterior es solo una de una muy amplia variedad de combinaciones de polímeros compatibles que están cubiertos por la presente invención.

55 Las poliolefinas sustituidas con alquilcarboxilo pueden incluir poliolefinas sustituidas en las que los grupos carboxilo se derivan de ácidos, ésteres, anhídridos y sales de los mismos. Las sales carboxílicas incluyen ácidos carboxílicos neutralizados y a menudo son referidas como ionómeros (por ejemplo, Surlyn). Típicamente, los ácidos, anhídridos y ésteres incluyen ácido metacrílico, ácido acrílico, ácido etacrílico, maleato de glicidilo, 2-hidroxiacrilato, maleato de dietilo, anhídrido maleico, ácido maleico, ésteres de ácidos dicarboxílicos, etc. Los ejemplos preferidos incluyen copolímeros de ácido carboxílico etilénicamente insaturados como ácido metacrílico de polietileno y ácido acrílico polietileno y sales de los mismos. Los copolímeros de anhídridos de ácidos orgánicos incluyen copolímeros de anhídrido maleico, así como copolímeros de anhídridos cíclicos.

65 Los compuestos de poli-2-oxazolina y los fluoroelastómeros también son adecuados para su uso como agentes compatibles con alto flujo de fusión. Se prefiere la incorporación de un 1-40%, lo más preferible un 2-20% de compuestos de poli-2-oxazolina. Estos polímeros compatibles mejoran la adhesión de la mezcla de PE a varios

5 sustratos, lo que puede hacerlos útiles para imprimir o etiquetar. El polímero compatibilizador comprende un sustrato de copolímero de α -olefina injertado con cantidades de polímero aromático de monovinilideno. Preferiblemente, el sustrato de copolímero de α -olefina es un terpolímero de etileno, propileno y una diolefina no conjugada. Particularmente útiles como agentes compatibles y agentes altamente compatibles con MFI son varios copolímeros de olefinas aromáticas/alifáticas, de los cuales los copolímeros de bloque de estireno-1,4-butadieno-butileno-estireno (copolímeros SBBSA), los copolímeros de estireno-butadieno-estireno (copolímeros SBS) y copolímeros de estireno-etileno-butileno-estireno (copolímeros SEBS) son ejemplos particularmente útiles para la producción de artículos de paredes delgadas flexibles.

10 Muchos copolímeros de etileno también son útiles como polímeros compatibles con alto flujo de fusión en el proceso de la presente invención. Por ejemplo, polímeros catalizados de sitio único, tales como polietileno catalizado con metaloceno y etileno.

15 Las mezclas de polímeros incluyen preferiblemente (a) por lo menos un polímero que tiene un MFI mayor de 10, preferiblemente mayor de 20, más preferiblemente mayor de 30, incluso más preferiblemente mayor de 50, el polímero siendo preferiblemente un homo etileno o propileno o buteno o interpolímero de α -olefina y preferiblemente producido con un metaloceno o un catalizador similar que mostrará una distribución de composición estrecha, lo que significa que el contenido fraccional de comonomero de molécula a molécula será similar; y en línea con la invención (b) por lo menos un polímero compatible con alto flujo de fusión, preferiblemente un homo etileno, propileno o buteno o interpolímero α -olefina que tiene una velocidad de flujo de fusión superior a 300 y preferiblemente producido usando un metaloceno o un catalizador similar. Todas las referencias a catalizadores de metaloceno deben incluir otros catalizadores (por ejemplo, catalizadores de geometría restringida y de sitio único) capaces de producir polímeros que tienen propiedades iguales o similares a los polímeros producidos con metaloceno (por ejemplo, MWD estrecho o amplio, distribución de composición estrecha). Tales mezclas pueden incluir opcionalmente aditivos bien conocidos por los expertos en la técnica, y pueden incluir, entre otros, aditivos que reducen las velocidades de transmisión de vapor de agua y/u oxígeno de los polímeros en los que se incorporan. Por ejemplo, y como se describe en la WO/02/074854, la adición de entre un 0,5% y un 3% de una resina alifática hidrogenada de bajo MW como el poli(diciclopentadieno) puede reducir la transmisión de vapor de humedad normalizada y, a veces, la velocidad de transmisión de O₂ de la mezcla y los artículos elaborados a partir de la misma.

20 El polietileno, como se usa en la presente, puede ser un homopolímero o un copolímero e incluye plastómeros de etileno, VLDPE, LLDPE, LDPE y HDPE. Los plastómeros de etileno, como se usan en la presente, se refieren generalmente a una clase de copolímeros a base de etileno con una densidad de menos de aproximadamente 0,915 g/cc (hasta aproximadamente 0,865 g/cc). Los plastómeros de etileno tienen una cristalinidad de etileno entre plásticos (es decir, polietilenos lineales de baja densidad y muy baja densidad) y elastómeros de etileno/ α -olefina. El VLDPE es polietileno de muy baja densidad, que típicamente tiene una densidad en el intervalo de 0,90 a 0,915 g/cc. El LLDPE es polietileno lineal de baja densidad, que típicamente tiene una densidad en el intervalo de 0,915 a 0,930 g/cc. El LDPE es polietileno de baja densidad, que típicamente tiene una densidad en el intervalo de 0,915 a 0,930 g/cc. El HDPE es polietileno de alta densidad, que típicamente tiene una densidad en el intervalo de 0,930 a 0,970 g/cc.

25 A pesar de que el PCT/AU98/00255 informa que "una amplia variedad de polímeros de polipropileno que poseen una gama muy amplia de IMF (1-200+), densidades y cristalinidades producirán mezclas adecuadas para su uso en el proceso de la presente invención", no describe ninguna ventaja particular para derivarse de la incorporación de por lo menos un polímero compatible de cualquier naturaleza, incluyendo polímeros de polipropileno, con IMF altas, y de hecho no da ejemplos de polímeros compatibles con una IMF superior a 100. En el contexto de esta solicitud de patente, un polímero altamente compatible con IMF significa uno o más polímeros compatibles que generalmente tienen un MFI mayor de 100.

30 El polímero compatible forma en gran medida la fase dispersa de las mezclas de la presente invención. Ahora se ha descubierto que, sorprendentemente, la incorporación de por lo menos un polímero compatible con alto flujo de fusión en formulaciones para la fabricación de un artículo flexible de paredes delgadas con frecuencia tiene una serie de ventajas significativas con respecto al uso del mismo polímero(s) compatible pero con una IMF baja. También se ha descubierto que, siempre que el peso molecular del por lo menos un polímero compatible no caiga por debajo de un valor más allá del cual se niega su capacidad para mejorar el ESCR y/o la resistencia al desgarro en la dirección del flujo del polímero de la mezcla moldeada, la incorporación de polímeros altamente compatibles con MFI en la mezcla tiene una serie de ventajas significativas con respecto a la incorporación de grados bajos de MFI del mismo polímero compatible. Por ejemplo, el polímero compatible con alto flujo de fusión con frecuencia tiene el efecto de aumentar la sensibilidad al corte y el MFI general de toda la mezcla, mejorando de este modo sus propiedades de flujo. Además, debido a que habitualmente hay una relación inversa entre MFI y algunas propiedades físicas de los polímeros, se encuentra frecuentemente que las propiedades de los polímeros, como el módulo de flexión y la dureza, disminuyen con el aumento de MFI. Cuando se desea, por ejemplo, por razones de coste, efectividad de ESCR, etc., usar como un polímero compatible en particular, pero los bajos grados de MFI de ese polímero (es decir, polímeros con MFI \leq 100) tienen un módulo de flexión que es demasiado alto con respecto a la aplicación deseada y que da como resultado moldeados y que son demasiado rígidos, la sustitución de un

polímero compatible con un alto MFI químicamente similar o idéntico para todo o parte del polímero compatible con un MFI de ≤ 100 en una mezcla permite la producción y el uso de mezclas con un MFI mucho más alto que el que se alcanzaba anteriormente y al mismo tiempo reduce el impacto adverso en propiedades como 'tacto' y mayor módulo de flexión que normalmente se asociarían con grados MFI más bajos del polímero compatible. Dependiendo de las propiedades deseadas del artículo moldeado, el polímero compatible con alto flujo de fusión puede usarse como el único polímero compatible en una mezcla o puede mezclarse con otros polímeros compatibles con MFI, que pueden ser polímeros compatibles con alto o bajo MFI.

Sin querer estar limitados a la teoría, se cree que la interacción entre el polímero y el polímero compatible con alto flujo de fusión forma regiones dentro de los artículos moldeados que pueden considerarse "juntas". Estas "juntas" parecen absorber o dispersar tensiones en artículos hechos de la mezcla de polímeros. La presencia de estas "juntas" entremezcladas dentro del artículo parece absorber o disipar las tensiones dentro del artículo, lo que de otra manera daría como resultado propiedades físicas disminuidas. Se cree que los beneficios obtenidos del uso de por lo menos un polímero compatible con alto flujo de fusión se deben principalmente a que se dispersan de manera más eficaz en el por lo menos un agente compatible con respecto a las versiones con MFI más bajo del mismo agente compatible y que permiten formación de más tamaños de partículas de fase dispersa y más pequeños con respecto a los que se pueden obtener con versiones de bajo MFI del mismo polímero. En general, cuanto mayor sea la MFI del polímero compatible, menor será el tamaño de partícula que puede formar, aunque habrá un MFI (y, por lo tanto, MW) más allá del cual reducir el MW aún más no dará como resultado reducciones adicionales en el tamaño de partícula del polímero compatible de alto flujo de fusión. El tamaño de partícula más pequeño de la fase dispersa a su vez da como resultado un aumento del área superficial total de un porcentaje en peso dado del polímero compatible, permitiendo de este modo un mayor número de juntas y áreas de interacción entre el polímero y la fase dispersa (es decir, el polímero compatible) de la mezcla. El efecto de reducir el tamaño de partícula de un polímero compatible sobre el número de partículas del polímero compatible en la mezcla se ilustra por el hecho de que para un % en peso dado de un polímero compatible en una mezcla, reducir a la mitad el tamaño de partícula (por ejemplo reducir a la mitad el radio de partículas) del polímero compatible aumenta el número de partículas de polímero compatibles en un factor de 8 y el área de superficie total del polímero compatible en un factor de 2. Por tanto, reducir a la mitad el radio de las partículas de polímero compatible aumenta el número de 'juntas' para aliviar la tensión dentro del moldeado en un factor de 8 y el área de superficie de la interfaz entre el polímero compatible y el polímero en un factor de 2. Ambos de estos aumentos tienen el efecto potencial de mejorar las propiedades de moldeado como el ESCR y la resistencia al desgarro.

De nuevo, sin querer estar limitados a la teoría, creemos que el aumento en el número de partículas y el área de superficie del polímero compatible de la fase discontinua es una de las razones clave para muchas de las mejoras de las propiedades (por ejemplo, ESCR, resistencia al desgarro) de la invención. Las mejoras en ESCR, etc., resultantes de la incorporación de polímeros altamente compatibles con MFI permiten a menudo reducir el porcentaje de polímero compatible en una mezcla mientras se alcanza un ESCR aceptable, etc. Esto puede ser ventajoso, por ejemplo, cuando es deseable reducir la cantidad de un agente compatible con polipropileno en una mezcla para reducir el módulo de flexión de dicha mezcla. Alternativamente, y usando el mismo ejemplo, mantener el % en peso del polipropileno compatible con alto flujo de fusión da como resultado un aumento significativo en el número de partículas de fase dispersa con respecto a un polipropileno de MFI bajo equivalente que a su vez aumenta el ESCR global de la mezcla. Esta mejora del ESCR permite a su vez el uso de polímeros de MFI más alto, aumentando de este modo las características de procesamiento de la mezcla a la vez que se mantiene un rendimiento de ESCR aceptable.

Para cada tipo de polímero compatible, habrá un límite superior de cuán alto puede ser el MFI (es decir, cuán bajo es su peso molecular) antes de que comience a degradar inaceptablemente el rendimiento de una mezcla particular para su uso en una aplicación particular. Este límite superior variará, dependiendo de las características del polímero compatible particular (por ejemplo, homopolímero o copolímero PP, ionómero, etc.), las propiedades de cualquier otro polímero compatible en la mezcla, así como las características de los polímeros y la interacción entre ellos, así como el uso final del producto moldeado (por ejemplo, lo que se pretende envasar en el producto), y puede determinarse mediante experimentación. Para algunas aplicaciones, puede ser aceptable cierta degradación de algunas características de una mezcla particular debido a la incorporación de uno o más polímeros compatibles con MFI alto con respecto a la misma mezcla, pero con una versión con MFI bajo del mismo polímero compatible puede ser aceptable para lograr los beneficios de la mejora de otras propiedades de la mezcla que resultan de su incorporación. De nuevo, los límites sobre cuán alto puede ser el MFI del polímero compatible con alto flujo de fusión, así como el nivel de incorporación que puede lograrse antes de que el rendimiento de la mezcla se degrade a un nivel inaceptable puede determinarse mediante un experimento.

El polímero compatible con alto flujo de fusión puede producirse directamente en un reactor usando catalizadores (incluyendo metalocenos o catalizadores similares) y condiciones de procesamiento apropiados. El polímero compatible con alto flujo de fusión también puede prepararse "agrietando" polímeros con MFI inferiores del mismo tipo por medio de varios peróxidos u otros polímeros de corte de cadena molecular conocidos por los expertos en la técnica. Por ejemplo, un homopolímero o copolímero de polipropileno de 50 MFI puede convertirse en un homopolímero o copolímero de polipropileno de MFI alto (por ejemplo, un MFI de 300, 500, 1.000 o 1500) por

medio de agrietamiento. El agrietamiento requerido para producir un polímero compatible de alto flujo de fusión de un MFI particular puede lograrse antes de la incorporación del polímero compatible con alto flujo de fusión en el polímero, produciendo de este modo un polímero compatible con alto flujo de fusión listo para su incorporación en la mezcla. Alternativamente, el polímero compatible con alto flujo de fusión puede producirse in situ en la mezcla incorporando y/o recubriendo el polímero compatible con una cantidad y tipo apropiados de un agente de agrietamiento capaz de romper el polímero al MFI requerido, añadiendo la combinación de polímero compatible/agente de agrietamiento preparada de esta manera con uno o más de los otros componentes de la mezcla y procesando la mezcla resultante bajo condiciones (habitualmente una temperatura suficientemente alta) suficientes para permitir que el agente de agrietamiento reduzca el MW (peso molecular) del polímero compatible a un nivel que dará como resultado el MFI deseado del polímero compatible. Si se usa este último método para lograr el polímero compatible con alto flujo de fusión, es necesario evaluar el impacto, si lo hay, del agente de agrietamiento sobre los otros componentes de la mezcla durante el procesamiento (es decir, para evaluar cualquier agrietamiento o reticulación no pretendida de los otros componentes de la mezcla por el agente de agrietamiento) y, si es necesario, ajustar la formulación de la mezcla para corregir el consecuencias de estos efectos sobre las propiedades generales de la mezcla. Un método adicional para producir mezclas de la presente invención que contiene un polímero compatible con alto flujo de fusión como la fase dispersa dentro de una fase continua o co-continua de un polímero es producir una mezcla de reactor del polímero compatible con alto flujo de fusión y al polímero. Esto puede lograrse por varios medios que son bien conocidos por los expertos en la técnica. Por ejemplo, el polímero compatible con alto flujo de fusión y el polímero pueden producirse en un único reactor en presencia de catalizadores apropiados. Alternativamente, pueden producirse en paralelo o en serie en dos o más reactores, o puede añadirse un componente polimerizado en su estado acabado a un reactor en el que se está produciendo otro componente.

El polímero compatible con alto flujo de fusión del segundo aspecto de la presente invención es un polímero compatible o una mezcla de los mismos en el que por lo menos un polímero compatible tiene generalmente un MFI de más de 300 y potencialmente de más de 500, o de más de 1.000, o de más de 1500. A menos que se indique lo contrario, el MFI se mide de acuerdo con ASTM D 1238 (Condición 190° C/2,16 kg). Preferiblemente, el polímero compatible con alto flujo de fusión de la presente invención es un homopolímero de polipropileno, un co o terpolímero de bloque o aleatorio de polipropileno, o una mezcla de los mismos, en el que el componente de polímero a base de propileno tiene un MFI (medido por ASTM D 1238 en 230° C, 2,16 kg) de 100 dg/min o más, preferiblemente un IMF de más de 100, preferiblemente de más de 200, más preferiblemente de más de 300, y posiblemente de más de 1500. Preferiblemente, el componente de polímero a base de propileno es un homopolímero o copolímero de polipropileno isotáctico o sindiotáctico que tiene un MFI que cae dentro de los intervalos especificados anteriormente. Preferiblemente, el componente de polímero a base de propileno tendrá un MWD de 1,8 a 4,0 y una distribución de composición estrecha que es característica del metaloceno o polímeros de propileno catalizados similares. Sin embargo, los polímeros basados en propileno como los citados en la US 6.476.173 y que tienen un MWD de hasta 20 producirá a menudo buenos resultados. Los polímeros como los citados anteriormente se producen convenientemente usando un sistema catalizador de metaloceno estereoespecífico. También pueden usarse interpolímeros aromáticos de etileno/propileno/vinilo aleatorios como los interpolímeros de etileno/propileno/estireno como el polímero compatible y/o compatible con alto flujo de fusión en la presente invención.

Una amplia variedad de polímeros compatibles con alto flujo de fusión a base de polipropileno, particularmente cuando se mezclan con plastómeros de bajo peso molecular, polietilenos sustancialmente lineales, polietilenos ramificados de cadena larga de metaloceno y copolímeros de los polímeros de etileno mencionados como el polímero, producirán mezclas adecuadas para su uso en el proceso de la presente invención. Muchos monómeros se han copolimerizado con propileno para formar copolímeros de propileno para su uso como polímeros compatibles. Muchos grados de MFI altos de estos copolímeros son adecuados como el polímero o polímeros compatibles para su uso en la presente invención.

Los polipropilenos con MFI alto adecuados como un polímero compatible con alto flujo de fusión para su uso en el proceso de la presente invención incluyen polipropileno isotáctico, sindiotáctico y atáctico y mezclas de los mismos de varios MFI, densidades y cristalinidades que producirían las propiedades deseadas en productos moldeados por el proceso de la presente invención. Los polipropilenos particularmente útiles como el polímero compatible con alto flujo de fusión incluyen homopolímeros o copolímeros de propileno y una o más α -olefinas seleccionadas de etileno o α -olefinas C4 a C20 lineales o ramificadas, preferiblemente etileno o α -olefinas C4 a C8, más preferiblemente etileno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno, 3,5,5-trimetil-1-hexeno y 1-octeno, incluso más preferiblemente etileno o 1-buteno o hexeno u octeno, y opcionalmente, cantidades menores de diolefinas no conjugadas, preferiblemente diolefinas C6-C20. En una realización, la α -olefina puede contener estructuras cíclicas que están completamente saturadas de tal manera que el monómero de α -olefina no contenga una fracción cíclica con ninguna insaturación olefínica o cualquier estructura aromática. Las α -olefinas preferidas son las mono-olefinas. Estos copolímeros de propileno con un intervalo prescrito de niveles de comonómero se preparan preferiblemente por polimerización de las olefinas adecuadas en presencia de metaloceno soportado o no soportado o sistemas catalíticos similares.

65

5 Cuando el polímero compatible a base de propileno consiste o contiene uno o más copolímeros, dichos copolímeros están compuestos preferiblemente de propileno como monómero principal y una α -olefina distinta del propileno como el comonómero. El contenido del propileno es generalmente 70 por ciento en moles o más, más preferiblemente 80 por ciento en moles o más, incluso más preferiblemente 90 por ciento en moles o más y lo más preferible 98 por ciento en moles o más. El copolímero de polipropileno de la presente invención comprende preferiblemente un copolímero cristizable aleatorio que tiene una distribución de composición estrecha como puede producirse mediante catalizadores de metaloceno o similares.

10 El polietileno con MFI alto adecuado como el polímero compatible con alto flujo de fusión para su uso en el proceso de la presente invención puede incluir polietilenos de varios MFI, densidades y cristalinidades que producirían las propiedades deseadas en productos moldeados por el proceso de la presente invención. Se incluyen polietileno de muy baja, baja, media y alta densidad. Particularmente cuando se mezcla con plastómeros de bajo peso molecular de copolímeros de α -olefina de etileno o propileno, copolímeros de α -olefina de etileno o propileno sustancialmente lineales o copolímero de α -olefina de etileno o propileno ramificado con metaloceno, una amplia variedad de polímeros de polietileno que poseen una amplia variedad de IMF (100-1500+), densidades y cristalinidades serán polímeros compatibles con alto flujo de fusión adecuados para su uso en el proceso de la presente invención.

20 Los ionómeros con MFI alto y los polímeros relacionados químicamente como EEA, EVA y EMA proporcionan ventajas particulares como polímeros compatibles con alto flujo de fusión cuando se combinan con olefinas, particularmente plastómeros de etileno o propileno, polietileno o polipropileno sustancialmente lineal, y/o polietilenos o polipropilenos ramificados como el polímero. Los ionómeros son típicamente copolímeros de etileno y ácidos acrílicos o metacrílicos que se han neutralizado con iones metálicos como sodio, litio o zinc. Un grupo de copolímeros de etileno, denominado ionómeros, se ejemplifican por el producto comercial Surlyn (fabricado por DuPont). Los ionómeros tienden a comportarse de manera similar a los polímeros reticulados a temperatura ambiente, siendo rígidos y resistentes, pero pueden procesarse a temperaturas elevadas. Se prefieren particularmente mezclas de olefinas, particularmente plastómeros de etileno o propileno, polietilenos o polipropilenos sustancialmente lineales, y/o polietilenos o polipropilenos ramificados con uno o más ionómeros, tales mezclas proporcionando algunas veces mezclas de polímeros con propiedades de barrera aumentadas y propiedades ópticas mejoradas con respecto a las olefinas sin el ionómero.

35 La composición de la mezcla de la presente invención comprenderá el intervalo de aproximadamente el 40 a aproximadamente el 99,9 por ciento en peso del polímero que forma la fase continua o co-continua de la mezcla cuando se moldea y en el intervalo de aproximadamente el 60 a aproximadamente el 0,1% de un polímero compatible, del cual todo o parte es un polímero compatible con alto flujo de fusión. Estos son los intervalos preferidos. El componente polimérico particular, el componente polimérico compatible particular y las cantidades relativas de cada uno usadas en la mezcla de esta invención dependerán de los requisitos de la aplicación particular para la que se utilizará la mezcla, la rentabilidad y otros factores de proceso y pueden determinarse mediante experimentación.

40 Con respecto al proceso físico de producción de la mezcla, debe tener lugar un mezclado suficiente para asegurar que se produzca una mezcla uniforme, preferiblemente con el polímero compatible estando dispersado finamente, antes de la conversión en un producto terminado. Los expertos en la técnica podrán determinar el procedimiento apropiado para mezclar los polímeros para equilibrar la necesidad de una mezcla profunda de los ingredientes del componente con el deseo de economía de proceso. Un método adicional para producir mezclas de la presente invención que contienen polímeros compatibles con alto flujo de fusión como la fase dispersa dentro de una fase continua o co-continua de un polímero es producir una mezcla de reactor del polímero compatible con alto flujo de fusión y polímero. Esto puede lograrse por varios medios que son bien conocidos por los expertos en la técnica. Por ejemplo, el polímero compatible y el polímero pueden producirse en un solo reactor en presencia de catalizadores apropiados. Alternativamente, pueden producirse en paralelo o en serie en dos o más reactores, o puede añadirse un componente polimerizado en su estado finalizado a un reactor en el que se está produciendo el otro componente.

55 Algunas propiedades preferidas de la composición final cuando se moldea incluyen alta resistencia a la tracción, flexibilidad y resistencia al desgarro. El contenido extraíble para las composiciones de la invención y los moldeados de las mismas es preferiblemente menor o igual al 2,0% en peso, más preferiblemente menor o igual al 1,6% en peso, lo más preferible menor o igual al 1,4% en peso medido por ASTM D- 5227.

60 Similar a la función de agentes compatibles como se describe en el PCT/AU98/00255, el polímero compatible con alto flujo de fusión de este aspecto de la presente invención se usa en una cantidad por lo menos suficiente para mejorar la resistencia al agrietamiento por tensión ambiental y/o la resistencia al desgarro, como se mide por la prueba de desgarro de Gullwing, de la mezcla de polímeros. El polímero compatible con alto flujo de fusión también puede usarse en cantidades superiores a las requeridas para compatibilizar la mezcla de polímeros con el propósito de mejorar las características de viscosidad de dicha mezcla de polímeros para optimizar las características de moldeo de dicha mezcla de polímeros y/o propiedades generales del producto moldeado como

5 suavidad y flexibilidad. Típicamente, el polímero compatible con alto flujo de fusión se usa en una cantidad de
aproximadamente el 2 a aproximadamente el 40 por ciento en peso de la mezcla de polímeros, aunque pueden
usarse cantidades menores o mayores en ciertas mezclas de polímeros. La cantidad óptima para una formulación
específica dependerá de las propiedades requeridas y puede determinarse mediante experimentación. Además, se
10 ha descubierto que la inclusión de porcentajes de polímeros compatibles con alto flujo de fusión que son mayores de
lo necesario para aumentar la resistencia al agrietamiento por tensión ambiental de la mezcla de polímeros a
menudo también permitirá a menudo la mejora de las propiedades de la mezcla de polímeros, como la resistencia al
desgarro y al impacto, propiedades de barrera, resistencia química, procesamiento y tacto del producto. Por ejemplo,
15 la incorporación de porcentajes mayores de lo necesario de un polímero compatible con alto flujo de fusión a base
de polipropileno para mejorar la resistencia al agrietamiento por tensión ambiental de una mezcla de polímeros a
base de polietileno al nivel deseado puede mejorar la resistencia química y las propiedades generales de barrera, y
reducir el vapor de agua y la velocidad de transmisión de agua de la mezcla de polímeros en comparación con las
mezclas de polímeros que contienen la cantidad mínima de polímero compatible con alto flujo de fusión a base de
20 polipropileno requerida para mejorar la resistencia al agrietamiento por tensión ambiental solamente. Las
propiedades de tales mezclas de polímero compatible con alto flujo de fusión de la presente invención pueden
modificarse adicionalmente mediante la selección de grados adecuados del polímero compatible con alto flujo de
fusión y/o los componentes de polímero para lograr las propiedades finales deseadas. Por ejemplo, cuando se desea
tener una mezcla de polímeros que contenga un porcentaje relativamente alto de polímeros a base de polipropileno,
propiedades de mezcla tales "tacto", "suavidad", resistencia al impacto (especialmente resistencia al impacto a baja
25 temperatura), alargamiento a la rotura, resistencia al desgarro y/o capacidad de esterilización de dicha mezcla
pueden modificarse sustancialmente utilizando un porcentaje relativamente bajo de polímeros de bajo módulo de
flexión como los componentes a base de polietileno de la mezcla. Los ejemplos de polímeros a base de polietileno
de bajo módulo de flexión adecuados incluyen plastómeros de bajo módulo de flexión como el plastómero Engage
8401 de DuPont-Dow y algunos de los copolímeros de propileno/ α -olefina Tafmer XR de Mitsui. Además, se ha
30 descubierto que la inclusión de porcentajes mayores de los necesarios del polímero compatible con alto flujo de
fusión puede permitir la incorporación de mayores porcentajes de otros polímeros que de lo contrario serían
consistentes con esta invención. Por tanto, el uso del polímero compatible con alto flujo de fusión en tales cantidades
puede permitir la incorporación de cantidades mayores de lo posible de tales beneficios, esencialmente otros
polímeros incompatibles como nylon y EVOH, con mejoras concomitantes en propiedades como resistencia al
desgarro e impacto, propiedades de barrera, resistencia química y tacto del producto.

La mezcla de polímeros que contiene polímeros compatibles con alto flujo de fusión también puede
incorporar una variedad de otros aditivos. Los ejemplos de aditivos adicionales incluyen polímeros adicionales,
35 agentes deslizantes, agentes antiadherentes, pigmentos, colorantes, cargas, antioxidantes, plastificantes, protección
UV, polímeros modificadores de la viscosidad, aditivos (algunos de los cuales pueden ser ellos mismos polímeros)
capaces de reaccionar o absorber sustancias químicas nocivas como el oxígeno y otros polímeros liberadores de
moldes y modificadores de la resistencia de fusión, entre otros. Además, pueden añadirse a las mezclas
compatibilizadores que mejoran varias propiedades de las mezclas, como la resistencia de la línea de soldadura, la
40 compatibilidad entre el polímero y el polímero compatible con alto flujo de fusión, reducción de tamaño de partículas
de la fase dispersa, ESCR, resistencia al desgarro, etc. Los aditivos mencionados anteriormente y otros adecuados
pueden añadirse a uno o más componentes de la mezcla de polímeros o la mezcla de polímeros como un todo antes
del moldeo para modificar sus propiedades para adaptarse a aplicaciones específicas o para lograr efectos
específicos en el producto final. En los casos en los que uno o más de los aditivos es en sí mismo un polímero, por
ejemplo, en el caso de algunos sistemas de depuración de oxígeno, dicho polímero puede ser el polímero o polímero
45 compatible de la mezcla de polímeros. Los aditivos no poliméricos pueden ser polímeros compatibles de la mezcla
de polímeros

Los polímeros usados como el polímero en mezclas con el polímero compatible con alto flujo de fusión de la
presente invención incluyen homopolímeros
50 y copolímeros de olefinas, preferiblemente homopolímeros y copolímeros de etileno o propileno o buteno con α o
beta olefinas C3-C20 y/o polienos, preferiblemente α o beta olefinas C3-C8, tales polímeros teniendo densidades
que varían de muy baja a alta densidad (la densidad varía entre 0,85 y 0,97 g/cm³). También son adecuados para su
uso en la presente invención los copolímeros de etileno, propileno y buteno con grupos vinilo terminales y
copolímeros de etileno, propileno y buteno que contienen más del 50% de etileno, propileno o buteno que se
55 copolimerizan con comonómeros como acrilatos de metilo, acrilatos de etilo, ácido acrílicos, ácido metacrílico y otros
comonómeros polares, ionómeros, copolímeros de estireno-etileno/buteno-estireno ABA, estireno, estirenos
sustituídos con halo o alquilo u otros monómeros aromáticos de vinilideno y/o uno o más monómeros de vinilideno
alifáticos o cicloalifáticos impedidos, tetrafluoroetileno, vinilbenzociclobutano y nafténicos (por ejemplo, ciclopenteno,
ciclohexeno, y cicloocteno). Estos polímeros pueden elaborarse mediante una amplia variedad de métodos que
60 incluyen procesos de alta y baja presión, usando una amplia variedad de catalizadores como Ziegler-Natta y
metalocenos, y tienen estructuras moleculares que varían desde lineales hasta altamente ramificadas, por lo que se
incluyen LDPE, MDPE y HDPE Particularmente adecuados para su uso en la presente invención son los
plastómeros, polietilenos o polipropilenos 'sustancialmente lineales' y ramificados, copolímeros de propileno y etileno
o una o más α -olefinas, terpolímeros de etileno, propileno y una o más α -olefinas (de las cuales los polímeros
65 Catalloy de Montell son un ejemplo) y polímeros y copolímeros de propileno fabricados usando catalizadores de

metaloceno o similares y que se caracterizan por una distribución súper aleatoria de los copolímeros. Los copolímeros de propileno aleatorios son adecuados para la producción de moldeados flexibles de paredes delgadas, particularmente cuando se requiere una claridad óptica mejorada. Otros polímeros adecuados para su uso en la presente invención incluyen polímeros de ácido poliláctico, otros polímeros y policetonas biodegradables adecuados, copolímeros de monóxido de carbono de etileno (ECO), polímeros de monóxido de carbono de etileno/propileno (EPCO), copolímeros de ECO alternos lineales como los divulgados por la U.S. Nº de Serie 08/009.198, presentada el 22 de enero de 1993 y ahora abandonada a nombre de John G. Hefner y Brian W.S. Kolthammer, titulada "Improved Catalysts For The Preparation of Linear Carbon Monoxide/-Olefin Copolymers", polietileno reciclado (por ejemplo, polietileno de alta densidad reciclado después del consumo recuperado de botellas de desecho).

Como se ejemplifica en la JP 07316356, la JP 07316355 y la JP 07330982, las mezclas de PP cristalino en combinación con elastómeros de etileno/estireno/ α -olefina pueden ser adecuadas como polímero para la producción de artículos de paredes delgadas flexibles.

También son adecuados para su uso como polímeros los polímeros isotácticos lineales o ramificados, particularmente los homopolímeros de polipropileno y polibuteno o los copolímeros aleatorios que tienen una estructura en la cual su tacticidad varía dentro del intervalo de entre el 25 y el 60% de la concentración de pentad [mmmm]. Esta variación en la tacticidad se debe a la distribución estadística de los errores estereoscópicos en las cadenas de polímeros. Tales polímeros se describen, entre otros, en la WO 01/27169 (P&G), la WO/99/52955 (Rieger) y la WO 99/52950 y (Rieger).

También son adecuados para su uso en la presente invención los polímeros isotácticos lineales o ramificados que tienen una secuencia arbitraria o algo regular de bloques isotácticos y atácticos dentro de las moléculas de polímero, como se describe en la WO/99/29749 (ExxonMobil). La WO/99/2949 describe una poliolefina ramificada que tiene cadenas laterales cristalinas y una estructura principal amorfa en la que por lo menos el 90 por ciento molar de las cadenas laterales son polipropileno isotáctico o sindiotáctico y por lo menos el 80 por ciento molar de la estructura principal es polipropileno atáctico.

Especialmente cuando los polímeros como los descritos en las patentes de P&G, Rieger y ExxonMobil se incorporan en mezclas que tienen un MFI mayor de 10, preferiblemente mayor de 20, más preferiblemente mayor de 30 y lo más preferible mayor de 50, y todavía más preferiblemente los propios polímeros tienen un MFI mayor de 10, preferiblemente mayor de 20, más preferiblemente mayor de 30 y lo más preferible mayor de 50, pueden usarse o como el único polímero o como un polímero compatible o como el polímero compatible con alto flujo de fusión y pueden tener distribuciones de peso molecular estrecha o amplia. Los polímeros como los descritos anteriormente son a menudo particularmente adecuados para la producción de artículos de paredes delgadas flexibles con respecto a los polímeros equivalentes de mayor tacticidad porque su tacticidad relativamente reducida da como resultado polímeros con rigidez reducida y mayor flexibilidad y elasticidad. Si los polímeros se usan como un polímero compatible o un polímero compatible con alto flujo de fusión, es ventajoso, aunque no necesario, que se use junto con un polímero que esté hecho de los mismos monómeros que el polímero compatible o polímero compatible con alto flujo de fusión porque esto da como resultado una mayor compatibilidad/estabilidad entre los polímeros y permite un reciclaje más fácil de los artículos moldeados por inyección flexibles de paredes delgadas producidos a partir de tales mezclas. Por ejemplo, si el polímero es un homopolímero o copolímero de polipropileno con una tacticidad que varía entre el 25 y el 60% de la concentración de pentad [mmmm], puede mezclarse con un homopolímero o copolímero de polipropileno con una mayor tacticidad para producir una mezcla adecuada para su uso en artículos de paredes delgadas flexibles. Alternativamente, estos polímeros pueden usarse junto con otros polímeros para formar mezclas que son adecuadas para su uso para fabricar artículos de paredes delgadas flexibles moldeados por inyección. Por ejemplo, estos polímeros pueden mezclarse con polietilenos y copolímeros de diferentes tipos, incluyendo LDPE, MDPE y HDPE, que a su vez pueden fabricarse usando una variedad de técnicas de fabricación, catalizadores y copolímeros diferentes, como se describe en el PCT/AU98/00255 y en la presente. Preferiblemente, el polietileno se fabrica usando catalizadores de metaloceno o similares.

En muchas mezclas adecuadas para la presente invención, es ventajoso incorporar por lo menos dos polímeros en las mezclas, con por lo menos un polímero que tenga una cristalinidad más alta, y preferiblemente un MFI más alto, que el por lo menos otro polímero. Es preferible, aunque no esencial, que el polímero de mayor cristalinidad tenga una cristalinidad que sea por lo menos un 5% mayor, y preferiblemente un 10% o más mayor de la cristalinidad del por lo menos otro polímero. El polímero de alta cristalinidad puede elaborarse mediante una variedad de métodos usando una variedad de catalizadores que incluyen metaloceno, Ziegler Natta, catalizadores de geometría restringida, o puede producirse mediante un proceso de reacción de radicales libres, y puede ser de estructura lineal, sustancialmente lineal o ramificada. En mezclas en las que se incorpora un polímero de alta cristalinidad con por lo menos un polímero de cristalinidad más baja (que es preferiblemente un polímero de metaloceno), se obtienen a menudo mejores resultados de ESCR cuando el polímero de alta cristalinidad tiene una MWD (distribución de peso molecular) amplia. Un polímero de alta cristalinidad con MWD amplia (es decir, multi modal) puede producirse mediante una variedad de métodos. Estos incluyen:

- 1) Mezclar profundamente dos o más polímeros que tienen diferentes IMF en un equipo de mezcla apropiado;

- 2) Producir polímeros bi- o multimodales mediante reactores 'en tándem'; y
- 3) Producir polímeros bi- o multimodales en un solo reactor usando catalizadores apropiados.

5 Como ejemplo de un polímero multimodal de alta cristalinidad, si una formulación para la fase continua de una mezcla adecuada para la producción de artículos de paredes delgadas flexibles requiere un LDPE de 40 MFI 0.92 de densidad como el polímero de alta cristalinidad en un polímero de metaloceno de 30 MFI 0.885 de densidad como Engage 8401, puede obtenerse el procesamiento y otras mejoras de propiedades sustituyendo el LDPE de 40 MFI con una mezcla 50:50 de un LDPE de 20 MFI 0.92 y uno de 60 MFI 0.92 de densidad. Las propiedades y MFI de la mezcla de los dos polímeros de alta cristalinidad en el polímero pueden variarse además variando la proporción entre 20 MFI y 60 MFI, permitiendo por tanto que un experto en la técnica varíe las propiedades de la mezcla como desee. Las diferencias relativamente menores en la densidad entre los dos componentes de polímero de alta cristalinidad generalmente no son críticas para el rendimiento de la mezcla, por lo que en el ejemplo anterior, el componente de 20 MFI puede tener una densidad de 0,923 y el componente de 60 MFI una densidad de 0,919. La aceptabilidad, para un uso final particular, de densidad particular y diferencias de MFI como se ilustra en el ejemplo anterior puede determinarse mediante experimentación.

20 Hemos descubierto que los plastómeros, los polietilenos sustancialmente lineales, los polietilenos ramificados con metaloceno y los copolímeros de los polímeros de etileno mencionados anteriormente, los interpolímeros de α -olefina de propileno y los polímeros e interpolímeros de propileno y metaloceno son polímeros preferidos para su uso en la presente invención para la producción de productos de paredes delgadas, y especialmente para la producción de artículos de paredes delgadas flexibles. Una característica clave de los plastómeros, polietilenos sustancialmente lineales, polietilenos ramificados con metaloceno y copolímeros de los polímeros de etileno mencionados anteriormente, interpolímeros de α -olefina de propileno y polímeros e interpolímeros de propileno de metaloceno es su distribución de la composición, es decir, la uniformidad de distribución del comonomero dentro y entre las moléculas del polímero. Los plastómeros, polietilenos sustancialmente lineales, los polietilenos ramificados con metaloceno y los copolímeros de los polímeros de etileno mencionados anteriormente, los interpolímeros de α -olefina de propileno y los polímeros e interpolímeros de propileno y metaloceno se elaboran generalmente usando catalizadores que se sabe que incorporan el comonomero de manera muy uniforme entre las moléculas de polímero que producen. Por tanto, la mayoría de las moléculas de un plastómero, polietilenos sustancialmente lineales, polietilenos ramificados de metaloceno y copolímeros de los polímeros de etileno mencionados anteriormente, interpolímeros de α -olefina de propileno y polímeros e interpolímeros de propileno de metaloceno particulares tendrán aproximadamente el mismo contenido de comonomero, y dentro de cada molécula el comonomero será distribuido súper aleatoriamente. Otra ventaja de tales catalizadores es que el grado de ramificación molecular dentro y entre las moléculas de los polímeros producidos por ellos es más uniforme que el obtenido usando catalizadores convencionales. Por ejemplo, los catalizadores Ziegler-Natta convencionales producen generalmente copolímeros que tienen una distribución de composición considerablemente más amplia, y en el caso de los copolímeros, la distribución de comonomero en los polímeros así producidos variará ampliamente entre las moléculas de polímero, y también se distribuirá menos aleatoriamente dentro de una molécula dada. También, el grado de ramificación de cadena larga es más consistente entre las moléculas producidas por catalizadores de metaloceno o similares que los producidos por ZN o catalizadores similares.

45 Se prefieren plastómeros, polietilenos sustancialmente lineales, polietilenos ramificados de metaloceno y copolímeros de los polímeros de etileno mencionados anteriormente, interpolímeros de α -olefina de propileno y polímeros e interpolímeros de propileno de metaloceno para su uso en la presente invención para la producción de productos de paredes delgadas, y especialmente para la producción de tubos flexibles. Estos polímeros pueden tener ventajosamente una distribución de peso molecular en un intervalo de proporción de Mw/Mn de 1,5-30, preferiblemente en el intervalo de 1,8-10 y más preferiblemente en el intervalo 2-4. Generalmente, los plastómeros, los polímeros de etileno o propileno sustancialmente lineales o ramificados comprenden homopolímeros de etileno o propileno e interpolímeros de etileno y/o propileno, prefiriéndose especialmente por lo menos un copolímero de α -olefina C3-C20. El término "interpolímero" se usa en la presente para indicar un copolímero o un ter polímero o similar. Es decir, por lo menos otro comonomero se copolimeriza con etileno o propileno para formar las α -olefinas interpolímero. Generalmente, las α -olefinas adecuadas para la copolimerización con etileno o propileno para formar plastómeros contienen el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 20 átomos de carbono, preferiblemente el intervalo de aproximadamente 3-16 carbonos, lo más preferible el intervalo de aproximadamente 3-8 átomos de carbono. Ejemplos ilustrativos no limitativos de tales α -olefinas preferidas son propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno y 1-dodeceno y similares. Los comonomeros de polieno adecuados para la copolimerización con etileno o propileno para formar plastómeros adecuados para la presente invención tienen, en general, de aproximadamente 3 a 20 átomos de carbono, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 4 a aproximadamente 20 átomos de carbono, lo más preferible en el intervalo de aproximadamente 4 a aproximadamente 15 átomos de carbono. En una realización, el polieno es un dieno que tiene el intervalo de aproximadamente 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono, y puede ser un dieno hidrocarbonado de cadena lineal, de cadena ramificada o cíclico. Preferiblemente el dieno es un dieno no conjugado. Ejemplos no limitativos de copolímeros de etileno o propileno/ α -olefina adecuados para la producción de moldeados flexibles de paredes delgadas incluyen etileno/propileno, propileno/etileno, etileno o propileno/buteno-1, etileno o

propileno/hexeno-1, etileno o propileno/octeno-1, interpolímeros aromáticos de etileno/propileno/vinilo aromáticos sustancialmente aleatorios como interpolímeros de etileno/propileno/estireno, etileno o propileno/estireno, copolímeros de estireno sustituidos con halo o alquilo. Ejemplos no limitativos de plastómeros de terpolímeros adecuados para la presente invención incluyen etileno o propileno/propileno/1,4 hexadieno y etileno o propileno/octeno-1/1,4-hexadieno.

Quando el polímero es un plastómero, un polímero sustancialmente lineal o ramificado en el que el propileno o el buteno constituyen más del 50% del polímero, el MFI de la α -olefina puede ser mayor de lo que es generalmente aceptable cuando las α -olefinas de etileno constituyen el polímero, debido a que las α -olefinas de propileno y buteno poseen generalmente mejores propiedades inherentes de ESCR en el mismo MFI en comparación con la mayoría de las α -olefinas de etileno. Por tanto, muchas α -olefinas de propileno y buteno, particularmente las preparadas por catalizadores de metalloceno o similares, pueden tener MFI de hasta 200 y mayores y producir todavía artículos de paredes delgadas flexibles aceptables con buenos ESCR cuando se usan como polímero. El MFI óptimo para un polímero de α -olefina de propileno o buteno particular puede determinarse mediante experimentación por un experto en la técnica, pero preferiblemente será >30 , más preferiblemente >50 , y en general >100 y posiblemente >150 . Las α -olefinas adecuadas para la copolimerización con propileno o buteno para producir α -olefinas de propileno o buteno adecuadas para la presente invención incluyen α -olefinas en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 20 átomos de carbono, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 3-16 carbonos, lo más preferible en el intervalo de aproximadamente 2-8 átomos de carbono. Los ejemplos ilustrativos no limitativos de tales α -olefinas son etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno y 1-dodeceno y similares. Los comonómeros de polieno adecuados para la copolimerización con propileno o buteno para formar copolímeros de propileno o buteno adecuados para la presente invención tienen, en general, aproximadamente de 3 a 20 átomos de carbono, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 4 a aproximadamente 20 átomos de carbono, lo más preferible en el intervalo de aproximadamente 4 a aproximadamente 15 átomos de carbono. En una realización, el polieno es un dieno que tiene el intervalo de aproximadamente 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono, y puede ser un dieno hidrocarbonado de cadena lineal, ramificada o cíclico. Preferiblemente el dieno es un dieno no conjugado. Los ejemplos no limitativos de plastómeros de propileno o buteno/ α -olefina adecuados para la presente invención incluyen propileno o buteno/buteno-1, propileno o buteno/hexeno-1, propileno o buteno/octeno-1 y copolímeros de propileno o buteno/etileno. Ejemplos no limitativos de plastómeros de terpolímero de propileno o buteno adecuados para la presente invención incluyen etileno/propileno o buteno/1,4 hexadieno y propileno o buteno/octeno-1/1,4-hexadieno. Los copolímeros de propileno o buteno con otras α -olefinas que tienen de 2 a 8 átomos de carbono que son particularmente útiles para la presente invención son copolímeros que comprenden propileno o buteno y etileno como componentes indispensables (unidades de monómero) así como copolímeros de propileno o buteno con etileno y por lo menos una α -olefina que tiene entre 4 y 8 átomos de carbono utilizables en la presente invención, por ejemplo, 1-buteno, 3-metil-1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno y 1-octeno. Además, el copolímero puede contener como comonómero del 0,5 al 10% en peso de un dieno no conjugado, como 1,4-hexadieno, 5-metil-1,5-hexadieno, 1,4-octadieno, ciclohexadieno, ciclooctadieno, dicitlopentadieno, 5-etilideno-2-norborneno, 5-butilideno-2-norborneno o 2-isopropenil-5-norborneno. Preferiblemente, estos copolímeros se preparan usando catalizadores de metalloceno o similares. Los porcentajes de etileno y/u otras α -olefinas copolimerizadas con propileno o buteno para formar polímeros adecuados para la presente invención pueden variar ampliamente, dependiendo de las propiedades deseadas de los moldeados elaboradas a partir de mezclas de estos materiales. En general, cuanto más alto sea el porcentaje de copolímero de etileno y/o α -olefina polimerizado con el propileno o buteno, menor será el módulo de flexión del polímero resultante y, por lo tanto, más flexibles serán los moldeados elaborados a partir de ellos en los que dichos polímeros constituyen el polímero de la mezcla.

La US 6355736 describe una composición de copolímero de bloque de propileno que comprende (A) un copolímero aleatorio de propileno- α -olefina con un contenido de propileno del 99,4 al 99,9% molar y (B) un copolímero aleatorio de propileno- α -olefina con un contenido de propileno del 35 al 60% molar. Describe además composiciones de copolímero de bloque de propileno en los que el contenido del copolímero aleatorio de propileno- α -olefina (B) es del 22 al 40% en peso en base al peso de la composición de copolímero de bloque de propileno. Tales copolímeros de bloque de propileno son adecuados para su uso como el componente de polímero y/o el polímero compatible con alto flujo de fusión en la presente invención.

La US 6458901 describe copolímeros de propileno adecuados para su uso como el componente polimérico y/o el polímero compatible con alto flujo de fusión adecuado para su uso en la presente invención. Los copolímeros de propileno descritos comprenden propileno, por lo menos una olefina seleccionada del grupo que consiste de olefinas que tienen de 2 a 20 átomos de carbono excepto propileno, y una olefina cíclica, y se caracterizan porque el número total de átomos de carbono de los monómeros, excepto la olefina cíclica es de por lo menos 7. La incorporación de olefinas cíclicas en polímeros que consisten de propileno, por lo menos una olefina seleccionada del grupo que consiste de olefinas que tienen de 2 a 20 átomos de carbono, excepto propileno, da como resultado la mejora de la resistencia al calor del polímero resultante. El copolímero de propileno contiene preferiblemente del 0,01 al 20% en moles, más preferiblemente del 0,05 al 15% en moles, particularmente preferiblemente del 0,1 al 10% en moles, lo más preferible del 0,15 al 5% en moles de la olefina cíclica. Cuando el copolímero de propileno de la presente invención comprende etileno (la olefina que tiene dos átomos de carbono), el contenido de etileno es

preferiblemente del 80% en moles o menos, más preferiblemente del 70% en moles o menos, particularmente preferiblemente del 60% en moles o menos, más preferiblemente del 50% en moles o menos, desde el punto de vista de la mejora de la flexibilidad de la composición de resina termoplástica.

5 El índice de distribución de ramificaciones de cadena corta (SCBDI) se define como el porcentaje en peso de moléculas que tienen un contenido de comonomero dentro del 15% del contenido mediano total de comonomero molar. El SCBDI de los polímeros de propileno adecuados para la presente invención es preferiblemente mayor de aproximadamente el 30%, y especialmente mayor de aproximadamente el 50%, siendo alcanzables cifras del 70% o más.

10 Sin desear estar limitados por la teoría, creemos que la tensión interfacial entre dos polímeros inmiscibles disminuye al disminuir el peso molecular, de modo que a medida que aumenta la IMF de la fase dispersa, también aumenta la compatibilidad entre los polímeros hasta que se vuelven miscibles. Además, creemos que la degradación de las propiedades de la mezcla de polímeros que puede producirse si el MFI de la fase dispersa se incrementa por encima de cierto nivel se debe por lo menos en parte a que la fase dispersa se vuelva miscible en la fase continua. Los polímeros de α -olefina de etileno o propileno de plastómero o ramificados sustancialmente lineales elásticos pueden prepararse con distribuciones de peso molecular más amplias mediante la selección apropiada de catalizadores para el proceso de polimerización como se describe en la US 5.278.272 y WO/02/074817. El material de MWD más amplio muestra una velocidad de cizallamiento más alta o dependencia de la tensión de cizallamiento. En otras palabras, generalmente cuanto más amplio es el MWD, mayor es el IMF efectivo con un alto cizallamiento y, por lo tanto, mejores son las características de procesamiento. Sin embargo, como se observa en la WO/02/074817, que describe la producción de polímeros de olefina de procesamiento más fácil produciendo esencialmente dos o más polímeros con aproximadamente el mismo SCBDI pero con diferentes MW (es decir, produciendo un copolímero de alto MW (M_{WH}) y un copolímero de bajo MW (M_{WL}), se ha observado que tales polímeros con un M_{WH}/M_{WL} mayor de 60 pueden mostrar algunas características físicas deterioradas con respecto a los polímeros con M_{WH}/M_{WL} menores de 60 y, en general, se prefieren M_{WH}/M_{WL} menores de 60. El intervalo de M_{WH}/M_{WL} preferido es de 1,5 a 60, más preferiblemente de 1,5 a 40, incluso más preferiblemente de 1,5 a 15. En algunas realizaciones, el M_{WH}/M_{WL} preferido está entre 3 y 15. Los 'polímeros de olefina sustancialmente lineales' de peso molecular amplio, plastómeros y polietileno de metaloceno ramificados y polipropileno caracterizados por una alta proporción de I_{10}/I_2 MFI son particularmente adecuados para la producción de tubos por el proceso de la presente invención.

Los polímeros con I_{10}/I_2 alto adecuados para la presente invención pueden producirse mediante una variedad de métodos. Éstos incluyen:

- 35 1) mezclar en profundidad dos o más polímeros que tienen diferentes pesos moleculares en un equipo de mezclado apropiado;
- 2) producir polímeros bi- o multimodales con I_{10}/I_2 alto por medio de reactores 'en tándem'; y
- 40 3) producir polímeros bi- o multimodales con I_{10}/I_2 alto en un solo reactor usando catalizadores apropiados.

Los catalizadores usados para producir polímeros bi- o multimodales con I_{10}/I_2 alto pueden seleccionarse para producir:

- 45 1) polímeros de distribución de peso molecular amplia (por ejemplo, copolímeros de polietileno con distribución de peso molecular en el intervalo de 3-30 como se describe en la Patente de Estados Unidos 5.281.679); o
- 2) efectivamente dos o más polímeros, cada uno teniendo una distribución de peso molecular estrecha o amplia, según se desee. La US 5.539.076 describe un método de fabricación de polímeros de polietileno bi- o multimodales con densidades entre 0,89 y 0,97 en un solo reactor.

Los siguientes ejemplos ilustran claramente ejemplos de mezclas que utilizan los beneficios de la adición de un polímero compatible con alto flujo de fusión en el polímero:

- 55 1) Una mezcla 25:37,5:37,5 de SC973: Engage 8401: WSM 168 se moldeó por inyección en tubos y se probó el ESCR. SC973 es el polímero compatible en esta formulación, y es un 100 MFI PP obtenido de Basell. Esta formulación tenía una tasa de fallo de ESCR de $\pm 30\%$ después de 360 horas.
- 2) Una mezcla 25:37,5: 37,5 de Atofina 3960: Engage 8401: WSM 168 se moldeó por inyección en tubos y se probó el ESCR. La Atofina 3960 es el polímero compatible en esta formulación, y es un 350 MFI PP obtenido de Atofina. Esta formulación mostró una tasa de fallo de ESCR del 0% después de 360 horas, así como una claridad significativamente mejorada con respecto a la fórmula comparativa.

La única diferencia entre las formulaciones 1) y 2) es la sustitución del polímero compatible con alto flujo de fusión aproximadamente equivalente químico del polímero compatible por el polímero compatible, siendo la diferencia clave entre ellas el MFI mucho más alto del polímero compatible con alto flujo de fusión con respecto al polímero compatible. La mejora significativa en el rendimiento de ESCR se debe al MFI mucho más alto (es decir, a

un MW mucho menor) del polímero compatible con alto flujo de fusión con respecto al polímero compatible.

Ahora se describirán ejemplos de mezclas de acuerdo con el segundo aspecto de la invención. Se entenderá que los porcentajes de los varios tipos de componentes de mezcla ilustrados en este ejemplo pueden variarse dependiendo de las propiedades deseadas de los moldeados producidos a partir de los mismos, y que el intervalo de porcentajes de los tipos de componentes de mezcla que producirán moldeados aceptables pueden determinarse mediante experimentación.:

Ejemplo 1

30% de Engage 8401, una densidad de 0,885, de polietileno de metaloceno de 30 MFI de Dupont Dow
45% de WSM 168, una densidad de 0,919, LDPE de 63 MFI de Qenos
25% de Fina 3960, un homopolímero de 350 MFI PP de Atofina.

Este ejemplo ilustra la incorporación de un único polímero de propileno compatible con alto flujo de fusión en una mezcla de un mPE y un LDPE de alta cristalinidad adecuado para la fabricación de artículos de paredes delgadas flexibles.

Ejemplo 2

45% de Engage 8401, una densidad de 0,885, polietileno de metaloceno de 30 MFI de Dupont Dow
45% de WSM 168, una densidad de 0,919, LDPE de 63 MFI de Qenos
10% de un homopolímero de 1000 MFI PP
10% de SC973, un copolímero de 100 MFI PP de Basell

Este ejemplo ilustra la incorporación de una combinación de un polímero de propileno compatible con alto flujo de fusión y un polímero compatible con propileno con bajo MFI en una mezcla de mPE/LDPE adecuada para la fabricación de artículos de paredes delgadas flexibles.

Ejemplo 3

30% de Engage 8401, una densidad de 0,885, polietileno de metaloceno de 30 MFI de Dupont Dow
15% de WSM 168, una densidad de 0,919, LDPE de 63 MFI de Qenos
15% de WRM 124, una densidad de 0,920 LDPE de 22 MFI de Qenos
40% de homopolímero de 1500 MFI PP

Este ejemplo ilustra la incorporación de un polímero de propileno compatible con MFI muy alto en una mezcla de un mPE, un polímero compatible de LDPE con MFI relativamente bajo (22) y un LDPE con MFI relativamente alto (63) adecuado para la fabricación de artículos de paredes delgadas flexibles.

Ejemplo 4

30% de Engage 8401, una densidad de 0,885, polietileno de metaloceno de 30 MFI de Dupont Dow
30% de WSM 168, una densidad de 0,919, LDPE de 63 MFI de Qenos
20% de un homopolímero de 1000 MFI PP
20% de Catalloy KS-084P, un terpolímero de propileno de 30 MFI de Basell

Este ejemplo ilustra la incorporación de un polímero de propileno compatible con alto flujo de fusión en combinación con un terpolímero de propileno de bajo módulo de flexión y bajo MFI en una mezcla adecuada para la fabricación de artículos de paredes delgadas flexibles.

Ejemplo 6

30% de Engage 8407, una densidad de 0,87, polietileno de metaloceno de 30 MFI de Dupont Dow
30% de WSM 168, una densidad 0,919, LDPE de 63 MFI de Qenos
20% de un Nucrel 599, un EMA de 500 MFI de Dupont
20% de Surlyn 9970, un ionómero de 14 MFI de Dupont.

Este ejemplo ilustra la incorporación de un polímero compatible no de propileno de alto MFI en combinación con un ionómero de bajo MFI en una mezcla adecuada para la fabricación de artículos de paredes delgadas flexibles. En este tipo de formulación, el polímero compatible no de propileno con alto MFI se usa por lo menos en parte para aumentar el MFI del polímero con bajo MFI compatible, habiéndose descubierto que dicho polímero con bajo MFI compatible es particularmente útil cuando se utiliza en composiciones para la fabricación de artículos de paredes delgadas flexibles pero que, cuando se usan como el único polímero compatible en una composición, tienen un MFI que es lo suficientemente bajo como para reducir significativamente la utilidad práctica de la composición.

Ejemplo 7

5 70% de copolímero de propileno/buteno con un contenido de buteno del 15%, un MFI de 50 y un MWD de <4 y elaborado por un catalizador de metaloceno/sitio único.
30% de Exact 4038, un copolímero de etileno/buteno de densidad 0,885 de 125 MFI de ExxonMobil.

10 Este ejemplo ilustra la incorporación de un polímero compatible de mPE con alto MFI en un copolímero de propileno/ α -olefina, y que es adecuado para la fabricación de artículos de paredes delgadas flexibles.

Ejemplo 8

15 70% de copolímero de propileno/octeno con un contenido de octano del 20%, un MFI de 30 y un MWD de <4 y elaborado por un catalizador de metaloceno/sitio único.
30% de Fina 3960, un homopolímero de PP con 350 MFI de Atofina.

20 Este ejemplo ilustra la incorporación de un polímero compatible de PP con MFI alto en un copolímero de α -olefina de propileno/octeno, y que es adecuado para la fabricación de artículos de paredes delgadas flexibles.

Ejemplo 9

25 70% de copolímero de propileno/etileno sustancialmente lineal con un contenido de etileno del 25%, un MFI de 50 y un MWD de <4 y elaborado por catalizadores de metaloceno/sitio único.
30% de Fina 3960, un homopolímero de PP con 350 MFI de Atofina.

Este ejemplo ilustra la incorporación de un polímero compatible de PP con MFI alto en un copolímero de α -olefina de propileno/etileno sustancialmente lineal, y que es adecuado para la fabricación de artículos de paredes delgadas flexibles.

Ejemplo 10

35 80% de copolímero de propileno/buteno con un contenido de buteno del 30%, un MFI de 70 y un MWD de <4 y elaborado por un catalizador de metaloceno/sitio único.
10% de un homopolímero de PP isotáctico o sindiotáctico de 50 MFI hecho usando un catalizador de metaloceno/sitio único
10% de Fina 3960, un homopolímero de PP de 350 MFI de Atofina.

40 Este ejemplo ilustra la incorporación de un polímero compatible de PP con MFI alto y PP con MFI bajo en un copolímero de α -olefina de propileno/buteno, y que es adecuado para la fabricación de artículos de paredes delgadas flexibles.

Ejemplo 11

45 35% de Engage 8401, una densidad de 0,885, polietileno de metaloceno de 30 MFI de Dupont Dow
22,55% de WSM 168, una densidad de 0,919, LDPE de 63 MFI de Qenos
22,5% de WRM 124, una densidad de 0,92 LDPE de 22 MFI de Qenos
20% de un copolímero de PP de 750 MFI

50 Este ejemplo ilustra la incorporación de un LDPE de MFI relativamente alto (63) y un LDPE de MFI relativamente bajo (22) como componentes del polímero en combinación con un polímero compatible con copolímero de PP de MFI alto.

Ejemplo 12

55 40% de Engage 8407, una densidad de 0,87, polietileno de metaloceno de 30 MFI de Dupont Dow
22,55% de WSM 168, una densidad de 0,919, LDPE de 63 MFI de Qenos
22,5% de WRM 124, una densidad de 0,92 LDPE de 22 MFI de Qenos
15% de un homopolímero de PP de 1000 MFI

60 Este ejemplo ilustra la incorporación de un LDPE con MFI relativamente alto (63) y un LDPE con MFI relativamente bajo (22) como componentes del polímero en combinación con un polímero compatible de PP con MFI alto.

Ejemplo 13

65

90% de copolímero de propileno/buteno con un contenido de buteno del 30%, un MFI de 70 y un MWD de <4 y fabricado por un catalizador de metaloceno/sitio único.

10% de un copolímero de α -olefina de polietileno o etileno de 500 MFI hecho con un catalizador de metaloceno.

5 Este ejemplo ilustra la incorporación de un copolímero de α -olefina de polietileno o etileno con MFI alto como el polímero compatible en combinación con un copolímero de α -olefina de propileno/buteno. El porcentaje de α -olefina en el copolímero puede variar del 0,5% al 49% dependiendo de los requisitos del uso final.

Ejemplo 14

10 90% de copolímero de propileno/buteno con un contenido de buteno del 30%, un MFI de 150 y un MWD de >4 y hecho por un catalizador de metaloceno/sitio único.

10% de un polietileno de 500 MFI, preferiblemente hecho por un catalizador de metaloceno/sitio único.

15 Este ejemplo ilustra la incorporación de un polietileno con alto MFI como el polímero compatible en combinación con un polímero compatible de polipropileno con un alto MFI.

20 Además de la descripción anterior, los desarrollos en la producción de poliolefinas altamente ramificadas han permitido la producción de polímeros de estrella, peine, nanogel y otros similares.

25 Estos polímeros presentan una pluralidad de brazos de poliolefina enlazados a una estructura principal polimérica para proporcionar una estructura altamente ramificada en la que las propiedades de la estructura altamente ramificada pueden adaptarse convenientemente a la aplicación para la que se usa el polímero. La elección de la estructura principal polimérica reactiva específica y/o su forma de preparación controla la estructura ramificada en cuanto a peine, estrella, nanogel o combinaciones estructurales de los mismos. Eso permite la preparación de polímeros que tienen viscosidades relativamente bajas en comparación con sus contrapartidas lineales con el mismo peso molecular absoluto. Estos tipos de polímeros y mezclas elaboradas a partir de los mismos pueden ser particularmente adecuados para la producción de moldeados flexibles de paredes delgadas moldeados por inyección. El comportamiento reológico de estos polímeros con ramificación controlada muestra características sorprendentes y útiles. Estos polímeros frecuentemente tienen una viscosidad de cizallamiento cero que es mayor que la de un polímero lineal del mismo peso molecular. Muestran una caída rápida de la viscosidad con la velocidad de cizallamiento (gran grado de reducción de cizallamiento) y un módulo de meseta que es por lo menos dos veces menor que el de los polímeros lineales y ramificados del estado de la técnica. Esta última característica es especialmente sorprendente, ya que los polímeros de etileno de varios tipos muestran esencialmente el mismo módulo de meseta. Se pensó que esto era intrínseco al tipo de monómero y no dependiente de la arquitectura del polímero. El módulo de meseta más bajo significa que el peine y los polímeros similares están mucho menos enredados que los lineales, lo que les da una viscosidad tan baja para su peso molecular. La utilidad de estas propiedades de estos polímeros es que tienen una viscosidad muy baja para sus pesos moleculares en condiciones de procesamiento en estado fundido y, por lo tanto, se procesarán mucho más fácilmente que los polímeros del estado de la técnica. Incluso cuando se añaden en cantidades relativamente pequeñas a las mezclas convencionales adecuadas para moldeados flexibles de paredes delgadas moldeados por inyección, pueden mejorar significativamente la procesabilidad de la mezcla. La US 6.355.757 y la US 6.084.030 entre otras patentes describen la producción de polímeros como los descritos anteriormente.

45 Los copolímeros de las invenciones anteriores y similares tienen utilidad en mezclas adecuadas para la producción de moldeados flexibles de paredes delgadas moldeadas por inyección, aquellas mezclas que comprenden el copolímero ramificado de las invenciones en un intervalo muy amplio (por ejemplo, 0,1-99,9% en porcentaje en peso), pero más a menudo entre el 1-5%. Dependiendo de las propiedades de un polímero altamente ramificado específico de las invenciones anteriores y las propiedades deseadas de una formulación particular, dicho polímero puede usarse como un componente de por lo menos un polímero o por lo menos una parte de polímero compatible de la composición de la presente invención. Dependiendo de sus propiedades, también pueden considerarse como aditivos en lugar de componentes de la porción de polímero de la presente invención.

55 Los desarrollos de catalizadores y procesos recientes han permitido la producción de una variedad de homo- y copolímeros de polipropileno que poseen propiedades que los hacen particularmente útiles para la producción de artículos de paredes delgadas flexibles moldeados por inyección. Entre estos polímeros útiles se encuentran los polímeros elastoméricos de homo- y copolímeros de PP producidos alterando la tacticidad del polímero por varios medios, así como la capacidad de producir copolímeros de α -olefina de PP de bajo módulo de flexión con porcentajes relativamente bajos de copolímeros de α -olefina.

60 Como ejemplos de uno de estos desarrollos recientes se encuentran los polímeros isotácticos lineales o ramificados, particularmente los homopolímeros de polipropileno y polibuteno o los copolímeros aleatorios que tienen una estructura en la que su tacticidad varía en el intervalo de entre el 25 y el 60% de la concentración de pentad [mmmm]. Esta variación en la tacticidad se debe a la distribución estadística de los errores estereoscópicos en las cadenas poliméricas. Dichos polímeros se describen en, entre otras, la WO 01/27169 (P&G), la WO 99/52955

65

(Rieger) y la WO 99/52950 (Rieger). De manera similar, los copolímeros de propileno/etileno de los tipos descritos en la US 6525157 (ExxonMobil) son adecuados para su uso en moldeados flexibles de paredes delgadas moldeados por inyección. Cabe señalar que las α -olefinas de propileno en las que el número de Cs en la α -olefina es >4 tienen una utilidad particular para el envasado que requiere una resistencia mejorada a la fluencia en frío con respecto a las α -olefinas de propileno en las que el número de Cs en la α -olefina es ≤ 4 .

También son adecuados para su uso en la fabricación de moldeados flexibles de paredes delgadas los polímeros isotácticos lineales o ramificados que tienen una secuencia arbitraria o bastante regular de bloques isotácticos y atácticos dentro de las moléculas de polímero, como se describe en la WO/99/29749 (ExxonMobil). La WO 99/2949 describe una poliolefina ramificada que tiene cadenas laterales cristalinas y una estructura principal amorfa en la que por lo menos el 90 por ciento molar de las cadenas laterales son polipropileno isotáctico o sindiotáctico y por lo menos el 80 por ciento molar del esqueleto es polipropileno atáctico. Pueden tener una utilidad particular en mezclas como por lo menos un polímero compatible en mezclas en las que el por lo menos un polímero es un PP cristalino o semicristalino. Este será particularmente el caso cuando los polímeros en cuestión tengan un módulo de flexión relativamente bajo, ya que actúa para reducir el módulo de flexión de la mezcla con un PP cristalino o semicristalino por lo menos un polímero, y aumentar la resistencia al desgarro, módulo de flexión y resistencia al impacto de la mezcla.

Los polímeros con características como las descritas en las patentes de P&G, Rieger y ExxonMobil mencionadas anteriormente pueden usarse como el por lo menos un polímero o el por lo menos un polímero compatible en mezclas y pueden tener una distribución de peso molecular estrecha o amplia. Los polímeros como los descritos anteriormente son a menudo particularmente adecuados para la producción de artículos de paredes delgadas flexibles con respecto a los polímeros equivalentes de mayor tacticidad ya que su tacticidad relativamente reducida da como resultado polímeros con rigidez reducida y flexibilidad y elasticidad aumentadas. Si los polímeros se usan como el por lo menos un polímero, es ventajoso, aunque no necesario, que se usen junto con por lo menos un polímero que esté hecho de los mismos monómeros que el por lo menos un polímero compatible porque esto da como resultado una mayor compatibilidad/estabilidad entre los polímeros y permite un reciclaje más fácil de los moldeados flexibles de paredes delgadas moldeados por inyección producidos a partir de tales mezclas. Por ejemplo, si el polímero es un homopolímero o copolímero de polipropileno con una tacticidad que varía entre el 25 y el 60% de la concentración de pentad [mmmm], puede mezclarse con un homopolímero o copolímero de polipropileno con una mayor tacticidad para producir una mezcla adecuada para su uso en artículos de paredes delgadas flexibles. Alternativamente, estos polímeros pueden usarse junto con otros polímeros para formar mezclas que son adecuadas para su uso en la fabricación de moldeados flexibles de paredes delgadas moldeados por inyección. Por ejemplo, estos polímeros pueden mezclarse con polietilenos y copolímeros de diferentes tipos, incluyendo LDPE, MDPE y HDPE, que a su vez pueden fabricarse usando una variedad de diferentes técnicas de fabricación, catalizadores y copolímeros como se describe en la patente '255.

Los desarrollos recientes en la tecnología de polimerización de polipropileno tienen aplicación para moldeados flexibles de paredes delgadas moldeados por inyección. Uno de tales desarrollos es la capacidad de producir polímeros de polipropileno muy flexibles, suaves y elásticos con un porcentaje menor de copolímero de etileno y esencialmente sin dieno. Estos polímeros tienen una cristalinidad limitada debido a las unidades de propileno isotácticas adyacentes y tienen un punto de fusión relativamente bajo. Generalmente carecen de cualquier heterogeneidad intermolecular sustancial en tacticidad y composición de comonómero, y están sustancialmente libres de dieno. También carecen de cualquier heterogeneidad sustancial en la distribución de la composición intramolecular. El copolímero de etileno incluye un límite inferior del 5% en peso de unidades derivadas de etileno hasta un límite superior del 25% en peso de unidades derivadas de etileno. Dentro de estos intervalos, estos copolímeros son ligeramente cristalinos, medidos por calorimetría diferencial de barrido (DSC), y son excepcionalmente suaves, mientras que aún conservan una resistencia a la tracción y elasticidad sustanciales. Dichos polímeros se describen en la US 6.525.157.

Desarrollos recientes han dado como resultado la síntesis de polímeros de polipropileno parcialmente atácticos, parcialmente isotácticos que tienen propiedades elastoméricas. Se cree que en estos componentes cada molécula consiste de porciones que son isotácticas y, por lo tanto, cristalizables, mientras que las otras porciones de la misma molécula de polipropileno son atácticas y, por lo tanto, amorfas. Tales polímeros son adecuados para moldeados flexibles de paredes delgadas moldeados por inyección, ya sea como el por lo menos un polímero o el por lo menos un polímero compatible en mezclas en combinación con otros polímeros como polietilenos, polipropilenos y/o copolímeros de α -olefina de los mismos. Los ejemplos de estos homopolímeros de propileno que contienen diferentes niveles de isotacticidad en diferentes porciones de la molécula se describen en, entre otros, la Patente de Estados Unidos 5.594.080, en Journal American Chemical Society (1995), vol. 117, página 11586, y en el Journal American Chemical Society (1997), vol. 119, página 3635.

Cuando el por lo menos un polímero de una mezcla es un polímero lineal, sustancialmente lineal o ramificado en el que el propileno o el buteno constituyen más del 50% del polímero, el MFI del por lo menos un homo o copolímero de α -olefina de polímero puede ser mayor de lo que es generalmente aceptable cuando las α -olefinas de etileno constituyen el por lo menos un polímero debido al homo o α -olefinas de propileno y buteno

poseen generalmente mejores propiedades inherentes de ESCR en el mismo MFI en comparación con la mayoría de las α -olefinas de etileno. Por tanto, algunos copolímeros homo o de α -olefina de propileno y buteno, particularmente aquellos preparados por catalizadores de metalloceno o similares, pueden tener MFI de hasta y mayores de 150 y producir aún moldeados flexibles de pared delgada moldeados por inyección aceptables con buen ESCR cuando se usan como el por lo menos uno polímero. El MFI óptimo para un homo o copolímero de α -olefina de propileno o buteno particular puede determinarse por experimentación, pero preferiblemente será >30 , más preferiblemente >50 y, dependiendo de las características del homo o copolímero de α -olefina de polipropileno o buteno particular puede ser incluso más preferiblemente >100 y lo más preferible >150 . Las α -olefinas adecuadas para la copolimerización con propileno o buteno para producir α -olefinas de propileno o buteno adecuadas para moldeados flexibles de paredes delgadas moldeados por inyección incluyen α -olefinas en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 20 átomos de carbono, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 2-16 carbonos, lo más preferible en el intervalo de aproximadamente 2-8 átomos de carbono. Además, el copolímero puede contener como comonomero del 0,5 al 10% en peso de un dieno no conjugado, como 1,4-hexadieno, 5-metil-1,5-hexadieno, 1,4-octadieno, ciclohexadieno, ciclooctadieno, dicitlopentadieno, 5-etilideno-2-norborneno, 5-butilideno-2-norborneno o 2-isopropenil-5-norborneno. Preferiblemente, estos copolímeros se preparan usando catalizadores de metalloceno o similares. Los porcentajes de α -olefinas de etileno y/u otras copolimerizadas con propileno o buteno para formar polímeros adecuados para moldeados flexibles de paredes delgadas moldeados por inyección pueden variarse ampliamente, dependiendo de las propiedades deseadas de los moldeados hechos de mezclas de estos materiales. En general, cuanto mayor sea el porcentaje de etileno y/u otro copolímero de α -olefina polimerizado con propileno o buteno, menor será el módulo de flexión del polímero resultante y, por lo tanto, más flexibles serán los moldeados hechos a partir de ellos en los cuales dichos polímeros constituyen el por lo menos un polímero de la mezcla.

Las mezclas diseñadas para la capacidad de recuperación y que contienen una fase dispersa de una cristalinidad mayor y una fase continua de menor cristalinidad, como se describe a continuación, son adecuadas para la producción de moldeados flexibles de paredes delgadas moldeados por inyección. Los tamaños de los dominios individuales de la fase dispersa en estas mezclas son preferiblemente muy pequeños. Los componentes de la mezcla también son compatibles en la medida en que no se necesita añadir compatibilizador para lograr y retener esta morfología fina. Uno de los componentes es un polímero que comprende predominantemente polipropileno estereoespecífico, preferiblemente polipropileno isotáctico. Este es el componente con mayor cristalinidad (un XPP). Un segundo componente es un copolímero de propileno y por lo menos una α -olefina C_2 , C_4 - C_{20} , preferiblemente etileno. Este es el componente con menor cristalinidad (un SXPP). En el copolímero, el propileno se polimeriza preferiblemente de forma sustancialmente estereoespecífica. Preferiblemente, el copolímero tiene una distribución de composición sustancialmente uniforme, preferiblemente como resultado de la polimerización con un catalizador de metalloceno. Lo más preferible, dicho XPP es un copolímero de propileno de etileno, por ejemplo, elastómero semicristalino de propileno de etileno.

Se ha descubierto que mezclar por lo menos un XPP y por lo menos un SXPP da como resultado características de procesamiento ventajosas, mientras que aún proporciona una composición que tiene un módulo de flexión disminuido y una resistencia a la tracción, alargamiento, recuperación y tenacidad general aumentadas. Un tercer componente polimérico que es otro copolímero de α -olefina de propileno cristalizante (un SXPP2) tiene una cristalinidad entre las del XP y el SXPP. Un tipo de mezcla de PP adecuada para moldeados flexibles de paredes delgadas moldeados por inyección comprende un polipropileno isotáctico o sindiotáctico cristalino (XPP) con un copolímero de PP de α -olefina semicristalino (SXPP) de la misma tacticidad que el XPP, preferiblemente un copolímero de propileno de etileno que contiene del 4% en peso al 35% en peso de α -olefina, preferiblemente etileno, y opcionalmente un segundo copolímero de α -olefina de propileno con una cristalinidad intermedia entre el XPP y el SXPP y con una tacticidad similar. Estas mezclas tienen morfología de heterofase. Se cree que esta coincidencia de estereorregularidad aumenta la compatibilidad de los componentes y da como resultado una adhesión mejorada en la interfaz de los dominios de los polímeros de diferentes cristalinidades en la composición de la mezcla de polímeros. Se prefiere la distribución compositiva intermolecular e intramolecular estrecha en el copolímero, pero no es esencial. Estas y otras mezclas similares pueden ser particularmente adecuadas para la fabricación de moldeados flexibles de paredes delgadas moldeados por inyección y otros recipientes que se someten a calentamiento por métodos tales como el llenado térmico con el producto que se requiere que contenga el recipiente y/o el tratamiento térmico del recipiente lleno por métodos como esterilización. La composición de la mezcla puede variar ampliamente dependiendo de la aplicación y puede comprender del 1% al 95% en peso de XPP y un SXPP con más del 65 por ciento en peso de propileno y preferiblemente más del 80% en peso de propileno.

Por lo menos una composición de polímero a base de polipropileno que tiene un módulo de flexión bajo tiene una utilidad particular para moldeados flexibles de paredes delgadas moldeados por inyección. Las siguientes son ilustraciones de algunas formulaciones amplias que son capaces de proporcionar composiciones de PP de bajo módulo de flexión adecuadas.

Formulación tipo 1

1. 8-25% de copolímero de PP o PP cristalino, lo más preferible el 12-18%. Si es un copolímero, debe tener por lo menos un 85% en peso de PP, preferiblemente más del 90%.

2. 75%-92%, lo más preferible el 82-88%, de dos polímeros elastoméricos, Polímero a) y Polímero b): Polímero a) que tiene 15-32% de α -olefina, preferiblemente 25-30%, opcionalmente incluyendo el 0,5- 5% de dieno y Polímero b) que tiene el 32-45% de α -olefina, preferiblemente el 35-40%, incluyendo opcionalmente el 0,5-5% de dieno. La proporción en peso de polímero a) a polímero b) es 1:5 a 5:1.

La composición anterior puede prepararse por polimerización secuencial o mezcla. La α -olefina preferida es etileno. Dependiendo de las propiedades necesarias, las composiciones anteriores pueden usarse en combinación con EPR (copolímeros de etileno/propileno), terpolímeros de etileno/propileno/dieno (EPDM), etileno/ α -olefinas C₄-C₁₂ (por ejemplo, de etileno/octano como Engage). Dichos polímeros elastoméricos pueden estar presentes en un 5%-80% en peso de composición.

Fórmula tipo 2:

- 1) 10-60% de un homo o copolímero de propileno cristalino
- 2) 10-40% de copolímero de propileno/etileno insoluble en xileno (es decir, bajo contenido de copolímero de etileno) y
- 3) 30-60% de copolímero de etileno/propileno soluble en xileno a temperatura ambiente (es decir, alto contenido de copolímero de etileno)

La composición anterior puede prepararse por polimerización secuencial o mezclado.

Fórmula tipo 3:

- 1) 70-98% de un homo o copolímero de PP cristalino
- 2) 2-30% de copolímero de propileno/etileno insoluble en xileno (es decir, copolímero de etileno relativamente bajo)

Esta mezcla tiene un modo de flexión relativamente alto, debido al % de copolímero cristalino relativamente alto y al copolímero de PP de α -olefina relativamente bajo, y puede prepararse mediante polimerización secuencial o mezclado.

Otros tipos de formulaciones incluyen el mezclado simple de una variedad de diferentes tipos de PP, por lo menos uno de los polímeros, como se ha mencionado anteriormente, preferiblemente homo polímeros de PP de diferentes tacticidades y copolímeros de α -olefina de PP de varias tacticidades y grados de contenido de α -olefina juntos con por lo menos un polímero compatible de varios tipos, particularmente mPEs y homopolímeros de PP de diferentes tacticidades y copolímeros de α -olefina de PP de varias tacticidades y grados de contenido de α -olefina que tienen un módulo de flexión menor que el PP por lo menos un polímero usado en la mezcla particular.

Además de su uso en mezclas de PP, las mezclas de HD/MD/LDPE con copolímeros de PE que pueden actuar como 'moléculas de enlace', por ejemplo, el mPE de baja densidad también puede mejorarse usando las técnicas de fortalecimiento de los límites de esferulita. Esto permite que las moléculas de enlace se concentren en el límite del cristal, lo que aumenta efectivamente el número de moléculas de enlace en la interfaz del cristal, lo que a su vez lleva a una ESCR de mezcla aumentado.

Durante el desarrollo de la invención, el solicitante ha realizado trabajos que involucran nanocompuestos y particularmente aquellos basados en poliolefina de por lo menos un polímero. Al hacerlo, el solicitante se ha sorprendido por la mejora dramática que la incorporación de nanopartículas o nanocompuestos confiere a mezclas particulares en el rendimiento de ESCR. En particular, las mezclas de LD, MD y HD que conocemos por la experiencia tienen tasas de fallo muy altas en el plazo de un par de horas desde el comienzo de la prueba que se aprobó con un fallo de muy bajo al 0% cuando se incorporó el nanocompuesto. Creemos que las mezclas de nanocompuestos que ofrecen estas mejoras significativas de ESCR tienen utilidad en aplicaciones y métodos de fabricación que incluyen moldeo por inyección, moldeo por soplado, rotomoldeo y extrusión. Como ejemplo, el ESCR y otras mejoras de las propiedades físicas que hemos logrado con mezclas de nanocompuestos a base de HDPE confirman que las mezclas de la presente invención tienen aplicaciones en tuberías, alambres, cables y otras aplicaciones de extrusión, moldeados por inyección para la industria automovilística entre otras, envasado rígido de varios tipos, película, artículos rotomoldeados como barriles y tanques, etc.

Constantemente se imponen requisitos más altos sobre la capacidad de carga mecánica de la poliolefina, y particularmente los moldeados de polietileno. En particular, hay un requisito para productos altamente resistentes al agrietamiento por tensión ambiental, resistentes al impacto y generalmente rígidos, relativamente compactos y rígidos, que sean particularmente adecuados para la producción de moldeados de automóviles, artículos huecos, tuberías de presión, revestimientos de cables y alambres, etc. No es fácil cumplir los requisitos simultáneos de una buena resistencia al agrietamiento por tensión ambiental y rigidez, ya que habitualmente se consideran propiedades contradictorias. Aunque la rigidez aumenta con la densidad de la poliolefina, y particularmente del polietileno, la resistencia al agrietamiento por tensión ambiental disminuye a medida que aumenta la densidad.

5 Para artículos huecos y tuberías de presión, ha resultado ventajoso usar mezclas hechas de un copolímero de etileno de baja densidad y alto peso molecular y un homopolímero de etileno de alta densidad y bajo peso molecular, descrito, por ejemplo, por L.L. Bohm et al. al., Adv. Mater. 4, (1992), 234-238. Mezclas de polietileno similares se describen en las EP-A 100 843, EP-A 533 154, EP-A 533 155, EP-A 533 156, EP-A 533 160 y la Patente de Estados Unidos N° 5.350.807.

10 Una aplicación importante para las mezclas de polietileno bimodales es la producción de tuberías de presión para transportar gas, agua potable y aguas residuales. Las tuberías de presión hechas de polietileno están reemplazando cada vez más a las tuberías de metal. Un factor importante en las aplicaciones de este tipo es la vida útil muy larga de la tubería, sin temor al envejecimiento o fallos frágiles. Incluso pequeños defectos o hendiduras en una tubería de presión pueden crecer, incluso a bajas presiones, y provocar fallos frágiles. Este proceso puede acelerarse por el aumento de temperatura y/o productos químicos agresivos.

15 Como tal, en un desarrollo adicional, hemos descubierto sorprendentemente que pueden usarse las nanopartículas de una amplia variedad de no polímeros y polímeros como agentes compatibles eficaces, ya sea de acuerdo con el primer y el segundo aspectos de la invención descritos anteriormente, y también en otras aplicaciones no relacionadas. Particularmente, se ha descubierto que las nanopartículas pueden usarse para mejorar el ESCR y/o la resistencia al desgarro de algunos polímeros y mezclas de polímeros.

20 Por tanto, de acuerdo con un tercer aspecto de la invención, se proporciona el uso de nanopartículas para mejorar el ESCR y/o la resistencia al desgarro de un polímero o una mezcla de polímeros.

25 Tales mezclas pueden ser particularmente adecuadas para la producción de artículos de paredes delgadas flexibles, así como artículos como tuberías, cableado, películas y otros artículos producidos mediante una variedad de procesos, incluyendo moldeo por inyección, extrusión, termoformado, rotomoldeo y otros procesos que serán familiares para los expertos en la técnica.

30 Se apreciará que el tercer aspecto de la invención, por lo tanto, también proporciona un proceso para la fabricación de artículos de paredes delgadas flexibles que incluyen moldeo por inyección de una mezcla de por lo menos un polímero que tiene nanopartículas dispersas en el mismo.

35 Las mezclas de este aspecto de esta invención pueden procesarse mediante una serie de métodos de procesamiento como, pero no limitados a, moldeo por inyección, moldeo por soplado, termoformado, extrusión, termoformado y rotomoldeo. Las mezclas pueden ser adecuadas para una amplia variedad de productos diferentes en los que es ventajoso mejorar los ESCR, la rigidez, la barrera y otras propiedades físicas. Las mezclas de este aspecto de la presente invención son particularmente adecuadas para la producción de artículos huecos y tuberías de presión, revestimientos de alambres y cables, así como artículos para la industria automovilística, de envasado y otras industrias.

40 Las mezclas incluyen preferiblemente por lo menos un polímero y un nanocompuesto y por lo menos un agente compatible, más preferiblemente una poliolefina, por lo menos un agente compatible y un nanocompuesto, más preferiblemente un mPE, un agente compatible con polipropileno y un nanocompuesto de nanoarcilla y lo más preferible un mPE junto con un LD, MD o HDPE, un agente compatible con homo o copolímero de polipropileno y un nanocompuesto de nanoarcilla. Tener en cuenta que para los propósitos del análisis de este aspecto de la invención, el término LDPE incluye LLDPE.

45 Las mezclas de este aspecto de la presente invención proporcionan ESCR y otras propiedades físicas mejorados sobre las mezclas de la técnica anterior. Como consecuencia, permiten la formulación de mezclas con ESCR y otras propiedades físicas equivalentes en comparación con las mezclas del estado de la técnica pero con IMF más altas de lo que sería el caso de otro modo, con mejoras proporcionales en la facilidad de ahorro de procesamiento y los consiguientes ahorros en el uso de energía y el desgaste y rotura de la maquinaria. Las mejoras en las propiedades físicas de la mezcla también permiten potencialmente reducir el peso del moldeado y calibrar hacia abajo las películas, así como reducir el peso del moldeado/película a la vez que se logra un módulo de flexión requerido. Al mismo tiempo, también proporcionan mejores propiedades de barrera (por ejemplo, impermeabilidad) a los moldeados.

50 Puede usarse una amplia variedad de polímeros como el polímero a granel de una mezcla de la presente invención. Estos polímeros se han analizado anteriormente en la presente y a ese respecto se hace referencia a la descripción anterior. De manera similar, pueden incluirse agentes o polímeros compatibles en las mezclas de acuerdo con este aspecto de la invención. A ese respecto también se hace referencia a la descripción anterior.

55 Más particularmente, los polímeros adecuados para su uso en los nanocompuestos de la presente invención se ejemplifican, pero no están limitados a, polímeros como poliolefinas, que incluyen plastómeros, copolímeros de α -olefina de polietileno de metaloceno sustancialmente lineales, polietileno de baja densidad (LDPE),

polietileno lineal de baja densidad. (LLDPE), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), polipropileno (PP) isotáctico, sindiotáctico y atáctico como el polipropileno con varios grados de isotacticidad, como se describe en, entre otras, la WO 01/27169, la WO 99/52955, la WO 99/52950 y la WO 99/29749, copolímeros de α -olefina de etileno, propileno o buteno, preferiblemente copolímeros de α -olefina de etileno, propileno o buteno preparados usando catalizadores de metaloceno o similares capaces de producir una distribución súper aleatoria del copolímero de α -olefina dentro y entre las cadenas moleculares, poliamidas como poli(m-xilenadipamida) (MXD6), poli(hexametilenadipamida) y poli(-caprolactama), poliésteres como poli(tereftalato de etileno), policarbonatos y poliacrilonitrilos.

Las nanopartículas en mezclas de este aspecto de la presente invención son preferiblemente arcillas, lo más preferible organoarcillas. Las mezclas de la presente invención son particularmente útiles para la producción de productos con ESCR y propiedades de barrera significativamente mejoradas con respecto a la misma mezcla sin las nanopartículas. La incorporación de partículas de tamaño nanométrico en las mezclas también tiene el beneficio de mejorar el ESCR de la mezcla con respecto a la misma mezcla sin las partículas de tamaño nanométrico, lo que a su vez aumenta significativamente la ventana de formulación de la mezcla.

Además, hemos descubierto que algunos tipos de polímeros, preferiblemente polímeros insaturados como cloruro de polivinilo y poliestireno, más preferiblemente poliolefinas e incluso más preferiblemente plastómeros, polietileno sustancialmente lineal, copolímeros de polietileno y polipropileno ramificados de metaloceno y lo más preferible plastómeros y polímeros de 'polietileno sustancialmente lineal' y copolímeros de propileno que tienen densidades entre 0,85 y 0,92 pueden, con la adición solo de agentes nucleantes como un medio para mejorar el ESCR de los moldeados de la presente invención, pueden usarse para producir moldeados de la presente invención adecuadas para envasar algunos productos menos agresivos. Sin embargo, la adición de polímeros compatibles como propileno y copolímeros de polipropileno a tales polímeros además de los agentes nucleantes da como resultado una resistencia de ESCR general mejora, y se prefieren generalmente.

Suponiendo que un agente compatible con PP en una mezcla de polímeros de PE tenga un diámetro de partículas esféricas medio de 500 nm, cada partícula tiene un área superficial de 785.000 nm² y un volumen de 65.000.000 nm³. En comparación, una plaqueta de arcilla típica tiene un grosor de ± 1 nm, lo que significa que para tener el mismo volumen que la esfera de 500 nm de diámetro, debe tener unas dimensiones L X W equivalentes a 8062 X 8062 nm. Suponiendo que la plaqueta de arcilla media sea de 200 X 200 X 1nm (es decir, tiene una relación de aspecto de 200), tiene un volumen de 40.000nm³. Por lo tanto, en términos de volumen, una partícula esférica de PP de 500 nm de diámetro es equivalente a 1.625 plaquetas de arcilla. Suponiendo que la densidad de la arcilla sea $\pm 1,8$ (es decir, 2 veces la del PP), esto significa que un porcentaje en peso dado de plaquetas de arcilla exfoliadas tiene $\pm 800X$ tantas partículas como el PP. En otras palabras, en términos de capacidad de nucleación teórica, las partículas de dimensión de arcilla ofrecen 800 veces más sitios de nucleación/partículas que el PP. Esto explica en gran medida el aumento de los ESCR de la mezcla que se produce cuando se añaden nanocompuestos a la mezcla o se sustituyen algunos de los PP en las mezclas.

La adición de partículas de tamaño nanométrico para la producción de moldeados de la presente invención lleva frecuentemente a propiedades mejoradas de las mezclas de la presente invención. Tales mezclas pueden contener polímeros o arcillas finas, ultrafinas o del tamaño de nanopartículas u óxidos metálicos como sulfato de bario ultrafino (que puede tener un tamaño de partícula de 10 nm), partículas de otros óxidos metálicos inorgánicos como las de zinc, estaño eléctricamente conductor, por ejemplo, antimonio que contiene óxido de estaño, hierro, circonio, aluminio, cromo, itrio, europio, mezclas de los mismos, entre otros. Las partículas finas, ultrafinas y de tamaño nanométrico pueden ser polvos que tienen un tamaño de cristallita primaria de aproximadamente 1 a 200 nm, preferiblemente <100 nm y con frecuencia de aproximadamente 4 a aproximadamente 60 nm. Estas cristallitas pueden formar aglomerados con un tamaño medio de hasta aproximadamente 300 nm. También se incluyen en la definición de nanocompuestos las mezclas que contienen agentes de cristalización/nucleación no arcillosos capaces de cristalizar/nuclear por lo menos un polímero y/o por lo menos un agente compatible de la mezcla. Aunque para los moldeados "normales" los agentes nucleantes comerciales se añaden a menudo en cantidades del 0,1% o menos, para la presente invención a veces es preferible añadir agentes de cristalización/nucleantes en cantidades mayores del 0,1 por ciento en peso, preferiblemente >0,3%, más preferiblemente >0,5% y algunas veces >1%. La cantidad óptima añadida a una mezcla particular puede determinarse mediante experimentación. Hay muchos agentes de cristalización/nucleación no arcillosos, como sales metálicas de ácidos orgánicos como benzoatos de sodio y litio, derivados de sorbitol, derivados de glicol, etc. que son útiles para la formulación de mezclas de la presente invención y son bien conocidos por los expertos en la técnica.

Las nanopartículas, preferiblemente aquellas con relaciones de aspecto muy altas y particularmente, pero no exclusivamente, las que consisten de minerales de arcilla modificados, pueden usarse ventajosamente como un ACA para la fabricación de moldeados de la presente invención. Además de mejorar las propiedades de barrera de los moldeados, las nanopartículas también pueden mejorar su estabilidad térmica, retardo de llama y otras propiedades mecánicas.

Cuando la nanopartícula es una arcilla, organoarcilla u otra partícula de nano-proporciones con una relación

de aspecto alta, incluso pequeños porcentajes en peso de las nanopartículas con respecto al material polimérico proporcionan aumentos en el ESCR, impermeabilidad y otras propiedades físicas de los moldeados de presente invención. Como guía, cuanto mayor sea la relación de aspecto media de la nanopartícula y mayor sea su diámetro medio, mayor será la mejora en las propiedades de barrera que las partículas conferirán al nanocompuesto. Por ejemplo, un nanocompuesto en el que las nanopartículas tienen una relación de aspecto media de 1000 habitualmente tendrá mejores propiedades de barrera que un nanocompuesto con el mismo porcentaje en peso y el mismo tipo químico de nanopartículas pero con una relación de aspecto de 100. Por el contrario, y usando el ejemplo anterior, el nanocompuesto en el que las nanopartículas tienen una relación de aspecto media de 100 tendrá a menudo un mejor ESCR que el nanocompuesto con las nanopartículas de relación de aspecto de 1000 porque habrá un mayor número de partículas individuales en el nanocompuesto anterior, lo que a su vez dará como resultado un mayor número de sitios de nucleación para los polímeros, por lo tanto, se formará un mayor número de cristales de polímero, lo que a su vez dará como resultado un ESCR inherentemente mejor. Cuando la nanopartícula es una partícula que no tiene una relación de aspecto especialmente alta, como el TiO_2 de tamaño nano, otros óxidos metálicos, etc., incluso pequeños porcentajes en peso de las nanopartículas con respecto al material polimérico proporcionan aumentos en el ESCR y otras propiedades físicas de los moldeados de la presente invención, pero las propiedades de barrera de tales nanocompuestos generalmente no serán tan buenas como un nanocompuesto en el que la nanopartícula tiene una relación de aspecto alta.

Las mezclas de nanopartículas/polímeros para moldeados de la presente invención pueden fabricarse mediante varios métodos. Uno de tales métodos es la composición en la que los ingredientes se mezclan por fusión en profundidad en una masa lo más homogénea posible. Otros métodos para integrar la capa de polímero entre la plaqueta de arcilla/organoarcilla incluyen la polimerización in situ, la intercalación de la solución y la exfoliación en estado fundido. Las organoarcillas preferidas para la presente invención difieren de las arcillas ordinarias no tratadas por el hecho de que las arcillas no tratadas típicamente forman solo mezclas ordinarias separadas por fases cuando se mezclan con un polímero. Las arcillas que se modifican orgánicamente se dispersan más fácilmente en la matriz polimérica y pueden formar un nanocompuesto de dos tipos: es decir, estructuras principalmente intercaladas o principalmente exfoliadas. Para obtener una mejor compatibilidad entre el polímero, y particularmente los polímeros de poliolefina, y la organoarcilla, a menudo es deseable que la organoarcilla contenga cadenas laterales de alquilo sustituidas. Las mezclas particularmente adecuadas para moldeados de la presente invención comprenden entre aproximadamente el 0,01 y aproximadamente el 25% en peso, preferiblemente entre el 0,5 y el 25% en peso, más preferiblemente entre el 0,5 y el 15% en peso y lo más preferible entre el 0,5 y el 10% en peso de por lo menos una organoarcilla expandida.

Las organoarcillas adecuadas para la producción de tubos tienen generalmente un tamaño de partícula de aproximadamente 1 a aproximadamente 10.000 nanómetros, deseablemente de aproximadamente 100 a aproximadamente 2.000 nanómetros, y preferiblemente de aproximadamente 200 a aproximadamente 500 o 1.000 nanómetros. Cuando el polímero principal que se usará para formar el nanocompuesto y/o la mezcla maestra de nanocompuestos (es decir, un concentrado para su posterior dispersión en otro polímero) es una poliolefina, se ha descubierto que, siendo iguales todas las demás cosas, mayor es el grado de ramificación de cadena corta en el polímero (según se mide por SCBI) cuanto mayor es el grado de exfoliación de la organoarcilla, y por tanto, mejores son las propiedades generales del nanocompuesto. Todas las cosas por igual, en el caso de olefina/ α -olefina y otros copolímeros, cuanto mayor sea el porcentaje de α -olefina u otro copolímero en el polímero, mayor será el grado de exfoliación del nanocompuesto. Además, los polímeros que muestran una distribución súper aleatoria de los monómeros dentro de las moléculas de polímero son particularmente adecuados para la producción de nanocompuestos de la presente invención ya que su uso tiende a dar lugar a mayores grados de exfoliación que los polímeros similares que no muestran una distribución súper aleatoria de los monómeros. Dichos polímeros súper aleatorios pueden catalizarse mediante catalizadores de metaloceno o similares que son bien conocidos en la técnica.

Particularmente ventajosas son las mezclas en las que las partículas finas, ultrafinas o de tamaño de nanopartículas tienen las siguientes características:

- 1) Tamaño de partícula medio entre 0,9 y 100 nm y una relación de aspecto de entre 10 y 2000.
- 2) Preferiblemente tiene un grosor de <2 nm y un diámetro entre 10 y 1000 nm.

Típicamente, las arcillas de varios tipos, como las siguientes, son preferidas como el por lo menos un agente compatible que puede tener las características anteriores. Los materiales de arcilla estratificados hinchables preferidos son filosilicatos del tipo 2:1 que tienen una capacidad de intercambio catiónico de 50 a 200 miliequivalentes por 100 gramos de mineral. Los materiales de arcilla estratificada hinchables más preferidos son minerales de arcilla de esmectita como la montmorillonita. Otros materiales no arcillosos que tienen la capacidad de intercambio y el tamaño iónico descritos anteriormente, como los calcógenos también pueden usarse como fuente de partículas de plaquetas para mezclas de polímeros para la producción de tubos.

Las arcillas tienden naturalmente a existir como 'tactoides' o 'galerías', que son una aglomeración de hasta, y a veces más de, 100 plaquetas de arcilla individuales. Para lograr el máximo beneficio de los nanocompuestos, y

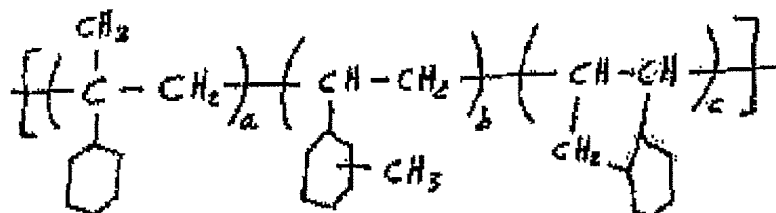
particularmente los nanocompuestos de arcilla, las nanopartículas individuales deben dispersarse de manera uniforme en toda la matriz polimérica. En el caso de las arcillas, el proceso de separación de las plaquetas de arcilla individuales se llama exfoliación. La exfoliación puede lograrse de varias maneras, pero el método más comúnmente usado es introducir un intercalante apropiado en las galerías de la arcilla y luego aplicar cizalla para separar las plaquetas individuales. El intercalante también debe tener preferiblemente un grupo funcional que pueda interactuar con el polímero y enlazar eficazmente las plaquetas al polímero. Como un intercalante puede usarse una resina epoxi como bisfenol A.

Hay una serie de intercalantes adecuados para la producción de nanocompuestos para la presente invención. Particularmente útiles para las mezclas de por lo menos un polímero de poliolefina, son intercalantes que comprenden un compuesto orgánico que tiene una porción no polar unida a una porción polar. La porción no polar puede ser, por ejemplo, un oligómero saturado de isopreno que tiende a ser compatible con polímeros no polares, especialmente copolímeros de tanto propileno como etileno. La porción polar tiende a tener una afinidad por las plaquetas de silicato del material arcilloso. En consecuencia, el compuesto orgánico mejora la compatibilidad de los materiales de arcilla intercalados que, cuando se mezclan por fusión con suficiente cizallamiento para exfoliar el material de arcilla intercalado, dan como resultado la exfoliación de la arcilla intercalada en el polímero.

Hay varias maneras en las que se pueden preparar nanocompuestos y que se describen en la bibliografía. A continuación se destacan algunos de los métodos que pueden ser particularmente adecuados para la producción de nanocompuestos adecuados para la producción de tubos. De particular interés para la producción de moldeados de la presente invención son los nanocompuestos en los que el polímero a granel es una poliolefina como el polietileno o polipropileno o un poliéster como el PET o el PEN, dichos polímeros siendo particularmente adecuados, por su costo y otras propiedades poliméricas, para la producción de moldeados de la presente invención. Como es bien conocido, la formación de nanocompuestos con poliolefinas presenta desafíos especiales debido a la naturaleza esencialmente no polar de dichos polímeros y las consiguientes dificultades para lograr grados significativos de exfoliación de la organoarcilla. Sin embargo, el desarrollo de nuevos intercalantes y métodos para lograr tales nanocompuestos ha dado como resultado mejoras en el rendimiento y la fabricación de nanocompuestos de poliolefina-arcilla. Estos desarrollos, junto con las tasas de cizallamiento excepcionalmente altas generadas durante el proceso del tubo moldeado por inyección, y que facilitan la exfoliación de arcillas no exfoliadas, pueden producir nanocompuestos de poliolefina que tienen una buena barrera y otras propiedades beneficiosas.

Una forma preferida de mejorar el grado de exfoliación de las organoarcillas en las poliolefinas es mediante la adición y combinación de una poliolefina modificada, como un polímero u oligómero de poliolefina modificado con anhídrido maleico, y una arcilla multicapa intercambiada con cationes orgánicos (como un amonio cuaternario). Este proceso da como resultado una mezcla maestra que luego se añade y se combina con una poliolefina adecuada. La organoarcilla producida de este modo tiene una polaridad suficiente para permitir una exfoliación significativa de la arcilla cuando se somete a la tensión de cizallamiento durante la composición con la poliolefina, y particularmente durante el proceso de fabricación de cizallamiento alto para producir moldeados de la presente invención.

Otro enfoque es incorporar un polímero cíclico hidrogenado, por ejemplo un polímero aromático C₉, que es compatible tanto con el polímero a granel de poliolefina de una mezcla y un material de silicato estratificado que intercambia cationes como arcilla y composición de la mezcla resultante a una temperatura apropiada. El uso de un polímero aromático hidrogenado C₉ como un ejemplo, el material de silicato estratificado de intercambio catiónico se añade en cantidades aproximadamente iguales. Preferiblemente, el material de silicato de intercambio catiónico se lava en agua para eliminar las impurezas, y puede tratarse ventajosamente posteriormente con un catión cuaternario adecuado como un catión de amonio cuaternario. Un ejemplo de un polímero aromático C₉ hidrogenado adecuado es un polímero con la fórmula siguiente:



Los polímeros que se ajustan a la fórmula anterior están disponibles de Arakawa Chemical Industries con el nombre comercial ARKON. Otros polímeros cíclicos que contienen enlaces insaturados, ya sea dentro del grupo cíclico o en la propia cadena polimérica, serán adecuados para la producción de nanocompuestos de organoarcilla de poliolefina y pueden determinarse por experimentación. Una ventaja de los polímero/organoarcillas fabricadas usando grupos cíclicos es que, debido a que preferiblemente tienen grupos cíclicos dentro de ellos, pueden ser particularmente adecuados como depuradores de oxígeno, particularmente cuando se combinan con catalizadores capaces de catalizar la oxidación de los grupos funcionales cíclicos y/o insaturados. Se sabe que muchos grupos

cíclicos que contienen depuradores de oxígeno producen menos subproductos que los depuradores de oxígeno lineales y que pueden migrar y contaminar de este modo los productos envasados en recipientes que incorporan dichos depuradores de oxígeno. En tales casos, el polímero/organoarcilla realizará las funciones duales de un nanocompuesto y depurador de oxígeno (ver Mezclas de la presente invención).

Otro método para preparar organoarcillas capaces de incorporarse a las poliolefinas es funcionalizar primero la nanocarga con un aminosilano. Posteriormente, una poliolefina carboxilada o maleada se injerta en la carga a través de una reacción de amina-carboxilo. La carga modificada resultante se dispersa en una poliolefina semicristalina (por ejemplo, polietileno o polipropileno). La cocristalización entre la poliolefina carboxilada o maleada y la poliolefina semicristalina puede mejorar la interacción entre la carga y la poliolefina semicristalina.

Otro método más para preparar un nanocompuesto compatible con poliolefina es preparar una arcilla organofílica que sea dispersable en solventes orgánicos no polares. La arcilla organofílica puede tratarse luego con un alquil aluminóxano y posteriormente un catalizador, incluyendo catalizadores Ziegler-Natta y de metaloceno, para formar un complejo que promueva la polimerización de olefinas o estirénica y la dispersión de plaquetas. El nanocompuesto puede prepararse directamente por polimerización in situ de la olefina o el estireno en las partículas del nanocarga sin cizallamiento, sin un paso de intercambio iónico, y sin la necesidad de incorporar sustituyentes polares en la poliolefina o el poliestireno.

Otro nanocompuesto adecuado para moldeados de la presente invención consiste de un polímero a granel no polar como polietileno o polipropileno, un material de silicato multicapa de intercambio catiónico intercalado como montmorillonita o arcilla de sepiolita tratadas con ácido o amonio cuaternario, disperso en el polímero a granel y un catión orgánico, como polietileno o polipropileno, terminado por un grupo amina, el catión orgánico teniendo una cadena de polímero colgante, el polímero de la cadena de polímero colgante siendo miscible con el polímero a granel. El material nanocompuesto se elabora mezclando el polímero fundido a granel con el material de silicato multicapa de intercambio catiónico y el catión orgánico.

Es bien sabido que diferentes intercalantes dan como resultado diferentes grados de exfoliación; por ejemplo, el intercalante de arcilla de octadecil amina onio produce películas de barrera de nanocompuestos a base de nylon significativamente mejores en comparación con el mismo nanocompuesto de polímero en el que el intercalante de arcilla es un ión de n-alquil dimetil bencil amina onio

Otra nanopartícula beneficiosa e interesante adecuada adicional para su uso en un nanocompuesto consiste de un intercalado químico/de arcilla orgánico que ha sido intercambiado por iones y al que se le ha hecho reaccionar y se ha intercalado con uno o más compuestos de amonio cuaternario y un material aniónico (como laurilsulfato de sodio) que se mezcla además en una resina de polímero para elaborar una composición de nanocompuestos. Este material puede mezclarse en una amplia variedad de polímeros. Este tipo de sistema se dispersa bien en varios tipos diferentes de polímeros, y tiene una utilidad particular en polímeros no polares como PE y PP.

Otro tipo de intercalado consiste de un monómero orgánico funcional que tiene por lo menos una funcionalidad hidroxilo y/o un anillo aromático. El monómero intercalante debe incluir preferiblemente un anillo aromático y/o tener una funcionalidad hidroxilo o polihidroxilo para estar suficientemente unido a las plaquetas de arcilla. Dicha unión, a través de un catión metálico de la arcilla que comparte electrones con átomos electronegativos de una o dos estructuras de anillo de hidroxilo o aromático, a una superficie interna de las plaquetas de filosilicato proporciona adherencia entre las moléculas de monómero intercalante y las superficies internas de plaquetas del material estratificado, y la arcilla se exfolia posteriormente procesando con un polímero, preferiblemente un polímero de poliolefina, y si es apropiado, un compatibilizador como una poliolefina modificada con anhídrido maleico del mismo tipo que el polímero a granel.

Otra composición de nanocompuestos más se prepara por co-intercalación de iones de onio y una resina epoxi curable con anhídrido. La unión de intercambio iónico entre los iones de onio y la superficie de las plaquetas, a través del intercambio iónico con cationes inorgánicos entre galerías, elimina la presencia de moléculas de agua asociadas con los cationes inorgánicos. Por lo tanto, el intercambio iónico de onio permite la conversión de la superficie de arcilla interior hidrófila en hidrófoba y, por lo tanto, las moléculas de polímero epoxídico hidrófobas se pueden intercalar en las galerías de arcilla para aumentar el espacio d de las capas adyacentes. El epoxi, si es apropiado, puede hacerse reaccionar con un agente de curado epoxi adecuado añadido al polímero a granel, que a su vez ayudará con la exfoliación cuando se compone adecuadamente y puede mejorar adicionalmente las propiedades de barrera del nanocompuesto así formado así como mejorar la adhesión de CVD y barnices/lacas convencionales al tubo.

Otra combinación interesante de intercalantes sinérgica consiste de un intercalante de alquilo de cadena larga y/o un intercalante que contiene un anillo aromático, teniendo ambos una funcionalidad electrostática en un extremo con complejo de material estratificado de la molécula que es suficiente para proporcionar un complejo electrostático del intercalante a los cationes entre capas en la superficie de las plaquetas del material estratificado, y

una funcionalidad compatible con polímeros de matriz que se extiende desde la molécula intercalante o en un extremo libre de la misma del intercalante. Los intercalantes adecuados que contienen anillos aromáticos y de cadena larga incluyen un extremo polar (electrostático) que tiene por lo menos una fracción seleccionada del grupo que consiste de una funcionalidad hidroxilo; una funcionalidad carbonilo; una funcionalidad de ácido carboxílico o sal de ácido carboxílico; una funcionalidad amina; una funcionalidad amida; una funcionalidad de éter; una funcionalidad de éster; una funcionalidad de lactama; una funcionalidad de lactona; una funcionalidad de anhídrido; una funcionalidad de nitrilo; una funcionalidad de haluro de n-alquilo; una funcionalidad de piridina; una funcionalidad de pirrolidona; un enlace carbono a carbono insaturado (es decir, un alqueno o alquino) y mezclas de los mismos para sorber o intercalar el intercalante o mezclas de intercalantes entre plaquetas adyacentes de un material inorgánico estratificado, por ejemplo, un filosilicato.

Otra combinación de intercalantes sinérgica interesante consiste de un ion de onio alcoxilado y EVOH. El uso de esta combinación de intercalantes, y específicamente el uso de un polímero u otro grupo químico con buenas propiedades de barrera que es compatible con el polímero a granel, da como resultado frecuentemente reducciones significativas en el OTR de dichos nanocompuestos con respecto a los nanocompuestos que no tienen tan buena compatibilidad con el polímero a granel. El uso de intercalantes que tienen buenas propiedades de barrera (por ejemplo, EVOH) da como resultado a menudo nanocompuestos con propiedades de barrera mejoradas con respecto a los nanocompuestos hechos con intercalantes que no tienen propiedades de barrera mejoradas. En el caso de EVOH, la compatibilidad de la órgano-nanopartícula con, por ejemplo, un polímero a granel de PE puede mejorarse mediante el uso de EVOH con niveles más altos de copolímero de etileno; si el nivel de copolímero de etileno en el intercalante de EVOH es lo suficientemente alto, puede reducirse o incluso eliminarse la necesidad de un agente de compatibilización para formar el nanocompuesto.

La cantidad de material de arcilla modificado combinado con los polímeros en una mezcla debe estar en una cantidad que sea suficiente para proporcionar los ESCR, las propiedades de barrera y/o mecánicas deseadas. La cantidad de material de arcilla modificado en los nanocompuestos es generalmente de aproximadamente el 0,1% a aproximadamente el 25% en peso de la composición. Un intervalo preferido de material de arcilla modificado para la producción de tubos comprende de aproximadamente el 0,5% a aproximadamente el 10% de la composición.

Aunque ciertos minerales arcillosos se han ejemplificado anteriormente, se entiende que cualquier mineral arcilloso (tanto natural como sintetizado) con una gran área de contacto con el polímero a usar en dicho nanocompuesto puede ser útil en la producción de tubos. De manera similar, se entiende que muchas partículas finas, ultrafinas o de tamaño nanométrico capaces de formar un nanocompuesto pueden ser útiles en la presente invención, particularmente su actúa como un agente nucleante para uno o más de los polímeros en la mezcla de polímeros.

Para maximizar el grado de exfoliación de cualquier galería intercalada pero no exfoliada de arcilla/organoarcilla, es ventajoso que el compuesto se someta a tasas de cizallamiento muy altas durante el proceso de elaboración.

Como se ha mencionado, de acuerdo con este aspecto de la invención, se proporciona el uso de nanopartículas para mejorar los ESCR y/o la resistencia al desgarro de un polímero o una mezcla de polímeros, tales mezclas son particularmente adecuadas para la producción de artículos de paredes delgadas flexibles moldeados por inyección, como tubos.

Preferiblemente, la mezcla de polímeros del tercer aspecto de la presente invención tiene un MFI >10, preferiblemente >20, más preferiblemente >30 y lo más preferible >50. Los polímeros que contienen partículas nanométricas de agentes compatibles son referidos generalmente como nanocompuestos, aunque el término se aplica más específicamente a los nanocompuestos de polímero/arcilla. Sin desear estar limitados por la teoría, creemos que el aumento significativo en el área superficial de un peso dado de agente compatible cuando el agente compatible está en forma de nanopartículas con respecto al mismo peso del mismo agente compatible en forma de tamaño de partículas 'no fino' o mayor provoca una mejora significativa en el ESCR, las propiedades barrera y otras físicas de la mezcla de polímeros de la presente invención cuando tales nanopartículas se incorporan a la mezcla.

Preferiblemente, pero no esencialmente, para obtener resultados óptimos en términos de mejoras de barrera de los nanocompuestos de la presente invención, el nanocompuesto se somete a un alto cizallamiento durante el proceso de formación como, por ejemplo, moldeado por inyección a altas velocidades de inyección. Midiendo la velocidad de inyección en términos de milímetros de flujo de polímero por el camino más largo desde el punto de inyección hasta el punto del moldeado más alejado de dichas puertas por 0,1 segundos de tiempo de llenado, la velocidad de inyección es preferiblemente de >35 mm/0,1 segundos, más preferiblemente >45 mm/0,1 seg, aún más preferiblemente >55 mm/0,1 seg, incluso más preferiblemente >65 mm/0,1 seg, aún más preferiblemente >75 mm/0,1 seg, aún más preferiblemente >95 mm/0,1 seg, aún más preferiblemente >115 mm/0,1 segundos y lo más preferible >129 mm/0,1 segundos.

En las mezclas en las que el agente compatible del tamaño de nanopartículas de la presente invención es

un polímero, el tamaño medio de partícula del agente compatible cuando se dispersa dentro de una mezcla es de <1000nm (1 μ m), preferiblemente <700 nm, más preferiblemente <500 nm, aún más preferiblemente <300 nm, incluso más preferiblemente <200 nm, aún más preferiblemente <100 nm, aún más preferiblemente <75 nm y lo más preferible <60 nm y >1 nm. A menos que se indique lo contrario, "tamaño de partícula" significa el tamaño de partícula medio.

Las mezclas de la presente invención que contienen el agente compatible de tamaño de nanopartícula que no es un polímero o arcilla, y es preferiblemente un óxido metálico como TiO₂, óxido de zinc, etc., o compuesto metálico similar o metal tendrá un tamaño medio de partícula de <200 nm, preferiblemente <100 nm y lo más preferible entre 4 y 60 nm.

Las mezclas de la presente invención que contienen agentes compatibles finos, ultrafinos o de tamaño de nanopartículas que no son un polímero o arcilla u óxido metálico como se ha definido anteriormente incluyen sales metálicas como sulfato de bario ultrafino que puede tener un tamaño de partícula de 10 nm. La presente invención también puede usar como agentes compatibles partículas de otros óxidos metálicos inorgánicos como los de zinc, estaño eléctricamente conductor, por ejemplo, antimonio que contiene óxido de estaño, hierro, circonio, aluminio, cromo, itrio, europio, mezclas de los mismos, entre otros. Los polvos tienen un tamaño de cristalita primaria de aproximadamente 1 a 100 nm, habitualmente de aproximadamente 4 a aproximadamente 60 nm. Estas cristalitas pueden formar aglomerados con un tamaño medio de hasta aproximadamente 300 nm.

También se encuentra dentro del alcance de la presente invención mezclas en las que el agente compatible del tamaño de nanopartículas que no es un polímero y que tiene las siguientes características:

- 3) Tamaño de partícula medio entre 0,9 y 100 nm y una relación de aspecto de entre 100 y 2000.
- 4) Preferiblemente, el grosor de las nanopartículas está entre 0,9 y 100 nm y 1500 nm (1,5 μ m de anchura)
- 5) Preferentemente tiene un grosor de <2 nm y un diámetro entre 10 y 1000 nm.

Típicamente, las arcillas de varios tipos como las que se detallan a continuación son agentes compatibles preferidos que pueden tener las características anteriores.

Para los propósitos de esta invención en los que la arcilla y sustancias similares son los agentes compatibles, las mediciones se refieren solo a la partícula de plaquetas y no a ningún adyuvante de dispersión o compuesto de pretratamiento que puedan usarse. Las partículas de plaquetas adecuadas se derivan de materiales de arcilla que son polvos de flujo libre que tienen una capacidad de intercambio catiónico entre aproximadamente 0,3 y aproximadamente 3 meq/g y preferiblemente entre aproximadamente 0,8 y aproximadamente 1,5 meq/g. Los ejemplos de materiales de arcilla adecuados incluyen filosilicatos estratificados de tipo mica incluyendo arcillas, arcillas de esmectita, montmorillonita de sodio, hectorita de sodio, bentonitas, nontronita, beidellita, volkonskoita, saponita, sauconita, magadiita, vermiculita, mica, kenyaita, hectoritas de sodio sintéticas y similares. Las arcillas de esta naturaleza están disponibles de varias compañías, incluyendo Southern Clay Products y Nanocor, Inc.

Otros materiales no arcillosos que tienen la capacidad de intercambio iónico y el tamaño descritos anteriormente como los calcógenos también pueden usarse como fuente de partículas de plaquetas en la presente invención. Estos materiales son conocidos en la técnica y no necesitan describirse con detalle en la presente.

Las nanopartículas, preferiblemente aquellas con relaciones de aspecto muy altas y particularmente, pero no exclusivamente, las que consisten de minerales de arcilla modificados, pueden usarse ventajosamente como agentes compatibles para la fabricación de artículos de paredes delgadas flexibles moldeados por inyección y otros artículos producidos mediante una variedad de procesos como extrusión, rotomoldeo, etc. Cuando las partículas de tamaño nanométrico son de arcilla, habitualmente tienen una anchura de varias micras, mientras que el grosor está en los nanómetros, de ahí la designación de partículas de "tamaño nanométrico". Las partículas de arcilla son aproximadamente del 0,1 al 25% en peso de la mezcla de polímeros, preferiblemente del 0,1 al 10,0 por ciento en peso de la mezcla de polímeros. Cada una de las partículas de arcilla tiene un grosor de entre 0,9 y 100 nanómetros y una relación de aspecto de entre 100 y 2000, y el polímero puede modificarse ligeramente mediante agentes para facilitar para la integración de las partículas de arcilla.

Además de mejorar las propiedades de barrera de los recipientes y otros artículos, las nanopartículas de la presente invención también pueden mejorar la estabilidad térmica y las propiedades mecánicas de los artículos de paredes delgadas flexibles, como los recipientes y otros productos producidos con ellos. Una mayor estabilidad térmica para un recipiente es importante para permitir aplicaciones de "llenado en caliente". Las aplicaciones de "llenado en caliente" permiten usos asépticos de recipientes en la industria de procesamiento de alimentos y también extienden la vida útil de varios productos alimenticios. Incluso pequeños porcentajes en peso de las nanopartículas con respecto al material polimérico proporcionan aumentos sustanciales en los ESCR, la impermeabilidad y otras propiedades físicas de los artículos de paredes delgadas flexibles.

La mezcla de nanopartículas/polímeros de la presente invención puede fabricarse a través de varios

métodos, incluidos los descritos en la presente.

5 Cuando el polímero principal que se usará para formar el nanocompuesto es una poliolefina, se ha descubierto que, si todo lo demás es igual, cuanto mayor sea el grado de ramificación de cadena corta en el polímero (medido por SCBI), mayor será la extensión de exfoliación de la organoarcilla y, por lo tanto, mejores son las propiedades generales del nanocompuesto. De manera similar, en el caso de la olefina α -olefina y otros copolímeros, cuanto mayor es el porcentaje de α -olefina u otro copolímero en el polímero, mayor es el grado de exfoliación del nanocompuesto. Además, los polímeros que muestran una distribución súper aleatoria de los monómeros dentro de las moléculas de polímero son particularmente adecuados para la producción de nanocompuestos de la presente invención, ya que su uso tiende a dar mayores grados de exfoliación que los polímeros similares que no muestran una distribución súper aleatoria de los monómeros. Tales polímeros super aleatorios pueden catalizarse mediante catalizadores de metaloceno o similares que son bien conocidos en la técnica.

15 Los polímeros adecuados para su uso en los nanocompuestos de la presente invención se ejemplifican, pero no están limitados a, polímeros como se describe anteriormente para el componente polimérico, incluyendo polímeros como poliolefinas, incluyendo plastómeros, copolímeros de α -olefina de polietileno de metaloceno sustancialmente lineales, polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), polipropileno (PP) isotáctico, sindiotáctico y atáctico como polipropileno con varios grados de isotacticidad como se describe en, entre otros, la WO 01/27169 (P&G), la WO/99/52955 (Rieger), la WO 99/52950 (Rieger) y la WO/99/29749 (ExxonMobil), copolímeros α -olefina de etileno, propileno o buteno, preferiblemente copolímeros α -olefina de etileno, propileno o buteno preparados usando catalizadores de metaloceno o similares capaces de producir una distribución súper aleatoria del copolímero α -olefina dentro y entre las cadenas moleculares, poliamidas como poli(m-xilenadipamida) (MXD6), poli(hexametilenbacamida), poli(hexametilenadipamida) y poli(-caprolactama), poliésteres como poli(tereftalato de etileno) y poliacrilonitrilos. Otros polímeros adecuados para su uso en los nanocompuestos de la invención incluyen copolímeros de alcohol vinílico y etileno, copolímeros de etileno y acetato de vinilo, poliésteres injertados con anhídrido maleico, PVdC, policetona alifática y LCP (polímeros cristalinos líquidos). Una policetona es ejemplificada por Carillon.RTM. que es producida por Shell. Un polímero cristalino líquido se ejemplifica por Vectra.RTM. que es producido por Ticona. Otros polímeros que pueden usarse incluyen adhesivos de epoxi y de poliuretano.

35 Aunque anteriormente se han ejemplificado ciertos minerales de arcilla, se entiende que cualquier mineral de arcilla (tanto natural como sintetizado) con una gran área de contacto con el polímero a usar en dicho nanocompuesto es útil en la presente invención.

A menos que se establezca y defina específicamente o se limite de otro modo, los siguientes términos, como se usan en la presente, tienen los siguientes significados.

40 "Relación de aspecto" significará la relación entre la anchura de un objeto en particular y su grosor.

"Exfoliar" o "exfoliado" significará plaquetas individuales de una arcilla modificada de modo que las plaquetas adyacentes de la arcilla modificada puedan dispersarse individualmente a través de un material portador, como agua, un polímero, un alcohol o glicol, o cualquier otro solvente orgánico.

45 "Exfoliación" significará un proceso para formar un exfoliante a partir de una arcilla modificada.

"Intercalante" significará una molécula orgánica como un ion de amonio que se absorbe entre las plaquetas del material estratificado y los complejos con los cationes Na^+ en las superficies de las plaquetas para formar un intercalado.

50 "Intercalar" o "intercalado" significará un material estratificado que incluye moléculas orgánicas dispuestas entre las plaquetas adyacentes del material estratificado para aumentar el espacio entre capas entre las plaquetas adyacentes a por lo menos aproximadamente 0,5 nm, preferiblemente por lo menos aproximadamente 1 nm.

"Intercalación" significará un proceso para formar un intercalado.

60 "Material estratificado" significará un material inorgánico, como un mineral de arcilla de esmectita, que está en forma de una pluralidad de capas adyacentes, unidas y tiene un grosor, para cada capa, de aproximadamente 0,3 a 5 nm, preferiblemente aproximadamente 1 nm.

"Monómero de matriz" significará un monómero con el que se mezcla o dispersa el intercalado o exfoliado.

65 "Polímero de matriz" significará un polímero termoplástico o termoendurecible en el que se mezcla o dispersa

el intercalado y/o el exfoliado para formar un nanocompuesto.

"Arcilla modificada" significará material estratificado que se ha sometido a intercalación.

5 "Nanocompuesto" significará una mezcla que incluye un monómero, polímero, oligómero o copolímero que tiene dispersado en el mismo una pluralidad de plaquetas individuales obtenidas de una arcilla modificada exfoliada.

10 "Plaquetas" significará capas individuales del material estratificado.

La esmectita es un silicato de capa de tipo 2:1 con un entramado expansible que lleva una carga de capa negativa en exceso. La relación 2:1 se refiere a una estructura estratificada que consiste de una lámina de óxido de metal octaédrica intercalada entre dos láminas de óxido de silicio tetraédricas.

15 Los enlaces dobles carbono-carbono son particularmente susceptibles a la reacción con especies intermedias. Tales enlaces carbono-carbono se encuentran a menudo en alimentos y bebidas, productos farmacéuticos, colorantes, fotoquímicos, adhesivos y precursores de polímeros. Prácticamente cualquier producto que tenga componentes orgánicos complejos contendrá dichos enlaces dobles carbono-carbono u otros componentes reactivos al oxígeno, y por lo tanto puede sufrir reacciones oxidativas. Por tanto, si los productos de oxidación afectan negativamente al rendimiento, el olor o el sabor del producto, entonces eliminar el oxígeno que está presente (ya sea disuelto o atrapado con el producto), evitar el ingreso de oxígeno o inhibir las reacciones del oxígeno beneficiará al producto.

25 En un desarrollo adicional, hemos descubierto que la incorporación de depuradores de oxígeno en nanocompuestos mejora significativamente las propiedades de barrera de oxígeno de los nanocompuestos para una amplia variedad de aplicaciones, incluyendo películas y otros artículos hechos por extrusión o fundición, estiramiento por inyección, soplado por inyección, termoformado y otros procesos de fabricación de plástico bien conocidos por los expertos en la técnica. El desarrollo de composiciones de depuración de nanocompuestos/oxígeno de la presente invención es particularmente, pero no exclusivamente, adecuado para el moldeo por inyección de artículos de paredes delgadas flexibles donde se requiere oxígeno y otras propiedades de barrera mejoradas. Todos los nanocompuestos, independientemente del tipo de polímero, son adecuados para su uso con esta invención. Por ejemplo, poliamidas como los varios polímeros de nylon, poliésteres como PET y PEN, los policarbonatos y las poliolefinas son particularmente adecuados para su uso con la presente invención. Las poliolefinas de varios tipos en particular, en virtud de su coste relativamente bajo y su fácil procesabilidad, se usan ventajosamente en la presente invención, y las muy buenas propiedades de barrera y depuración de oxígeno de la invención con respecto a las poliolefinas "estándar", los nanocompuestos de poliolefina y las poliolefinas que contienen depuradores de oxígeno cuando se usan solos permiten el uso de poliolefinas para aplicaciones que requieren barrera, particularmente para oxígeno, para las cuales las poliolefinas y composiciones mencionadas anteriormente no son adecuadas.

40 Aunque el siguiente análisis usa principalmente composiciones de nanocompuestos de poliolefina/depuradores de oxígeno para ilustrar la presente invención, se entenderá que los mismos principios se aplican a otros tipos de polímeros que pueden combinarse para producir composiciones de nanocompuestos/depuradores de oxígeno, y que por lo tanto se incluyen en la presente invención. Por lo tanto, el término "poliolefina" puede sustituirse por, por ejemplo, poliéster, poliamida, etc. Por lo tanto, teniendo en cuenta lo mencionado anteriormente, la presente invención incluye:

- Composiciones de poliolefina/nanocompuesto/depuración de oxígeno
- Composiciones de poliolefina/nanocompuesto/depuración de oxígeno usadas para aplicaciones de moldeo por inyección.
- 50 • Composiciones de poliolefina/nanocompuesto/depuración de oxígeno usadas para el moldeo por inyección de artículos de paredes delgadas flexibles como se define en la presente
- Más particularmente, composiciones de poliolefina/nanocompuesto/depuración de oxígeno que tienen un MFI >10, preferiblemente >20, más preferiblemente >30 y lo más preferible >50
- 55 • Sin embargo, más particularmente, composiciones de eliminación de poliolefina/nanocompuesto/oxígeno que tienen componentes poliméricos con MFI > 10, preferiblemente > 20, más preferiblemente > 30 y lo más preferiblemente > 50.
- Aún más particularmente mezclas poliolefinas/nanocompuestos/depuración de oxígeno que tienen componentes poliméricos con un MFI >10, preferiblemente >20, más preferiblemente >30 y lo más preferible >50 y que incorporan agentes y/o polímeros compatibles para mejorar el rendimiento de ESCR y barrera.
- 60 • Preferiblemente, cuando se usa la presente invención para la fabricación de artículos de paredes delgadas flexibles, cuando se mide la velocidad de inyección en términos de milímetros de flujo de polímero por el camino más largo desde el punto de inyección hasta el punto del moldeo más alejado de dichas puertas por 0,1 segundos de tiempo de llenado, la velocidad de inyección es preferiblemente de >35 mm/0,1 seg, más preferiblemente >45 mm/0,1 seg, aún más preferiblemente >55 mm/0,1 seg, aún más preferiblemente

>65 mm/0,1 seg, aún más preferiblemente >75 mm/0,1 seg, aún más preferiblemente >95 mm/0,1 seg, aún más preferiblemente >115 mm/0,1 seg y lo más preferible >129 mm/0,1 seg.

5 Tales composiciones son particularmente adecuadas para el moldeo por inyección de artículos de paredes delgadas flexibles, y las composiciones de nanocompuestos/depuración de oxígeno muestran beneficios sinérgicos con respecto a las propiedades de barrera (medidas como OTR) en relación con las mismas composiciones esenciales pero en las que los componentes de nanocompuestos y depuración de oxígeno se presentan como componentes separados. Las composiciones pueden prepararse mediante una variedad de medios, como mezclando la mezcla de los componentes en condiciones de mezclado de alto cizallamiento u otros medios capaces de producir una mezcla en profundidad, como en una extrusora de doble tornillo. La mezcla de nanocompuesto/depurador de oxígeno también puede producirse preparando primero un nanocompuesto y luego como un paso separado combinar el depurador de oxígeno en el nanocompuesto. Alternativamente, la mezcla de polímero/depurador de oxígeno puede prepararse y la organoarcilla, o la mezcla maestra de la misma, combinarse posteriormente en la mezcla de polímero/depurador de oxígeno. Otros medios para lograr una mezcla bien mezclada serán evidentes para los expertos en la técnica.

20 En otra variación de la presente invención, seleccionando los intercalantes apropiados para la preparación del componente de organoarcilla del nanocompuesto que se usará en la mezcla de nanocompuesto/depurador de oxígeno de la presente invención, es posible usar como intercalante una molécula que también puede actuar como un depurador de oxígeno. Esto puede lograrse, por ejemplo, seleccionando como intercalante una molécula orgánica que tenga propiedades de depuración de oxígeno o injertando, polimerizando o incorporando de otra manera un grupo(s) funcional de depuración de oxígeno en un intercalante "estándar" (es decir, sin depuración de oxígeno)

25 La US 6423776 describe los efectos de incorporar un depurador de oxígeno en una película de poliamida/nanocompuesto. Sin embargo, no describe ningún beneficio para el uso de composiciones de poliolefina/nanocompuesto/depuración de oxígeno, ni el uso de una combinación de nanocompuesto/depurador de oxígeno en composiciones de MFI relativamente alto que son adecuadas para el moldeo por inyección, y particularmente para el moldeo por inyección de artículos de paredes delgadas flexibles.

30 Para los propósitos de esta invención, el término poliolefina significa un polímero cuya composición molecular consiste de más del 50% de una olefina como etileno, propileno, buteno. En otras palabras, más del 50% del número de moléculas de monómero que se polimerizan para hacer el polímero son olefinas. Preferiblemente, la poliolefina es un plastómero de bajo peso molecular, polietileno sustancialmente lineal, polietileno ramificado de metaloceno de cadena larga o copolímero de los polímeros de etileno mencionados anteriormente, polímeros isotácticos o sindiotácticos lineales o ramificados, particularmente homopolímeros de polipropileno y polibuteno o copolímeros aleatorios, incluyendo homopolímeros de polipropileno o polibuteno isotácticos o sindiotácticos lineales o ramificados o copolímeros aleatorios que tienen una estructura en la cual su tacticidad varía dentro del intervalo de entre 25 y 60% de la concentración de pentad [mmmm]. También son adecuados para su uso en la presente invención los polímeros isotácticos lineales o ramificados que tienen una secuencia arbitraria o bastante regular de bloques isotácticos y atácticos dentro de las moléculas de polímero.

40 Cuando el polímero principal que se usará para formar el nanocompuesto es una poliolefina, se ha descubierto que, si todo lo demás es igual, cuanto mayor sea el grado de ramificación de cadena corta en el polímero (medido por SCBI), mayor será la extensión de exfoliación de la organoarcilla y, por lo tanto, mejores serán las propiedades generales del nanocompuesto. De manera similar, en el caso de la olefina α -olefina y otros copolímeros, cuanto mayor sea el porcentaje de α -olefina u otro copolímero en el polímero, mayor será el grado de exfoliación del nanocompuesto. Además, los polímeros que muestran una distribución súper aleatoria de los monómeros dentro de las moléculas de polímero son particularmente adecuados para la producción de nanocompuestos de la presente invención, ya que su uso tiende a dar mayores grados de exfoliación que los polímeros similares que no muestran una distribución súper aleatoria de los monómeros. Tales polímeros super aleatorios pueden catalizarse mediante catalizadores de metaloceno o similares que son bien conocidos en la técnica.

55 Existen muchos sistemas de depuración de oxígeno que son adecuados para su uso en las composiciones de nanocompuestos/depuración de oxígeno de la presente invención. Algunos de estos se describen a continuación, pero otros sistemas no descritos también pueden ser adecuados. La idoneidad de un sistema particular puede determinarse mediante experimentación, al igual que el tipo óptimo de nanocompuesto que se usará junto con un depurador de oxígeno particular en la invención. Con anterioridad se han descrito varios tipos de nanocompuestos y varios métodos para su preparación, pero se entenderá que los tipos y métodos descritos no son limitativos.

60 La US 5.492.742 (Zenner) describe envases y recipientes de depuración de oxígeno que comprenden una composición de un portador, como un polímero, que es permeable tanto al oxígeno como al agua o al vapor de agua y un compuesto de depuración de oxígeno de un compuesto orgánico o sal del mismo dispersado de manera relativamente uniforme a lo largo del polímero en una cantidad eficaz para actuar como un depurador de oxígeno. El compuesto depurador de oxígeno es un quelato de ácido salicílico o complejo de un metal de transición o una sal de

los mismos. La composición de depuración de oxígeno se activa para la depuración de oxígeno por contacto con agua o vapor de agua que penetra en o a través del portador. Puede añadirse un agente reductor de un compuesto de ascorbato para mejorar el rendimiento del quelato o complejo de ácido salicílico. El compuesto de depuración de oxígeno puede añadirse a la composición en estado seco, y está inactivo hasta que se activa para la depuración de oxígeno por contacto con agua o vapor de agua.

Hay una necesidad de un material o producto que pueda reducir rápidamente los niveles de oxígeno dentro de un envase de productos que están mojados o húmedos (o que son capaces de generar humedad dentro de su envase) sin cambiar negativamente el sabor, el aroma o la funcionalidad de dichos alimentos, bebidas y productos farmacéuticos envasados. Las personas expertas en la técnica han considerado la adición de varios agentes en el envase de dichos productos en un intento por satisfacer esta necesidad.

La solicitud de patente japonesa 61-238.836 divulga una película de envasado elaborada a partir de un termoplástico como polietileno de baja densidad ("PE"), que incluye ácido ascórbico solo o en combinación con un ácido policarboxílico alifático. Se divulga que esta película tiene buenas propiedades de barrera contra gases.

La solicitud de patente japonesa 54-022.281 divulga una bandeja de fruta hecha de una base de espuma termoplástica que tiene una capa delgada de ácido ascórbico o ácido eritórbico (o una de sus sales de metal alcalino) en la cara de las hendiduras en la bandeja sobre la que se colocará la fruta.

Los complejos de ácido salicílico y sus reactividades hacia el oxígeno son generalmente conocidos y se describen en Zanello et al., *Inorganica Chim. Acta* 1983, vol. 74, págs. 89-95 y Cini et al., *Inorganica Chim. Acta* 1984, vol. 88, págs. 105-113.

En una realización de la invención, la composición de depuración de oxígeno comprende un portador como un polímero, preferiblemente un polímero termoplástico, que es permeable al oxígeno y al agua o vapor de agua; y un complejo o quelato de metal de transición de un ácido salicílico o una sal de salicilato, esté o no sustituido, dispersado de manera relativamente uniforme a través del portador y añadido en una cantidad suficiente para actuar como un depurador de oxígeno eficaz.

El metal de transición del quelato es preferiblemente hierro, cobre, cobalto o níquel; lo más preferible es o hierro o cobre. El metal de transición usado para elaborar el quelato o complejo puede suministrarse como una sal simple, como cloruro de hierro o cobre, sulfato de hierro o cobre, gluconato de hierro, sulfato de níquel o cloruro de cobalto, pero está presente como parte del quelato o complejo.

También es posible, y en algunos casos preferido, incluir un agente reductor, como un compuesto de ascorbato, en el polímero en una cantidad suficiente para mejorar, conservar o aumentar las propiedades de depuración de oxígeno del quelato o complejo de metal de transición. El ácido ascórbico, en su forma D- o L-, o un derivado, análogo o sal del mismo, puede usarse como agente reductor preferido, ya que también tiene propiedades de depuración de oxígeno.

El material de depuración de oxígeno se dispersa uniformemente en todo el portador mediante una técnica de mezcla directa. Ventajosamente, el material de depuración de oxígeno se mezcla en el portador en estado seco. Las capacidades de depuración de oxígeno de estas composiciones se activan más tarde por contacto con agua o vapor de agua que penetra en o a través del portador.

La US 5.641.825 (Bacsikai) describe una composición de materia que tiene capacidades de depuración de oxígeno. La composición comprende una mezcla de un primer componente polimérico que comprende una poliolefina, habiéndose injertado el primer componente polimérico con un anhídrido carboxílico insaturado o un ácido carboxílico insaturado, o combinaciones de los mismos, o con un epóxido; un segundo componente polimérico que tiene grupos OH, SH o NH² donde R² es H, alquilo C₁-C₃, alquilo C₁-C₃ sustituido; y una sal metálica capaz de catalizar la reacción entre el oxígeno y el segundo componente polimérico, estando presente la poliolefina en una cantidad suficiente para que la mezcla no se separe por fases. En la composición preferida, el anhídrido maleico es el material injertado, el segundo componente polimérico es nylon MXD6 y el metal es cobalto. También se expone un método para proporcionar una mezcla homogénea de una poliolefina con un segundo componente polimérico que tiene grupos OH, SH o NHR². Se proporcionan artículos como recipientes para alimentos y bebidas que utilizan tales composiciones y/o tal método.

La US 5.952.066 está dirigida al uso novedoso de una policetona alifática como un depurador de oxígeno en una estructura para el envasado de productos sensibles al oxígeno. A diferencia de la técnica anterior que modificaría la policetona alifática para hacerla menos reactiva y menos permeable al oxígeno, esta invención utiliza la alta reactividad al oxígeno del polímero para capturar eficazmente cualquier oxígeno que pueda introducirse en el producto y mejorar de este modo la vida útil. Como beneficio adicional, se esperaría que el dióxido de carbono (CO₂) que se acumula en la pared lateral del envase (como producto de degradación) reduzca la migración de CO₂ del producto alimenticio.

5 En otra realización, se proporciona un envase transparente monocapa en el que se mezcla o copolimeriza una policetona alifática con otros polímeros. Por ejemplo, una mezcla que comprende del 0,1 al 10% en peso total de un depurador de terpolímero de policetona, y el PET restante, se usa para formar una preforma moldeada por inyección y una botella de bebida transparente de preforma expandida. A niveles relativamente bajos, el polímero de policetona permanece amorfo y el recipiente es sustancialmente transparente (al contrario que con la policetona de barrera altamente cristalina y opaca propuesta en la técnica). En esta realización, el terpolímero puede depurar el oxígeno del recipiente en base al contacto directo de los alimentos con el producto.

10 Es posible introducir un segundo monómero olefinico en la polimerización, como el propileno, que sustituirá aleatoriamente al etileno, y en alternancia con el monóxido de carbono, para producir el terpolímero poli(etileno-alt-monóxido de carbono)-stat-(propileno-alt-monóxido de carbono) (en lo sucesivo, terpolímero E/P/CO. El E/P/CO es solo un ejemplo de un terpolímero, ya que hay muchos otros posibles terpolímeros con propiedades variables. Alternativamente, es posible introducir uno o más de otros monómeros de olefina que copolimerizarán, como acrilatos, metacrilatos, compuestos de alquilo, acrilato de vinilo, vinilsilanos, cloruro de vinilo, etc. Pueden usarse aditivos como agentes bloqueantes de aldol, lubricantes, agentes de liberación, etc. para mejorar las propiedades de procesamiento y reducir la tendencia a la condensación aldólica.

20 La US 6.254.804 analiza una variedad de materiales de depuración de oxígeno que se han incorporado directamente en la estructura de envasado. Esta técnica (en lo sucesivo referida como "barrera activa de oxígeno") puede proporcionar un efecto de depuración uniforme en todo el envase y puede proporcionar un medio de interceptar y depurar oxígeno a medida que pasa a través de las paredes de un envase, manteniendo de este modo el nivel de oxígeno más bajo posible en el envase. Se han formado barreras activas de oxígeno incorporando polvos y/o sales inorgánicas como parte del envase. Ver, por ejemplo, Patentes de Estados Unidos N° 5.153.038, 5.116.660, 5.143.769 y 5.089.323.

30 La EP 0 519 616 divulga una composición de depuración de oxígeno que incluye una mezcla de un epóxido, un primer componente polimérico injertado con un anhídrido y/o ácido carboxílico insaturado, un segundo componente polimérico que incluye grupos OH, SH o NHR² donde R² es una fracción de H, alquilo C₁-C₃ o alquilo C₁-C₃ sustituido, y una sal metálica capaz de catalizar la reacción entre el oxígeno y el segundo componente polimérico. El primer componente polimérico está presente en una cantidad suficiente para asegurar que la mezcla no se separe por fases. Se utiliza una mezcla de polímeros para obtener la depuración de oxígeno, y el segundo componente polimérico es preferiblemente una (co)poliamida tal como MXD6.

35 Otro tipo de barrera activa de oxígeno se ilustra en la EP-A-0 301 719, la EP-A-0 380 319, la Publicación de PCT N° WO 90/00578 y la Publicación de PCT N° WO 90/00504. Ver también las Patentes de Estados Unidos N° 5.021.515, 5.194.478 y 5.159.005. El depurador de oxígeno divulgado incluye composiciones de catalizador de metal de transición de poliamida. A través de la depuración catalizada por la poliamida, la pared del envase regula la cantidad de oxígeno que llega al interior del envase.

40 En la Patente de Estados Unidos N° 5,399,289 se divulgan composiciones de depuración de oxígeno que incluyen catalizadores de metales de transición y polímeros de hidrocarburos etilénicamente insaturados que tienen un contenido de doble enlace etilénico de 0,01 a 10 equivalentes por 100 gramos de polímero. Se divulgan varios homopolímeros, copolímeros y mezclas de polímeros convencionales.

45 El uso de un metal de transición y un fotoiniciador para facilitar el inicio de la actividad de depuración eficaz de compuestos etilénicamente insaturados se enseña en la Patente de Estados Unidos N° 5.211.875.

50 Las Publicaciones de PCT N° WO 95/02616 y WO 96/40799 divulgan una composición depuradora que incluye una sal de metal de transición y un copolímero (de etileno y un monómero de vinilo) que tiene funcionalidades de éter, amino, ácido carboxílico, éster o amida colgantes de la misma. La Solicitud de PCT WO 96/40799 describe el uso de una variedad de materiales etilénicos con cadenas laterales bencílicas o que contienen éter. Algunos de estos materiales pueden prepararse por esterificación o transesterificación de una fusión de polímeros. De manera general se hace referencia al uso de grupos cíclicos colgantes que contienen insaturación.

55 En consecuencia, la patente en cuestión busca abordar los problemas asociados con los productos de escisión de los depuradores de oxígeno, y también busca proporcionar un grupo de compuestos y sustancias (así como películas y materiales plásticos que incluyen los mismos) que tienen una ventaja sobre el estado de la técnica en términos de cantidades reducidas de productos de escisión.

60 Idealmente, un material polimérico para su uso en una composición de depuración de oxígeno debe mostrar buenas características de procesamiento, ser capaz de transformarse en materiales de envasado útiles o tener una alta compatibilidad con los polímeros usados comúnmente para fabricar materiales de envasado, y no producir subproductos que resten color, sabor u olor del producto envasado. Se ha descubierto que cuando la insaturación etilénica está contenida dentro de un grupo cíclico, se producen sustancialmente cada vez menos subproductos tras

65

la oxidación en comparación con materiales no cíclicos análogos. Óptimamente, un material de envasado formado a partir de dicha composición puede retener sus propiedades físicas después de una depuración significativa de oxígeno. Los compuestos de depuración de oxígeno para su uso en películas de plástico son relativamente conocidos.

5 Se ha descubierto que los materiales que contienen ciertas funcionalidades de ciclohexenilo son excelentes absorbentes de oxígeno cuando se combinan con una sal de metal de transición y opcionalmente un fotoiniciador, y que cuando estos materiales se oxidan producen niveles muy bajos de subproductos de oxidación. Esto está en marcado contraste con la técnica conocida, donde pueden obtenerse excelentes absorbentes de oxígeno del uso de compuestos lineales insaturados preparados con una sal de metal de transición y un fotoiniciador, pero donde los niveles de subproductos de oxidación son excesivamente altos. Se cree que esta mejora se obtiene porque la oxidación leve del ciclohexeno no rompe los enlaces en la estructura del anillo, mientras que la oxidación de un material insaturado lineal como el ácido linoleico o el aceite vegetal en condiciones similares produce moléculas más pequeñas por escisión de la cadena. Cuando se incorporan en es polímeros, se ha descubierto que los sistemas que contienen ciclohexeno producen subproductos considerablemente menos volátiles que los materiales insaturados lineales.

Las composiciones de esta invención son significativamente más limpias que las descritas en el estado de la técnica, no requieren el uso de altos niveles de adyuvantes para absorber los subproductos indeseables. Tales aditivos absorbentes son conocidos en la técnica, por ejemplo, ver la Patente de Estados Unidos N° 5.834.079 y US 08/857.276. También es bien sabido en la técnica que tales aditivos (zeolitas y sílices) afectan negativamente a la turbidez y la claridad de las estructuras de envasado.

La composición de depuración de oxígeno de la invención comprende:

- 25 (a) un polímero o material de menor peso molecular que contiene funcionalidad de ciclohexeno sustituido.
 (b) un catalizador de metal de transición; y opcionalmente
 (c) un fotoiniciador.

Los expertos en la técnica conocen fotoiniciadores adecuados. Ver, por ejemplo, la Publicación de PCT WO 97/07161, WO 97/44364, WO 98/51758 y WO 98/51759.

En combinación con el componente polimérico, la composición de depuración de oxígeno de la presente invención incluye un compuesto de metal de transición como un catalizador depurador de oxígeno. El catalizador de metal de transición puede ser una sal que incluye un metal seleccionado de la primera, segunda o tercera serie de transición de la Tabla Periódica.

Pueden incorporarse uno o más antioxidantes en la composición de depuración de la presente invención para retardar la degradación de los componentes durante la preparación y la formación de película. Aunque dichos aditivos prolongan el período de inducción para que se produzca la actividad de depuración de oxígeno en ausencia de irradiación, la capa o artículo (y cualquier fotoiniciador incorporado) puede exponerse a la radiación en el momento en que se requieran las propiedades de depuración de oxígeno. Los antioxidantes adecuados incluyen 2,6-di(t-butil)-4-metilfenol (BHT), 2,2'-metilen-bis(6-t-butil-p-cresol), trifenilfosfito, tris-(nonilfenil)fosfito, dilauriltiodipropionato, vitamina E (alfa-tocoferol), octadecil 3,5,-di-terc-butil-4-hidroxi-hidrocinnamato, tetrakis[metilen(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-hidrocinnainato)]metano y similares.

Cuando se incluye un antioxidante como parte de la composición de la presente invención, está presente preferiblemente en una cantidad que evita la oxidación de los componentes de la composición de depuración de oxígeno, así como de otros materiales presentes en una mezcla resultante durante la formación y el procesamiento; sin embargo, la cantidad preferiblemente es menor que la que interfiere con la actividad de depuración de la capa, película o artículo resultante después de que se haya producido el inicio. La cantidad necesaria en una composición dada puede depender de los componentes presentes en la misma, el antioxidante particular usado, el grado y la cantidad de procesamiento térmico usado para formar el artículo conformado, y la dosificación y la longitud de onda de la radiación aplicada para iniciar la depuración del oxígeno. Típicamente, tales antioxidantes se usan en una cantidad de aproximadamente el 0,01 a aproximadamente el 1% (en peso).

Otros aditivos que también pueden incluirse en la composición de depuración de oxígeno de la presente invención incluyen, pero no se limitan necesariamente a, cargas, pigmentos, colorantes, coadyuvantes de procesamiento, plastificantes, agentes antiempañantes, agentes antibloqueantes y similares.

La composición de la presente invención puede proporcionar propiedades de depuración de oxígeno a una velocidad y capacidad deseables a la vez que tiene buenas propiedades de procesamiento y compatibilidad con respecto a las composiciones que incluyen polímeros etilénicamente insaturados no cíclicos convencionales. Por tanto, la presente composición puede usarse para proporcionar, por sí misma o como una mezcla con polímeros diluyentes como poliolefinas y similares, un material o película de envasado que puede fabricarse y procesarse

fácilmente. Además, la presente composición de depuración de oxígeno agotará el oxígeno dentro de la cavidad del envase sin restarle sustancialmente color, sabor y/u olor al producto contenido en el mismo.

5 La cantidad del componente de depuración polimérico contenido en la presente composición puede variar de aproximadamente el 1 a casi aproximadamente el 100%, preferiblemente de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 97,5%, más preferiblemente de aproximadamente el 10 al 95%, incluso más preferiblemente de aproximadamente el 15 a aproximadamente el 92,5 %, aún más preferiblemente de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 90%, (siendo todos los porcentajes anteriores en peso) de la composición o capa elaborada a partir de la misma. Típicamente, la cantidad de catalizador de metal de transición puede variar del 0,001 al 1% (en peso) de la composición de depuración, en base únicamente al contenido de metal (es decir, excluyendo ligandos, contraiones, etc.). Cuando se usan uno o más de otros compuestos depuradores y/o polímeros diluyentes como parte de la composición, dichos otros materiales pueden constituir hasta el 99%, preferiblemente hasta aproximadamente el 75%, en peso de la composición de depuración. Cualquier aditivo adicional empleado normalmente no constituye más del 10%, preferiblemente no más del 5% en peso de la composición de depuración.

15 La US 6274210 describe una composición de depuración de oxígeno mejorada y un recipiente de envasado formado a partir de la misma. El recipiente es adecuado para el almacenamiento de materiales sensibles al oxígeno y tiene como parte de su superficie interior expuesta una composición compuesta de una matriz polimérica con un depurador de oxígeno sustancialmente insoluble en agua y un compuesto que contiene metal de transición sustancialmente insoluble en agua distribuido en el mismo. La composición de depuración de oxígeno comprende un portador que contiene (a) un depurador de oxígeno no polimérico y (b) un catalizador de depuración de oxígeno insoluble en agua que tiene mayor afinidad con los compuestos orgánicos que con el agua. Más específicamente, el catalizador está compuesto de un compuesto insoluble en agua de un metal de transición. La presente composición de depuración de oxígeno proporciona una absorción eficaz de oxígeno desde el interior de un recipiente sin afectar adversamente al color, sabor u olor del material envasado contenido en el mismo.

20 Se sabe en la técnica que los compuestos de ascorbato (ácido ascórbico, sus sales, isómeros ópticos y derivados de los mismos), así como las sales de sulfito pueden oxidarse por oxígeno molecular y, por tanto, pueden servir como componentes de una formulación de depuración de oxígeno, por ejemplo, como componente de un compuesto de cierre. Por ejemplo, la Patente de Estados Unidos Nº 5.075.362, concedida a Hofeldt et al., divulga el uso de ascorbatos en los cierres de recipientes como captadores de oxígeno.

25 Se desea mucho proporcionar un sistema eficaz de depuración de oxígeno adecuado para aplicaciones de envasado que tenga buenas capacidades de absorción de oxígeno y que no se filtre fuera del sistema para afectar adversamente al color, al sabor o al olor del material envasado.

30 Se desea además proporcionar un recipiente mejorado que incorpore la presente composición de depuración de oxígeno como parte del interior del recipiente para proporcionar una depuración de oxígeno eficaz sin afectar negativamente al color, al sabor o al olor del material envasado.

35 La presente invención está dirigida a una composición de depuración de oxígeno capaz de proporcionar buenas capacidades de absorción de oxígeno sin afectar negativamente al color, al sabor o al olor del material envasado dentro de un recipiente que tiene dicha composición como parte del mismo. La presente composición de depuración de oxígeno está compuesta de una matriz polimérica que tiene un compuesto de ascorbato y un compuesto orgánico sustancialmente insoluble en agua de un metal de transición distribuido dentro de la matriz.

40 En un aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de depuración de oxígeno que comprende por lo menos un material de depuración de oxígeno no polimérico y por lo menos un compuesto de metal de transición sustancialmente insoluble en agua eficaz para catalizar la reacción de oxígeno con el material de depuración de oxígeno. En una realización preferida de la presente invención, la composición de depuración de oxígeno está compuesta de por lo menos un material de depuración de oxígeno insoluble en agua y por lo menos un compuesto de metal de transición insoluble en agua.

45 En otro aspecto de la presente invención, se proporciona una composición polimérica que comprende una matriz de polímero que tiene incorporada en la misma la composición de depuración de oxígeno descrita anteriormente.

50 En particular, el material polimérico puede seleccionarse generalmente de poliolefinas como, por ejemplo, polietileno, polipropileno, copolímeros de etileno/propileno, copolímeros de etileno/propileno modificados con ácido, polibutadieno, caucho de butilo, caucho de estireno/butadieno, estireno/butadieno carboxilado, poliisopreno, copolímeros de bloque de estireno/isopreno/estireno, copolímeros de bloque de estireno/butadieno/estireno, copolímeros de bloque de estireno/etileno/butilano/estireno, copolímeros de acetato de etileno/vinilo, copolímeros de etileno/acrilato y etileno/(met)acrilato (por ejemplo, copolímeros de acrilato etileno/butilo o metacrilato de etileno/butilo), copolímeros de etileno/alcohol vinílico, homopolímeros y copolímeros de cloruro de vinilo, polímeros de estireno/acrílico, poliamidas y polímeros de acetato de vinilo, y mezclas de uno o más de estos. Los polietilenos

encontrados útiles para formar la presente composición incluyen polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de ultra baja densidad (ULDPE) y similares, así como copolímeros formados a partir de etileno con uno o más otros alquenos inferiores (por ejemplo, octeno) y similares.

5 En esta realización, las composiciones particularmente preferidas de acuerdo con la invención son composiciones termoplásticas formadas de polietileno o copolímeros de polietileno como, por ejemplo, etileno/acetato de vinilo y similares o mezclas de polietileno como, por ejemplo, mezclas de HDPE y caucho de butilo; copolímero de polietileno y etileno/acetato de vinilo; así como polietileno y polímero de bloque de
10 estireno/butadieno/estireno y similares. El polietileno, si se usa, es preferiblemente un polietileno de baja densidad, y puede ser un polietileno de muy baja o ultra baja densidad que puede ser ramificado o lineal. El copolímero de etileno/acetato de vinilo, si se usa, preferiblemente tiene un índice de fusión en el intervalo de 3 a 15, preferiblemente de 5 a 10, y generalmente contiene del 5 al 40%, preferiblemente del 5 al 30% de acetato de vinilo.

15 Los agentes depuradores de oxígeno que se encuentran útiles para proporcionar una composición de depuración de oxígeno eficaz de la presente invención son ascorbatos e isoascorbatos (como ácido libre, sales y derivados), sales de metales alcalinos, metales alcalinotérreos o sulfito de amonio o mezclas de los mismos. Los agentes depuradores de oxígeno más preferidos son los ascorbatos insolubles en agua.

20 La presente composición de depuración de oxígeno se forma preferiblemente usando ascorbatos o compuestos de isoascorbato o mezclas de los mismos. Los ascorbatos e isoascorbatos se introducen preferiblemente en la composición como una sal de metal iónico tal como sal de metal alcalino o metal alcalinotérreo o como un éster de un ácido orgánico (esterificado en el grupo hidroxilo de la posición 5 o 6 del ácido ascórbico) u otro ascorbato derivado [por ejemplo, en el que el grupo hidroxilo 5 o 6 se hace reaccionar con un compuesto
25 orgánico para proporcionar un grupo o grupos ramificados no sustituidos o sustituidos (carbonilo, carboxilo, hidroxilo, éter) a partir del mismo]. El componente de ascorbato y/o isoascorbato depurador de oxígeno puede complementarse con otros agentes reductores conocidos como, por ejemplo, un segundo ascorbato o isoascorbato, tanino, sulfito y similares. Se prefiere que el ascorbato y/o isoascorbato sean el único depurador de oxígeno o por lo menos el agente depurador principal de una mezcla de depuradores de oxígeno. El término "ascorbato" se referirá
30 en la presente y en las reivindicaciones adjuntas, a menos que se indique específicamente lo contrario, al ácido ascórbico y al ácido isoascórbico como el ácido libre, sus sales, sus derivados éster y otros derivados que proporcionen ascorbato capaz de reaccionar con oxígeno en condiciones redox.

35 La composición de depuración de oxígeno puede formarse usando sales de sulfito de un metal alcalino, un metal alcalinotérreo, un metal de transición o un catión de amonio o mezclas de dichas sales. Los sulfitos pueden usarse como el único agente de depuración de oxígeno o, preferiblemente, pueden usarse en combinación con por lo menos un ascorbato. Cuando se usan mezclas, se prefiere que el ascorbato sea el agente de depuración principal de la presente composición.

40 En una realización preferida, el agente depurador de oxígeno puede seleccionarse de compuestos de ascorbato insolubles en agua, sales de sulfito insolubles en agua y mezclas de los mismos. Los sulfitos insolubles en agua son, por ejemplo, sulfitos de metales alcalinotérreos y de metales de transición. Los ascorbatos insolubles en agua se describen en la presente a continuación. El agente de depuración puede tener cualquier grado de insolubilidad en agua. Cuanto menor es la solubilidad en agua, más preferido es el agente. Por ejemplo, el agente
45 puede tener una solubilidad en agua de menos de 10 gm por 100 cc de agua, preferiblemente menos de 4 gramos, más preferiblemente menos de 1 gm y lo más preferible menos de 0,1 gm por 100 cc de agua a 25°C.

50 Los agentes de depuración de oxígeno más preferidos de la presente composición se seleccionan de compuestos de ascorbato que tienen una solubilidad en agua limitada o nula. Los ascorbatos e isoascorbatos se introducen preferiblemente en la composición como una sal de metal alcalinotérreo o como un éster de un ácido graso u otro derivado orgánico (derivatizado en el grupo hidroxilo en la posición 5 o 6 o en ambas del ácido ascórbico). El componente de ascorbato depurador de oxígeno puede suplementarse con otros agentes reductores conocidos como, por ejemplo, un segundo ascorbato o isoascorbato, tanino, una sal de sulfito y similares.

55 Los presentes ascorbatos se introducen preferiblemente en la matriz polimérica descrita anteriormente en forma de una sal sustancialmente insoluble en agua, como por ejemplo, una sal de metal alcalinotérreo, como ascorbato de calcio, ascorbato de bario y similares. El ascorbato también puede estar en forma de un éster de un diéster de ácido graso C₆-C₂₂ que puede estar completamente saturado o contener insaturación en la cadena de hidrocarburos prefiriéndose un éster de ácido graso C₁₀-C₂₂. El éster de ascorbato puede ser, por ejemplo, laurato de
60 ascorbilo, miristato de ascorbilo, palmitato de ascorbilo, estearato de ascorbilo y similares. Se prefieren los ésteres ácidos saturados y el más preferido es el palmitato de ascorbilo.

65 Un tercer componente de la presente composición es un catalizador de oxidación que tiene una solubilidad en agua limitada o nula.

Se ha descubierto inesperadamente que puede proporcionarse una composición de depuración de oxígeno eficaz utilizando un compuesto de metal de transición orgánico o inorgánico que es sustancialmente insoluble en agua; es decir, es altamente hidrófobo y, cuando el portador es una matriz polimérica, tiene una alta afinidad con la matriz polimérica orgánica de la composición. El compuesto de metal de transición inorgánico insoluble en agua puede estar en forma de una sal o compuesto en el que el metal de transición está asociado con otros elementos o grupos mediante enlaces iónicos o covalentes.

El compuesto de metal de transición orgánico insoluble en agua puede estar en forma de una sal quelante, compleja o de ácido carboxílico orgánico. La insolubilidad en agua del catalizador debe ser inferior a 4 gramos, preferiblemente inferior a 2 gramos, aún más preferiblemente inferior a 1 gramo, y lo más preferible inferior a 0,1 gramos por 100 cc de agua a 25°C. Es muy deseada la insolubilidad en agua sustancialmente completa.

Se prefiere que el compuesto de metal de transición sea un compuesto que tenga el metal de transición en su estado de oxidación más alto. El término "compuesto", tal como se usa en el contexto del estado de oxidación del metal de transición, se refiere a materiales que preferiblemente tienen el metal de transición en su estado de valencia activa más alta y está unido a una contra fracción como en una sal, complejo u otra forma para proporcionar un material estable. Los metales de transición son la serie de metales en la Tabla Periódica de escandio a zinc (es decir, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn). Los compuestos preferidos son los de cobre y hierro, siendo los compuestos de cobre los más preferidos. Aunque estos catalizadores tienen una baja propensión a migrar desde el portador, y en particular la matriz polimérica en la que están contenidos, hacia la fase acuosa donde se considera que se produce la oxidación, se ha descubierto inesperadamente que la presente composición de depuración de oxígeno da un rendimiento comparable o mejor que los sistemas típicos que usan catalizadores solubles en agua.

Otros compuestos de metales de transición que proporcionan catalizadores utilizables incluyen zeolitas cargadas con iones de metales de transición. Se sabe que las zeolitas cargadas de metal, en las que el metal está en el estado de oxidación cero, pueden funcionar como depuradores de oxígeno primarios y que por lo menos algunos de los mismos metales no depuran apreciablemente el oxígeno en otros estados de oxidación. Sin embargo, se ha descubierto que la zeolita cargada con iones metálicos con el metal en el estado de valencia más alto puede usarse para catalizar la actividad de depuración de oxígeno de otro depurador de oxígeno primario.

Los compuestos de metales de transición preferidos son sales metálicas de ácidos mono y di-carboxílicos que tienen una longitud de cadena de carbono de C₂-C₂₀ más o menos. La cadena de carbono puede ser alifática o aromática, estar sustituida o no sustituida, y puede contener insaturación y puede ser ácidos grasos. Estas sales tienen baja o nula solubilidad en agua a temperatura ambiente. Los ejemplos de ácidos monocarboxílicos alifáticos incluyen ácidos acético, propiónico, butírico, valérico, láurico, tridecanoico, mirístico, pentadecanoico, palmítico, esteárico, no-decanoico y similares; de ácidos dicarboxílicos alifáticos incluyen ácidos malónico, succínico, glutárico, adípico, pimélico, azelaico, sebáico y similares; los ácidos que tienen insaturación incluyen ácido hidrosórbico, sórbico, butírico, glutacónico, hidromucónico, octenodioico y similares; y ácidos aromáticos que incluyen ácido benzoico y similares. El ácido puede estar sustituido con grupos hidrocarbilo que pueden ser cadenas lineales o ramificadas, típicamente alifáticas que tienen de 1 a 5 átomos de carbono o grupos aromáticos. Los ácidos pueden tener otros grupos de sustitución que no afecten al material contemplado que se va a contener en el recipiente del envase resultante, como es bien conocido por los expertos en la técnica. El término "ácido graso", cuando se usa, se emplea por conveniencia, y no se pretende que signifique que debe derivarse de fuentes naturales, ya que puede fabricarse sintéticamente. El término se refiere a monoácidos de carbono superior, preferiblemente que tienen el grupo carboxilo localizado terminalmente. El término "hidrocarbilo" se usa en la presente para incluir sustancialmente grupos hidrocarbilo así como grupos puramente hidrocarbilo. La descripción de estos grupos como sustancialmente hidrocarbilo significa que contienen sustituyentes no de hidrocarbilo o átomos no de carbono que afectan significativamente a las características o propiedades de hidrocarbilo de tales grupos relevantes para sus usos como se describe en la presente.

Por tanto, la presente composición de depuración de oxígeno requiere un compuesto de metal de transición insoluble en agua junto con un agente depurador seleccionado de un compuesto de ascorbato, sal de sulfito o mezclas de los mismos. Se prefiere que el catalizador sea un compuesto de metal de transición orgánico, como se ha descrito anteriormente. Además, se prefiere que el agente depurador se seleccione de ascorbatos o sulfitos sustancialmente insolubles en agua, como se ha descrito anteriormente. Por tanto, la combinación preferida de depurador y catalizador es tal que tanto el depurador como los catalizadores son insolubles en agua y la combinación más preferida se forma a partir de un ascorbato insoluble en agua y un compuesto de metal de transición orgánico. Los metales de transición preferidos son el cobre y el hierro, siendo el cobre el más preferido. El agente y el catalizador están en un portador que es preferiblemente una matriz polimérica, como se ha descrito anteriormente.

Se ha descubierto inesperadamente que la presente composición de depuración de oxígeno proporciona un rendimiento comparable o mejor que los sistemas típicos que usan catalizador soluble en agua, a pesar de que estos catalizadores tienen una baja propensión a migrar desde la matriz polimérica en la que están contenidos en la fase acuosa donde se considera que se produce la oxidación.

El agente depurador de oxígeno puede estar presente en un amplio intervalo de cantidades dependiendo de la aplicación específica a la que se aplica la presente composición. Normalmente, debería estar presente en por lo menos aproximadamente un 0,1 por ciento en peso en base a la matriz polimérica de la composición. Como se ejemplifica a continuación, cantidades del 0,1 al 90 por ciento en peso, preferiblemente del 1 al 60 y lo más preferible del 2 al 60 por ciento en peso proporcionan una depuración eficaz de oxígeno cuando se encuentran en la presente composición.

La cantidad del depurador depende del tipo de aplicación. Cuando el depurador se incorpora a una junta, la cantidad es normalmente por lo menos del 0,1 por ciento en peso en base al material de la matriz polimérica, generalmente por lo menos el 1% y preferiblemente por lo menos el 2%. En general, es innecesario que la cantidad sea superior al 20% y el 4%-10% es a menudo un máximo conveniente. Expresado de manera alternativa, la cantidad de depurador está típicamente en el intervalo de 0,001 a 2 gramos, a menudo de 0,02 a 0,1 gramos, por recipiente.

Cuando la composición está en forma de una película, recubrimiento, malla, bolsa o bolsita, el depurador de oxígeno debe estar presente en una cantidad para eliminar eficazmente el oxígeno durante el período de almacenamiento contemplado del recipiente para los contenidos apropiados. La cantidad normalmente está en el intervalo de 0,01 a 2 gramos por recipiente de tamaño normal.

En el caso de un plastisol, laca o termofusible aplicado al panel central de un cierre, donde la matriz no sirve como una junta, las cargas del depurador pueden ser mucho más altas. Por ejemplo, cargas del 20 por ciento en peso al 60%, o en algunos casos de hasta el 90%, son viables.

Los catalizadores descritos anteriormente deberían estar presentes en la presente composición en una relación molar de ascorbato a metal de transición de aproximadamente 3000:1 a 20:1, prefiriéndose de 2000:1 a 20:1 y de 1000:1 a 100:1 siendo lo más preferido. En ciertas aplicaciones, la proporción puede ser mayor o menor para proporcionar una depuración eficaz de oxígeno.

Mediante la invención, es posible prolongar en gran medida la calidad o la vida útil del producto de un material sensible al oxígeno en un recipiente sellado reduciendo el grado de degradación del oxígeno.

Se prefiere que el agente depurador permanezca sustancialmente inerte en la presente composición hasta que esté contenido dentro de un recipiente sellado. Como se ha mencionado anteriormente, la composición en su conjunto es preferiblemente anhidra y la matriz polimérica también es preferiblemente anhidra. Por lo tanto, la matriz polimérica protege sustancialmente al agente depurador de la humedad en condiciones atmosféricas normales. La exposición de la composición a la alta humedad que normalmente existe dentro de un recipiente sellado da como resultado una permeación suficiente de humedad en la composición como parte del recipiente para iniciar un grado satisfactorio de depuración de residuos y mejorar la vida útil del material envasado. Sin embargo, la reacción de depuración puede acelerarse aún más calentando la composición en el recipiente cerrado para provocar una mayor permeabilidad de la humedad. Por tanto, preferiblemente el depurador es un material que permanece sustancialmente inerte en el portador hasta que la reacción de depuración se acelera calentando en presencia de humedad.

Por ejemplo, la reacción de depuración de la presente composición se acelera pasteurizando (típicamente de 50 a 100°C) o esterilizando (típicamente de 100 a 150°C) el recipiente después de llenarlo con un relleno de base acuosa y sellarlo, usando la composición de la invención. Este desencadenante parece ser una consecuencia de la composición, cuando se calienta, permitiendo que la humedad penetre en la composición y quede atrapada en la composición, por lo que el depurador entra en contacto con suficiente agua para permitir la reacción con el oxígeno. Este oxígeno puede penetrar a través de la composición, ya sea del oxígeno atrapado dentro del recipiente cuando se llenó o que se introduce posteriormente en el recipiente desde la atmósfera circundante.

Puede ser deseable incluir en esa composición un material, por ejemplo un surfactante como dodecilmencenosulfonato de sodio, que aumentará la permeabilidad de la composición al agua y una cantidad adecuada de un surfactante como este está entre el 0,1 y el 1,0% en peso.

En realizaciones preferidas, el concentrado se diluye en una proporción de entre aproximadamente 1:38 y 1:1, y más preferiblemente entre aproximadamente 1:13 y 1:1 de concentrado a base de resina. En estas formulaciones de concentrado, se prefiere usar una cantidad de compuesto de depuración de oxígeno que varía de aproximadamente el 10 al 50% en peso y más preferiblemente de aproximadamente el 20 al 40% en peso (es decir, entre aproximadamente 500 y 2500, y preferiblemente entre 1000 y 2000 micromoles de compuesto depurador por gramo de polímero para compuestos que tienen pesos moleculares de entre 200 y 500 gramos por mol). Cuando se usa un ascorbato como depurador, el agente catalizador del compuesto o complejo del elemento de metal de transición puede usarse en una cantidad de aproximadamente el 0,3 al 8% en peso (es decir, entre 40 y 200 micromoles por gramo de polímero). Más preferiblemente, el agente catalizador se usa en una cantidad de

aproximadamente el 0,6 al 2% en peso.

Los expertos en la técnica entenderán que los porcentajes de los varios tipos de componentes de mezcla ilustrados en los ejemplos anteriores pueden variarse dependiendo de las propiedades deseadas del moldeado, y que el intervalo de porcentajes de los tipos de componentes de la mezcla que producirá moldeados aceptables pueden determinarse mediante experimentación.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Un proceso para la fabricación de un artículo de paredes delgadas flexible, dicho proceso comprende moldear por inyección una mezcla de (a) por lo menos un polímero y (b) por lo menos un polímero compatible con alto flujo de fusión que tiene un MFI de más de 300 g/10min, en donde el artículo de paredes delgadas flexible es un tubo; en donde
- 10 el MFI se mide de acuerdo con ASTM D 1238, 2,16 kg; 230° C; en donde el componente (a) está presente en una cantidad del 40 al 99,9 por ciento en peso de la mezcla en base al peso de total de (a) y (b) forma la fase continua o co-continua de la mezcla; en donde
- 15 el componente (a) es por lo menos un copolímero de α -olefina o homopolímero de polipropileno isotáctico, sindiotáctico o atáctico; y en donde el componente (b) es homo etileno, propileno o buteno o copolímero o terpolímero de α -olefina.
- 20 **2.** Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que por lo menos uno de (a) y (b) incluye un polímero formado usando un sistema de catalizador de metaloceno o similar.
- 3.** Un proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en el que ambos componentes (a) y (b) incluyen un polímero o copolímero de propileno y/o etileno.
- 25 **4.** Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el contenido de extraíbles para las composiciones de la invención y los moldeados de las mismas es menor o igual al 2,0% en peso.
- 5.** Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el por lo menos un polímero (a) es un plastómero, un polímero sustancialmente lineal o ramificado en el que el polipropileno constituye más del 50% del polímero y que
- 30 tiene un MFI de más de 100.
- 6.** Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que (a) y/o (b) es un homo- o copolímero de polipropileno en el que la tacticidad varía dentro del intervalo de entre el 25 y el 60% [mmmm] de concentración de pentad.
- 35 **7.** El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que (a) es un polímero de propileno con un 5-25% en peso de unidades derivadas de etileno.
- 8.** El proceso de la reivindicación 1, en el que la mezcla comprende una fase dispersa de una mayor cristalinidad y una fase continua de menor cristalinidad.
- 40 **9.** El proceso de la reivindicación 8, en el que la fase dispersa comprende un polipropileno estereoespecífico y la fase continua comprende un copolímero de propileno y por lo menos una α -olefina C₂ o C₄-C₂₀.
- 10.** El proceso de la reivindicación 9, en el que el polipropileno estereoespecífico es un polipropileno isotáctico y el copolímero es de propileno y etileno.
- 45 **11.** El proceso de la reivindicación 1, en el que la mezcla comprende un polipropileno isotáctico o sindiotáctico cristalino con un copolímero de polipropileno de α -olefina semicristalino de la misma tacticidad que el polipropileno isotáctico o sindiotáctico cristalino.
- 50 **12.** El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que un polímero en la mezcla tiene una cristalinidad que es por lo menos un 5% más alta que la del otro polímero en la mezcla.
- 55
- 60
- 65