

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 816 699**

51 Int. Cl.:

B29D 23/20 (2006.01)
B29C 45/72 (2006.01)
C08K 3/00 (2008.01)
C08K 3/10 (2008.01)
C08K 3/34 (2006.01)
C08K 9/04 (2006.01)
C08L 101/12 (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 09013816 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.07.2020 EP 2159041**

54 Título: **Métodos, composiciones y mezclas para formar artículos que tienen resistencia al resquebrajamiento por estrés ambiental mejorada**

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:
05.04.2021

73 Titular/es:

VIVA HEALTHCARE PACKAGING LIMITED
(100.0%)
17/F One Island South2 Heung Yip Road
Wong Chuk Hang, Hong Kong, CN

72 Inventor/es:

JACOBS, IAN ORDE MICHAEL

74 Agente/Representante:

IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

ES 2 816 699 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, composiciones y mezclas para formar artículos que tienen resistencia al resquebrajamiento por estrés ambiental mejorada

Campo de la invención

[0001] La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de artículos de paredes delgadas flexibles, tales como tubos o similares.

[0002] Con respecto a la descripción proporcionada en esta descripción se hace notar que la invención y por lo tanto el alcance de protección está definido únicamente por las reivindicaciones adjuntas.

Discusión de la técnica anterior

[0003] El documento EP0114391A1 describe un proceso para la fabricación de artículos flexibles de paredes delgadas que comprende las etapas de moldeo por inyección de una mezcla de polímeros que tiene un MFI > 100 g/10 min y que comprende al menos un polímero en el que dicho el polímero incluye un polipropileno que tiene una táctica variable dentro de su estructura. Los envases tubulares de paredes delgadas, como los utilizados 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 fluidez (MFI) (MFI generalmente menos de 2) es el polímero preferido para la fabricación de tubos, ya que generalmente imparte las propiedades de buena "sensación" y flexibilidad requeridas por los clientes y es adecuado para el procesamiento de extrusión. Además, el polietileno de baja densidad de baja MFI (LDPE) ofrece suficiente resistencia al producto y propiedades de barrera para hacerlo 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 polietileno de densidad media (MDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), polipropileno (PP) y películas poliméricas de múltiples capas. Debido a que el cuerpo del tubo está extruido, 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 extrusionados y extrusionados/moldeados por soplado, así como las presiones y velocidades de procesamiento relativamente bajas inherentes en el proceso de extrusión, resultan en tubos extrusionados con bajos esfuerzos incorporados y ESCR inherentemente bueno. En consecuencia, el alivio de tensión de los tubos extruidos por recocido es de un valor mínimo para la gran mayoría de las aplicaciones y tipos de tubos.

[0004] Si bien se ha propuesto el moldeo por inyección de artículos de paredes delgadas flexibles, tales como tubos, antes de los acontecimientos descritos en el documento PCT/AU98/00255 (la patente de '255), no ha sido posible moldear por inyección tales artículos que tienen secciones delgadas relativamente largas sin que los artículos sean demasiado susceptibles al fracaso para ser de uso comercial o práctico. Los principales problemas se han asociado con los polímeros utilizados para los tubos de moldeo por inyección, ya que el proceso de moldeo por inyección de un tubo cilíndrico u otro conformado requiere que el polímero tenga simultáneamente un MFI alto para permitir que el polímero fluya por el camino largo, estrecho y curvado dictado por la forma del tubo sin el uso de presiones de inyección excesivas, pero aún así tener propiedades mecánicas suficientemente buenas para poder resistir la manipulación y resistir los efectos de resquebrajamiento por estrés de muchos de los productos que se envasarán en él. Para moldear por inyección un tubo, se requiere que el polímero/mezcla de polímero tenga propiedades de flujo capaces de formar piezas moldeadas con radios y una relación longitud/espesor de 100 y, a menudo, mucho más alta. Típicamente, se requiere que el polímero o las mezclas de polímeros tengan un MFI mayor que 10, preferiblemente mayor que 20, más preferiblemente mayor que 30 y frecuentemente mayor que 50. Es bien sabido que las propiedades físicas de los polímeros, particularmente los ESCR, disminuyen significativamente a medida que la MFI aumenta, por lo que las propiedades inherentes de ESCR de las mezclas de polímero/polímero con las 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, por lo que se produce cuando el polímero se enfría rápidamente por debajo de su temperatura de cristalización antes de que estas tensiones puedan aliviarse. Estas tensiones dan como resultado que el tubo tenga propiedades sorprendentemente diferentes y deterioradas con respecto a los otros productos moldeados a partir de los mismos polímeros en condiciones de moldeo menos severas.

[0005] Otras tensiones se introducen en los tubos moldeados por inyección cuando se llenan con el producto y luego engarzados y se sellan - muy a menudo por termosellado 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 "doblada 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 estrés y al resquebrajamiento por flexión. De manera similar, el cuerpo del tubo está deformado permanentemente, y

consecuentemente adicional y permanentemente estresado, por el proceso de engarzado/sellado, como se puede ver fácilmente por la forma distorsionada del tubo ondulado y sellado en relación con su forma no ondulada y sin sellar. Estas tensiones, especialmente las inducidas por la distorsión permanente del artículo después del engarzado y sellado, pero también las impuestas durante el apretado y la flexión del tubo durante el uso, tienen el efecto de reducir significativamente los ESCR y otras propiedades físicas de los polímeros que forman el artículo moldeado por inyección, por lo que es necesario utilizar polímeros que muestren ESCR inusualmente buenos y otras propiedades físicas cuando se moldean en los artículos deseados. Dichos polímeros/mezclas pueden tener una serie de desventajas con respecto a otros polímeros/mezclas, tales como ser más caros, lo que requiere más tiempo de enfriamiento veces (y por lo tanto tiempos de ciclo más largos), que tiene una mayor rigidez (es decir, "sensación" más pobre), lo que requiere de composición más intensa o cara, etc.

[0006] Los siguientes ejemplos ilustran el nivel excepcionalmente alto de las tensiones que se moldean en los tubos cuando se fabrican mediante el proceso de moldeo por inyección en comparación con el proceso de extrusión.

[0007] Los tubos con dimensiones de 120 X 35 mm se moldearon por inyección usando el polímero DuPont 2020T, un polímero 1.1 MFI ampliamente utilizado 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 máxima resistencia al medio ambiente se requiere resquebrajamiento por tensión". 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, y se produjeron grietas significativas con menos de 5 apretones manuales del tubo. El resquebrajamiento por estrés ambiental de los mismos tubos se probó usando la prueba de ESCR como se describe aquí y, a pesar de las afirmaciones de "resistencia máxima" al resquebrajamiento por estrés ambiental, se descubrió que era totalmente inadecuado para moldear tubos de paredes delgadas por moldeo por inyección. Esto está en marcado contraste con su estado como un "polímero de elección" para tubos fabricados por el proceso de extrusión. La dramática degradación de las propiedades de 2020T cuando se moldea por inyección se debe casi exclusivamente al nivel excepcionalmente alto de tensiones moldeadas y orientadas en relación con las de los tubos extruidos del mismo material.

[0008] En otra ilustración del nivel muy alto de moldeo en tensiones inherentes en tubos moldeados por inyección, Dowlex 2517, un MFI LLDPE 25, se moldeó en 150 tubos x 50mm. 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 establece que en una prueba comparativa un Dowlex LLDPE de alto flujo tiene un ESCR en aceite unas 80 veces mejor que el logrado por un LDPE de alta presión con densidad e MFI 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, contrariamente a estas observaciones, hemos encontrado que cuando estos polímeros se moldean en forma de tubos de paredes delgadas y los ESCR se prueban posteriormente utilizando la prueba de ESCR como se describe aquí, tanto el "Dowlex" LLDPE 2517 de Dow como el LD 8153 de Kemcor (una LDPE de presión alta con MFI y densidad similares) se desempeñó mal en 10% Teric N9 a 50°C, y ambos fallaron en 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.

[0009] Como una indicación de la medida del aumento de la tensión en la zona de un tubo que se dobla y se sella con respecto al tubo no sellado (es decir, abierto), la tensión en el área resultante de sellado se calculó usando la fórmula:

$$\text{Tensión en polímero} = \text{Radio de pliegue/Cuadrado del espesor de la tira.}$$

[0010] Suponiendo un radio nominal para una tira de polímero plana de 1 metro y un espesor de tira de 0,5 mm (un espesor de pared típico para un tubo), la deformación del polímero sin sellar es de 0,00025. Cuando está sellado, 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, sellar el tubo da como resultado un aumento de la tensión 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 tensión presenta pocos problemas en términos de rendimiento de ESCR y/o resistencia al desgarro. Es decir, los artículos de recocido hechos usando estos polímeros en combinación con el proceso de extrusión no es probable que 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 flexibles de pared delgada, 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 a la falla 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.

[0011] Se ha encontrado ahora que el recocido de un artículo moldeado de pared delgada de inyección flexible justo

antes, durante o después de que el artículo ha sido llenado y/o distorsionado a su forma final requerida significativamente mejora la ESCR y un número de otras propiedades físicas del artículo, como la resistencia al desgarro en la dirección del flujo del polímero cuando se mide utilizando el método de prueba Gullwing Tear (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 su ESCR, etc., permite el uso de polímeros/mezclas para la fabricación de artículos flexibles de paredes delgadas que, en su condición no recocida, darían como resultado artículos flexibles de paredes delgadas que son marginal o inadecuado para el envasado de productos particulares. Durante el proceso de recocido, el artículo puede, si se calienta o trata de otro modo lo suficiente como para ablandarse, y/o en los casos en que el artículo esté suficientemente soportado para evitar la distorsión no deseada del artículo, derretir el polímero, ser reformado mediante la aplicación de fuerzas apropiadas por varios equipos.

[0012] Aunque no se desea estar ligado por la teoría propuesta, se cree que el rápido enfriamiento del polímero durante la etapa de moldeo por inyección a partir de un estado fundido por debajo de la temperatura de solidificación del polímero da como resultado la captura de diversas tensiones y deformaciones en la pieza sólida, y que se introducen 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 grietas de tensión y flexión física, y por lo tanto al fracaso. Este es particularmente el caso en el período inmediatamente posterior al llenado y sellado cuando, debido a la distorsión de la moldura resultante del sellado, las tensiones dentro de la moldura son más altas (hasta cierto punto, se "relajan" y se disipan durante un tiempo prolongado) y el agente de resquebrajamiento por tensión está en contacto directo con el artículo y puede "atacar" las áreas altamente estresadas en el período posterior al llenado y sellado para provocar un fallo. Se cree que al recocer el polímero, las tensiones se alivian antes de que los agentes de grietas de tensión puedan "atacar" el polímero estresado para provocar un fallo. Si las tensiones no se alivian de inmediato, se cree que para muchas formulaciones de polímeros, el agente de grietas de tensión puede causar la falla del artículo antes de que la relajación "normal" del polímero pueda reducir la susceptibilidad a la falla del artículo.

[0013] El grado de moldeo en tensiones, y por lo tanto el grado de reducción de la ESCR y otro rendimiento propiedad puede variar algo de moldeo para el moldeo y en el tiempo. Por lo tanto, es difícil compensar de manera confiable y precisa la variación en la reducción de ESCR entre molduras en ausencia de tratamiento de recocido. Una complicación adicional es que debido a la reducción gradual de las tensiones en el tiempo junto con el hecho de que la extensión de la reducción del estrés dependerá de las condiciones (principalmente tiempo y temperatura) bajo las cuales los artículos son almacenados antes y después del llenado y sellado, no es posible pronosticar de manera confiable y consistente cuánto tiempo puede tomar para que todos los tubos hechos de una formulación de polímero en particular sean adecuados para su uso debido a la reducción del estrés natural. Por este motivo, entre otros, para minimizar la posibilidad de fallas comerciales 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 se encuentra en un estado estresado. 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 una "sensación" y flexibilidad menos que ideales. Por lo tanto, es ventajoso que las tensiones moldeadas puedan aliviarse antes de que puedan afectar de manera adversa el rendimiento comercial del artículo de paredes delgadas.

[0014] Se ha encontrado que, siempre que el moldeo en tensiones en el artículo moldeado por inyección se alivian en mayor o menor medida antes de que el potencial de resquebrajamiento por tensión de producto que se introduce en el artículo tiene tiempo suficiente en contacto con el polímero en su estado estresado para causar o iniciar el resquebrajamiento, se pueden producir artículos moldeados por inyección de paredes delgadas y flexibles con ESCR mejorado y otras propiedades de rendimiento. Además, se ha encontrado que el recocido de los artículos permite que se use una gama mucho más amplia de polímeros y mezclas de polímeros en la fabricación de artículos de paredes delgadas flexibles comercialmente útiles de lo que es el caso si no se practica el recocido.

[0015] 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 empaca y luego se envía a otra ubicación para el llenado y sellado) y se desea efectuar el recocido de el moldeo antes del artículo que se envía, lo más convenientemente, inmediatamente después del moldeo, muchos de los beneficios del recocido justo antes, durante y/o después de la distorsión del artículo aún se pueden lograr mediante el recocido posterior al moldeo. Los beneficios de esto pueden no ser tan pronunciados como los que se pueden lograr mediante el recocido después de que el artículo ha sido distorsionado, pero pueden, sin embargo, depender de la formulación del polímero y las condiciones de moldeo, sin embargo, valen la pena.

[0016] Los beneficios de recocido de post-moldeo, pero pre-llenado son más notables en las zonas de la pieza moldeada que se somete a menos tensiones adicionales sobre engaste y sellado. Estas áreas son con mayor frecuencia aquellas que están relativamente distantes del área de "engarzado y sellado", por ejemplo, aquellas áreas relativamente cercanas a la cabeza y los hombros de un tubo. Hemos encontrado que las áreas del moldeado que se recocen, se dejan enfriar (si el proceso de recocido eleva la temperatura del molde por encima de su temperatura de recocido previo) y luego se someten a una distorsión considerable, como ocurre en y alrededor del área sellada durante

un engarzado y la operación del sello puede manifestar un rendimiento de ESCR dramáticamente deteriorado en relación con las mismas áreas considerablemente distorsionadas en molduras no recocidas equivalentes. Esto se ilustra mediante la prueba de ESCR como se describe en este documento, en el que tres conjuntos de tiras de la mezcla de polímeros tomados de la misma área de las molduras 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 de que el grapado fallara en 190 horas
- El 25% de las tiras sin recocer fallaron en 190 horas
- Prácticamente todas (94%) las tiras recocidas antes del grapado fallaron en solo 3,5 horas.

Descripción de la invención

[0017] Como los resultados anteriores ilustran, recocido de tubos cuando están en un estado de estrés mejora significativamente su ESCR relativa a los tubos no apareados, mientras que el recocido de tubos en un estado sin tensión y, posteriormente, haciendo hincapié en los resultados en la reducción drásticamente ESCR.

[0018] Por lo tanto, de acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso para la fabricación de artículos flexibles de pared delgada que comprende moldear por inyección un cuerpo del artículo a partir de un material plástico; adaptar el cuerpo para formar el artículo; y recocido del material plástico.

[0019] El recocido se define generalmente como el proceso para eliminar o disminuir las tensiones 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 a menudo empleadas cuando se recogen termoplásticos incluyen una que extrae los termoplásticos de una fuente de calor, y la otra que hace que disminuya el calor de la fuente de calor. Ambas técnicas a menudo se denominan técnicas de recocido a granel ya que implican calentar el interior y el exterior de los termoplásticos. El primero generalmente se logra en transportadores de recocido y el segundo 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 practicar el paso. En otras realizaciones menos preferidas, el recocido se puede practicar aplicando presión, compresión o tensión durante un corto tiempo.

[0020] Es de interés creciente para reducir las tensiones y deformaciones de los termoplásticos sin el empleo de técnicas de mayor recocido tales como las descritas anteriormente. En consecuencia, se puede emplear un proceso para reducir las deformaciones en los termoplásticos mediante el recocido de la superficie que preserva de forma inesperada y simultánea las propiedades físicas y químicas de los termoplásticos. El recocido de la superficie se define como calentar la capa externa 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 espesor en el caso de una pared de 0,5 mm de artículo de espesor. Además, no hay ninguna limitación con respecto a la fuente de calor que se utiliza en este recocido de la superficie además de que no hace que la capa externa del termoplástico y la porción interna del termoplástico se calienten a la misma temperatura, en donde la porción interna se define como cualquier parte del termoplástico sin incluir la capa externa como se definió previamente. Así, el calor puede penetrar en la porción interna; sin embargo, la porción interna es más fría que la capa externa después de que la capa externa de la película es recocida en la superficie. Por lo tanto, se evita el recocido a granel. El recocido de la superficie es particularmente efectivo en términos de aumentar el ESCR de un artículo flexible de pared delgada cuando la superficie que se recocce es la superficie que entrará en contacto con el agente de resquebrajamiento por tensión. La pared interior de un tubo u otro recipiente, con preferencia a la pared exterior de un tubo u otro recipiente, es un ejemplo de una superficie para la cual el recocido de la superficie es particularmente efectivo. Esto se debe a que una pared interior recocida de un tubo u otro contenedor presenta al agente de grietas de tensión con una superficie con tensión reducida y, por lo tanto, un ESCR mejorado en relación con una pared interior no recocida, minimizando así las posibilidades de que el agente de grietas de tensión pueda iniciar resquebrajamiento por tensión que eventualmente podrían conducir a la falla del tubo o contenedor. Si la superficie externa del tubo o recipiente es la superficie recocida, el agente de resquebrajamiento por tensión puede iniciar el resquebrajamiento en la superficie interior no recocida con la que está en contacto inmediato, debilitando potencialmente el tubo o recipiente. El recocido de la superficie interior de un tubo u otro recipiente se puede lograr mediante el soplado de aire caliente sobre dicha superficie, la proximidad de una fuente de calor radiante a la superficie interior u otro medio adecuado familiar para los expertos en la materia.

[0021] El recocido del artículo de paredes delgadas moldeadas 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 la radiación infrarroja lejana, infrarroja, ultravioleta y de microondas. Alternativamente, energía sónica, supersónica y/o ultrasónica, energía eléctrica, arco de electrones, haz de electrones, plasma (p. ej., corona, descarga luminosa, etc.), vapor, gas calentado (p. ej., aire caliente), campos magnéticos, radiación ionizante, láseres, radiofrecuencia y contacto directo con superficies calientes o vibratorias, se pueden emplear. Preferiblemente, la etapa 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 adapte para formar el artículo.

- 5 **[0022]** 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 suficientemente alta para facilitar el recocido del artículo a través de la transferencia de calor desde el medio para el propio artículo. En este caso, el medio calentado puede insertarse antes, durante o inmediatamente después de la distorsión (si existe) 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 medio mismo. 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 que se sellará 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 que 18°C, más preferiblemente mayor que 22°C, incluso más preferiblemente mayor que 25°C, aún más preferiblemente mayor que 30°C, y lo más preferiblemente mayor que 35°C.
- 10
- 15 **[0023]** 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 pueda dirigir el artículo 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 rango 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 es inactivo o agitado, si el tamaño del baño o el número de artículos da como resultado una fluctuación de 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 retorta de algunos alimentos. Las piezas se pueden retirar del baño acuoso, secar y enfriar a temperatura ambiente.
- 20
- 25 **[0024]** En otras realizaciones preferidas, se emplea calefacción radiante, tal como calentamiento con luz infrarroja. Una ventaja del calentamiento radiante, especialmente con luz infrarroja, es la rapidez con la que se puede practicar el paso de calentamiento. Otra ventaja más es que se puede eliminar un paso de secado por separado.
- 30 **[0025]** Cuando uno o más tipos de radiación electromagnética es el agente de recocido, un artículo que comprende el polímero debe ser expuesto a la radiación durante un período de tiempo por lo menos suficiente para absorber suficiente energía para aliviar el estrés del polímero contra la fisuración bajo tensión en el mismo. La exposición ocurre en uno o más rangos de frecuencias que son capaces de ser absorbidos por el polímero y que son efectivos para aliviar el estrés sin o sustancialmente sin causar el ablandamiento o flujo del polímero inducido por el calor. La radiación electromagnética se selecciona entre radiación infrarroja, visible, ultravioleta, microondas, radio, láser y otros tipos de radiación electromagnética.
- 35
- 40 **[0026]** El tratamiento de recocido puede, dependiendo de los plásticos de materiales y el artículo, puede llevar a cabo antes, 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 todavía suficientemente caliente durante y después del proceso de distorsión para permitir el recocido del artículo distorsionado. Otro método de recocido usando calor es almacenar el producto envasado final en áreas de almacenamiento calentadas o naturalmente cálidas, cuya temperatura se eleva constantemente o periódicamente, o se permite que aumente a 22°C o más, más preferiblemente a 25°C o más, aún más preferiblemente 27°C o más, incluso más preferiblemente 30°C o más y lo más preferiblemente 35°C o más durante el tiempo suficiente para recocer el artículo o parte del mismo, medido por una mejora en la resistencia a la rotura de ESCR y/o Gullwing en la dirección del flujo del polímero con respecto al artículo no recocido o parte del mismo.
- 45
- 50 **[0027]** El artículo completo no necesita necesariamente ser recocido para conseguir los efectos beneficiosos de este aspecto de la invención. Si se desea, el proceso de recocido se puede dirigir a una o más áreas del artículo en el que se ha determinado que el recocido tendrá efectos particularmente beneficiosos, como las áreas del artículo moldeado por inyección que son más susceptibles a ESCR u otra falla mecánica. El recocido parcial del artículo se puede lograr, 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 ser recocidas selectivamente de manera beneficiosa incluyen el área engarzada/sellada y adyacente y otras áreas del tubo que están distorsionadas y, en consecuencia, se les imponen tensiones adicionales e inusuales como resultado del proceso de engarzado/sellado.
- 55
- 60 **[0028]** Además, la hibridación 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 tibio. Esto recocerá principalmente aquellas áreas del artículo que están en contacto y/o cerca del medio fluido tibio. 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 que se va a engarzar y sellar. Después del recocido inicial, y en una operación separada, el tubo puede engarzarse y sellarse en el extremo abierto, lo que recocerá esta porción del tubo.
- 65

[0029] La extensión de la hibridación deseada de un artículo particular puede determinarse por experimentación, y puede variar dependiendo de la extensión/intensidad de los efectos deletéreos de producto a ser envasado 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 resquebrajamiento por tensión) pueden empaquetarse de manera beneficiosa en artículos que han sido recocidos más extensamente que el mismo artículo destinado a usarse con un producto menos nocivo. Del mismo modo, 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 debido al llenado, engarzado y sellado, etc. pueden beneficiarse de un recocido más intenso de lo que lo haría de lo contrario sea el caso.

[0030] Se observa además en este documento que no existe ninguna 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.

[0031] Una vez calentado a la gama de temperatura deseada, el artículo puede ser enfriado o se deja enfriar como deseado. La etapa de enfriamiento puede comprender de manera similar varias técnicas de enfriamiento. Especialmente preferidas para su uso aquí son las técnicas de enfriamiento en seco. Por ejemplo, los artículos pueden enfriarse a temperatura ambiente con enfriamiento por convección de aire forzado. Alternativamente, se puede dejar que los artículos se enfríen naturalmente, 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, el calentamiento ultrasónico se puede usar en sustitución del calentamiento radiante. En otras variaciones, se puede emplear el calentamiento forzado por convección de aire caliente. Las piezas se pueden alimentar a un horno u otras zonas de calentamiento con varias combinaciones de calentamiento radiante y de convección.

[0032] No se limita particularmente el material plástico del artículo de acuerdo con este aspecto de la invención, siempre que es capaz de ser moldeado por inyección en un artículo de pared delgada flexible. De hecho, las formas preferidas del material plástico se describen a continuación de acuerdo con aspectos adicionales de la invención.

[0033] En general, como se describe en PCT/AU98/00255, se ha encontrado que es posible moldear por inyección artículos de paredes delgadas flexibles que tienen secciones relativamente largas de paredes delgadas por la selección de los polímeros utilizados en la inyección de moldeo de proceso que tiene un tiempo hasta el fallo de más de 10 horas cuando se prueba de acuerdo con el siguiente procedimiento de prueba de ESCR:

- i) una pluralidad (preferiblemente 6 o más) de tiras de polímero o mezcla de polímeros que incorporan cualquier tratamiento posterior al moldeo destinado al artículo final que tiene las dimensiones transversales de 0,65 mm de espesor y 10 mm de ancho se moldean por inyección en condiciones de alto cizallamiento, longitud de flujo larga, iguales o similares a las previstas para la fabricación del artículo flexible de paredes delgadas;
- ii) las tiras se doblan sobre sí mismas y se engrapan a 3 mm de la curva;
- iii) las tiras dobladas se sumergen en una solución de un agente de grietas de tensión tal 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;
- iv) las tiras se observan en busca de signos de grietas, cualquier signo de grietas se considera un fallo; y
- v) el tiempo de falla es cuando el 50% de las tiras muestran signos de resquebrajamiento.

[0034] La prueba ESCR descrita anteriormente fue desarrollada para simular las tensiones que se imponen en el área de un tubo que se riza y se sella después de realizarse la operación de engarzado y sellado, siendo un área del tubo engarzado y sellado que es particularmente susceptible a fallas 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 la ESCR de los polímeros cuando se moldean en molduras flexibles de paredes delgadas y posteriormente engarzadas y selladas, un hecho claramente ilustrado por la comparación entre los resultados de ESCR en los polímeros Dupont 2020T y Dowlex 2517 usando una prueba de ESCR "estándar" y la prueba mencionada anteriormente.

[0035] En general, a fin de seleccionar una mezcla de polímeros adecuados para la fabricación de artículos de pared delgada flexible, es necesario para la mezcla de polímeros tenga una ESCR, ensayada de acuerdo con el procedimiento anterior, de más de 10 horas. Preferiblemente, la ESCR de la mezcla de polímeros es mayor de 100 horas, más preferiblemente mayor de 200 horas y lo más preferiblemente mayor de 360 horas. Cuando el artículo de pared delgada es un tubo u otro recipiente utilizado para el envasado de una composición como un humectante o un champú que puede ser bastante agresivo para el artículo de pared delgada y provocar una degradación de sus propiedades con el tiempo, es deseable seleccionar una mezcla de polímeros que tenga una ESCR suficientemente alta de modo 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 el artículo de paredes delgadas se usa para el envasado de un material relativamente inerte, se puede tolerar una ESCR más baja.

[0036] La prueba de ESCR como se ha definido anteriormente se puede realizar usando una variedad de agentes de resquebrajamiento por tensión. El agente de resquebrajamiento por estrés preferido es Teric N9, un etoxilato de 9 moles de nonilfenol de Orica Australia Pty Ltd. También se pueden usar ventajosamente otros etoxilatos de nonilfenol. Se pueden usar otros agentes de resquebrajamiento por estrés y se seleccionarán basándose en el uso final deseado, por ejemplo aceites minerales, tensioactivos catiónicos, disolventes y otros agentes que serán evidentes para los expertos en la técnica.

[0037] La prueba de ESCR tal como se describe anteriormente se llevó a cabo bajo condiciones de moldeo iguales o similares a aquellas a ser utilizadas en la fabricación de artículos de paredes delgadas. Por ejemplo, cuando se pretende producir el artículo de paredes delgadas utilizando un molde que incorpore técnicas de oscilación de flujo de fusión, es ventajoso realizar las pruebas de ESCR en paneles producidos a partir de molduras hechas empleando técnicas de oscilación de flujo de fusión. De manera similar, las condiciones de moldeo destinadas a moldear los 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 molduras para su uso en la prueba de ESCR.

[0038] La idoneidad de un polímero o una 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 describe 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 engrapar los dos juegos de tiras, someter un juego de tiras al tratamiento de recocido propuesto (por ejemplo, una temperatura elevada de 50°C durante 30 minutos, permitir que las tiras se enfríen a 22°C) y se mantengan a 22°C durante 2 horas
- Insertar los dos juegos de tiras en el medio de rotura de tensión según lo prescrito por la prueba de ESCR.

[0039] El beneficio potencial de la presente invención se puede evaluar mediante la comparación de la resistencia de desgarramiento de ESCR y/o Gullwing del polímero cuando se prueba con y sin someterse al proceso de recocido cuando en el estado estresado. La presente invención es particularmente aplicable y útil para artículos de paredes delgadas en las que la diferencia en el tiempo hasta la falla, medida por la prueba de ESCR como se describe aquí, entre tiras recocidas y no recocidas de la mezcla de polímeros usada para fabricar el artículo es más de 5 horas preferiblemente más de 10 horas, más preferiblemente más de 20 horas, incluso más preferiblemente más de 30 horas, más preferiblemente más de 50 horas, incluso más preferiblemente más de 100 horas y lo más preferiblemente más de 350 horas.

[0040] Alternativamente, la idoneidad de un polímero o mezcla para la aplicación de la presente invención se puede determinar mediante la comparación de la resistencia al desgarramiento de Gullwing (medida en la dirección del flujo del polímero) de tiras recocidas y no recocidas no apareadas de molduras, tales como puede 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 desgarramiento 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 preferiblemente más del 20% más. La resistencia a la rotura de un artículo de pared delgada flexible moldeada por inyección es particularmente relevante cuando el artículo está hecho de polímeros que tienden a dividirse 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 desgarramiento 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 de paredes delgadas flexibles moldeadas por inyección porque tales polímeros y mezclas de los mismos pueden pasar la prueba de ESCR pero aún no es adecuada para artículos comerciales de paredes delgadas flexibles moldeadas por inyección debido a la baja resistencia al desgarramiento. Como se indicó anteriormente, el recocido de dichos artículos por medio de la presente invención puede mejorar su resistencia al desgarramiento hasta el punto en que el artículo desarrolla utilidad comercial.

[0041] La ventaja de la presente invención se ilustra mediante el siguiente ejemplo. Una formulación que consiste en 25% de Profax SC973 (100 MFI PP ex Basell), 34% Engage 8401 (30 MFI mPE ex Dupont-Dow) y 41% WSG 189 (100 MFI LDPE ex Qenos) se moldeó en 165 mm de largo por tubos cilíndricos de 0,5 mm de espesor en condiciones de moldeo diseñadas para introducir tensiones máximas en los tubos moldeados. El ESCR de las tiras recocidas y no recocidas cortadas de los tubos se evaluó utilizando el método ESCR descrito en este documento. Se descubrió que más del 60% de las tiras no recocidas tomadas de los tubos no recocidos fallaron la prueba de ESCR en 2 horas, mientras que no se observaron fallas en las tiras tomadas de los tubos que se habían recocido calentando las tiras engrapadas durante 30 minutos a 50°C, enfriar a 22°C y acondicionar a 22°C durante 2 h. Además, el 94% de las tiras no recocidas, en comparación con solo el 22% de las tiras recocidas, habían fallado en 360 horas. Esto ilustra que la presente invención mejora significativamente la ESCR de los artículos de paredes delgadas flexibles moldeadas por

inyección, y permite el uso de muchas mezclas de polímeros que pueden no tener una ESCR adecuada cuando se prueban de acuerdo con el método descrito en este documento y que están destinados para la fabricación de artículos comercialmente valiosos de paredes delgadas flexibles.

5 [0042] Los beneficios de la presente invención son más notables en los artículos de pared delgada flexible que tiene una sección delgada de menos de 1 mm de grosor y donde la sección delgada es sustancialmente continua durante más de 50 mm en la dirección de flujo de la mezcla de polímero fundido en el molde, preferiblemente mayor de 90 mm en la dirección del flujo de la mezcla de polímero fundido en el molde y lo más preferiblemente mayor de 100 mm en la dirección del flujo de la mezcla de polímero fundido en el molde.

10 [0043] Las mezclas de polipropileno isotáctico con copolímeros de propileno etileno que tienen 4% en peso a 35% en peso de etileno, ambos componentes que tienen secuencias de propileno isotácticas lo suficientemente largas para cristalizar se describen en el documento WO 00/01766. Dichas mezclas pueden ser adecuadas para la fabricación de tubos flexibles y otros recipientes que se someten a calentamiento por métodos tales como el llenado térmico con el producto que se requiere que el recipiente contenga y/o el tratamiento térmico del recipiente lleno por métodos tales como la retorta. Las mezclas que se ajustan a la especificación anterior comprenden 1% en peso a 95% en peso del polipropileno isotáctico y un copolímero de etileno propileno con más de 65% en peso de propileno y preferiblemente mayor que 80% en peso de propileno.

20 [0044] Las mezclas de varios polímeros de polipropileno y etileno, polímeros de α -olefina de propileno o buteno también pueden ser particularmente adecuados para la fabricación de tubos flexibles y otros recipientes que se someten a calentamiento mediante métodos tales como el llenado térmico con el producto que el recipiente es requerido para contener y/o tratar térmicamente el contenedor lleno por métodos tales como retorta. Las mezclas que se ajustan a la especificación anterior comprenden el componente (a) al 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 como metaloceno o catalizadores similares, y componente (b) al menos uno de un copolímero de etileno, propileno y/o buteno, preferiblemente un etileno, propileno o buteno de copolímero de α -olefina C2 a C20, más preferiblemente un copolímero de etileno de α -olefina C2 a C8 hecho con una variedad de catalizadores tales como metaloceno o catalizadores similares y que presenta una distribución súper aleatoria del copolímero dentro y entre las cadenas moleculares del polímero. Las mezclas consisten en 1% a 99% de componente (a) y 99% a 1% de componente (b), preferiblemente 30% a 99% de componente (a) y 70% a 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 más preferiblemente del 60% al 99% del componente (a) y del 40% al 1% del componente (b).

40 [0045] Como se observa en el documento PCT/AU98/00255, AU 200020674 A1, AU 72146-99, patente de innovación australiana nº 2002200093 y patente de innovación australiana 2002100211, mezclando al menos un agente compatible con al menos un polímero frecuentemente tiene el efecto de sustancialmente mejorando los ESCR. Dicha incorporación de un agente compatible también mejora con frecuencia la prueba de rotura Gullwing de la mezcla. El al menos un agente compatible es preferiblemente un polímero y cuando se mezcla con el al menos un polímero da como resultado mezclas que tienen propiedades que, cuando se usan para moldear artículos flexibles de pared delgada tales como tubos flexibles moldeados por inyección, son superiores a los constituyentes originales o los polímeros limpios. Este fenómeno se usa ventajosamente para formular mezclas adecuadas para el moldeo por inyección de los artículos flexibles de paredes delgadas de la invención.

50 [0046] El solicitante ha encontrado que una clase particular de agentes compatibles es particularmente útil en mezclas para la fabricación de artículos de paredes delgadas flexibles por moldeo por inyección. Esos son polímeros compatibles con alto flujo de fusión. Se ha encontrado que las mezclas que incluyen tales agentes compatibles son particularmente el proceso descrito anteriormente en relación con el primer aspecto de la invención, y también pueden ser útiles en procesos que no incluyen el recocido descrito anteriormente del artículo formado.

55 [0047] Por lo tanto, según un segundo aspecto de la invención, se proporciona un proceso para la fabricación de artículos de paredes delgadas flexibles que comprende moldeo por inyección de una mezcla de (a) al menos un polímero y (b) al menos un polímero compatible de alto flujo de fusión.

[0048] Se apreciará que la siguiente discusión de las mezclas de acuerdo con el segundo aspecto de la invención será igualmente aplicable a los procesos del primer aspecto de la invención.

60 [0049] El polímero compatible de alto flujo de fusión tendrá generalmente un MFI de mayor que 100, preferiblemente mayor que 200, más preferiblemente mayor que 300, y puede tener un MFI de mayor que 500, aún mayor más allá de 1000 y aún más mayor que 1500. Uno o más de los componentes poliméricos de uno o ambos (a) y (b) se producen ventajosamente con un metaloceno o un sistema de catalizador similar.

65 [0050] En la mezcla de polímeros, el componente (a) es preferiblemente de aproximadamente 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 se forma generalmente mezclando los componentes de la mezcla (a) y (b) en condiciones de mezcla de alto cizallamiento u otros medios capaces de producir una mezcla íntima, como en reactores paralelos o en serie, cada reactor produce 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 materia.

[0051] La mezcla de polímeros se puede preparar por extrusión de todos o algunos de los componentes de la mezcla de polímero y la extrusión resultante picada y utilizada 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 mezcla antes y durante la fusión de la mezcla de polímeros en el presente proceso.

[0052] El polímero compatible de alto flujo de fusión puede seleccionarse del grupo que consiste de acetato de vinilo de etileno; alcohol etileno 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, densidad baja, densidad media y densidad alta y sus copolímeros; polipropileno, polibutileno y copolímeros de los mismos; éteres de poliéster; poliéter-ésteres (tales como la gama Hytrel de DuPont); copolímeros de acrilonitrilo-metacrilato; copolímeros de bloques 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 en bloque de monómeros dihidroxilados; ésteres insaturados de injerto de propileno; poliolefinas modificadas que comprenden grupos funcionales amida, epoxi, hidroxilo o aciloxi C2-C6; otros compatibilizadores poliméricos adecuados para usar 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 etileno y/o metilo de etileno y/o propileno, y resinas de copolímero de ácido etileno acrílico y ácido metacrílico.

[0053] También se incluyen mezclas de polímeros compatibles, tales como un ionómero neutralizado tal como Surlyn (Dupont) y EEA y/o EMA y/o EMAA. Por ejemplo, un ionómero parcialmente neutralizado con MFI bajo como 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 de Surlyn. Los expertos en la materia 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.

[0054] Las poliolefinas sustituidas con alquilcarboxilo pueden incluir poliolefinas sustituidas donde los grupos carboxilo se derivan de ácidos, ésteres, anhídridos y sales de los mismos. Las sales carboxílicas incluyen ácidos carboxílicos neutralizados y a menudo se denominan 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 el polietileno ácido metacrílico y polietileno ácido acrílico y sus sales. Los copolímeros de anhídridos de ácidos orgánicos incluyen copolímeros de anhídrido maleico, así como copolímeros de anhídridos cíclicos.

[0055] Los compuestos de poli-2-oxazolina y fluoroelastómeros también son adecuados para su uso como un agente compatible de alto flujo de fusión. Se prefiere la incorporación de 1-40%, lo más preferiblemente 2-20% de compuestos de poli-2-oxazolina. Estos polímeros compatibles mejoran la adhesión de la mezcla de PE a varios sustratos, lo que puede hacerlos útiles para imprimir o etiquetar. El polímero compatibilizante comprende un sustrato de copolímero de α -olefina injertado con cantidades de polímero de monovinilideno aromático. 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 copolímeros de estireno-1,4-butadieno-butileno-estireno (copolímeros SBBSA), 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 flexibles de paredes delgadas.

[0056] Muchos copolímeros de etileno son también útiles como polímeros compatibles de 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.

[0057] Las mezclas de polímeros incluyen preferiblemente (a) al menos un polímero que tiene un MFI de mayor que 10, preferiblemente mayor que 20, más preferiblemente mayor que 30, incluso más preferiblemente mayor que 50, siendo preferiblemente el polímero un copolímero de etileno o propileno o interpolímero de buteno homo o α -olefina y preferiblemente producido con un metaloceno o catalizador similar que mostrará una distribución de composición estrecha, lo que significa que el contenido fraccional de comonómero de molécula a molécula será similar; y (b) al menos un polímero compatible con alto flujo de fusión, preferiblemente un interpolímero de etileno, propileno o buteno homo o α -olefina que tiene una velocidad de flujo de fusión mayor de 100 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 tengan propiedades iguales o similares a los polímeros producidos con metaloceno (por ejemplo, MWD estrecho o amplio, distribución de composición estrecha). Dichas mezclas pueden incluir opcionalmente aditivos bien conocidos por los expertos en la materia, y pueden incluir entre otros, aditivos que reducen las velocidades de transmisión de vapor de agua y/o oxígeno de los polímeros en los que se incorporan. Por ejemplo, y como se describe en el documento WO/02/074854, la adición de entre 0,5% y 3% de una resina alifática hidrogenada de bajo MW como el poli (diciclopentadieno) puede reducir la transmisión normalizada de vapor de humedad y, a veces, la velocidad de transmisión de O₂ de la mezcla y artículos hechos a partir de los mismos.

[0058] El polietileno, como se usa en el presente documento, 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 el presente documento, se refieren generalmente a una clase de copolímeros basados en 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.

[0059] Aunque el documento PCT/AU98/00255 informa que "una amplia variedad de polímeros de polipropileno que poseen una muy amplia gama de MFI (1-200+), densidades y cristalinidades producirán mezclas adecuadas para uso en el procedimiento de la presente invención", no describe ninguna ventaja particular que pueda derivarse de la incorporación de al menos un polímero compatible de cualquier naturaleza, incluidos los polímeros de polipropileno, con altas MFI, y de hecho no da ejemplos de polímeros compatibles con una MFI mayor que 100. En el contexto de esta solicitud de patente, un polímero compatible de alta MFI significa que uno o más polímeros compatibles generalmente tiene una MFI mayor de 100.

[0060] 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 al 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 en relación con el uso del mismo polímero o polímeros compatibles. pero con una MFI baja. También se ha descubierto que, siempre que el peso molecular del al menos un polímero compatible no caiga por debajo de un valor más allá del cual se niega su capacidad para mejorar la resistencia a la rotura y/o el ESCR 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 en relación con la incorporación de grados bajos de MFI del mismo polímero compatible. Por ejemplo, el polímero compatible con alto flujo de fusión frecuentemente tiene el efecto de aumentar la sensibilidad al cizallamiento y el MFI general de toda la mezcla, mejorando así sus propiedades de flujo. Además, debido a que generalmente hay una relación inversa entre MFI y algunas propiedades físicas de los polímeros, con frecuencia se encuentra 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 costo, efectividad de ESCR, etc., usar como un polímero compatible particular, pero los bajos grados de MFI de ese polímero (es decir, polímeros con MFI ≤ 100) tienen un módulo de flexión que es demasiado alto. En relación con la aplicación deseada y que da como resultado molduras y que son demasiado rígidas, la sustitución de un polímero compatible químicamente similar o idéntico con alto MFI 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 podía obtener anteriormente, al mismo tiempo que se reduce el impacto adverso en propiedades tales como "sensación" y un módulo de flexión más alto que normalmente se asociaría con grados de 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.

[0061] Sin desear limitarse 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 como "juntas". Estas "juntas" parecen absorber o dispersar tensiones en artículos hechos de la mezcla de polímeros. La presencia de estas "articulaciones" entremezcladas dentro del artículo parece absorber o disipar las tensiones dentro del artículo que de otro modo darían como resultado propiedades físicas disminuidas. Se cree que los beneficios obtenidos del uso de al menos un polímero compatible con alto flujo de fusión se deben principalmente a que se dispersan de manera más efectiva en el al menos un agente compatible en relación con versiones MFI más bajas del mismo agente compatible y que permiten formación de cada vez más pequeños tamaños de partículas de fase dispersa en relación con el que se puede obtener con versiones de bajo MFI del mismo polímero. En general, cuanto mayor sea el 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 de 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 de superficie total de un porcentaje en peso dado del polímero compatible, permitiendo así 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 en 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 (p. ej. 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 lo tanto, reducir a la mitad el radio de las partículas de polímero compatible aumenta el número de "juntas" que alivian el estrés dentro del molde por un factor de 8 y el área de superficie de la interfaz entre el polímero compatible y el polímero por un factor de 2. Ambos aumentos tienen el efecto potencial de mejorar las propiedades de moldeo, como los ESCR y la resistencia al desgarro.

[0062] Una vez más, sin desear estar ligado por la teoría, creemos que el aumento en el número de partículas y el área superficial del polímero compatible de la fase discontinua es una de las razones clave para muchas de las mejoras de propiedad (por ejemplo, ESCR, resistencia al desgarro) de la invención. Las mejoras en los ESCR, etc., que resultan de la incorporación de polímeros con un alto índice de MFI, a menudo permiten reducir el porcentaje de polímeros compatibles 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 en relación con un polipropileno de bajo equivalente de MFI que a su vez aumenta el ESCR global de la mezcla. Esta mejora de ESCR a su vez permite el uso de polímeros MFI más altos, lo que aumenta las características de procesamiento de la mezcla mientras se mantiene un rendimiento de ESCR aceptable.

[0063] Para cada tipo de polímero compatible habrá un límite superior en lo alto que puede estar el MFI (es decir, lo bajo que puede estar su peso molecular) antes de que comience a degradar inaceptablemente el rendimiento de una mezcla particular para su uso en una determinada aplicación. 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 e interacción entre ellos, así como el uso final del producto moldeado (por ejemplo, lo que se pretende empaquetar en el producto), y puede determinarse por 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 con alto contenido de MFI en relación con la misma mezcla, pero con una versión con bajo MFI 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. Nuevamente, los límites sobre cuán alto puede ser el MFI del polímero compatible con alto flujo de fusión, así como el nivel de incorporación que se puede lograr antes de que el rendimiento de la mezcla se degrade a un nivel inaceptable, se puede determinar mediante un experimento.

[0064] El polímero compatible con alto flujo de fusión puede producirse directamente en un reactor usando catalizadores apropiados (incluyendo metalocenos o catalizadores similares) y condiciones de procesamiento. El polímero compatible con alto flujo de fusión también puede prepararse mediante "resquebrajamiento" de polímeros MFI inferiores del mismo tipo por medio de diversos peróxidos u otros polímeros de encadenamiento molecular conocidos por los expertos en la técnica. Por ejemplo, un homopolímero o copolímero de polipropileno de 50 MFI se puede convertir en un homopolímero o copolímero de polipropileno de alto MFI (por ejemplo, un 300, 500, 1000 o 1500 MFI) por resquebrajamiento. El resquebrajamiento requerido para producir un polímero compatible con alto flujo de fusión de un MFI particular se puede lograr antes de la incorporación del polímero compatible con alto flujo de fusión en el polímero, produciendo así 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 resquebrajamiento capaz de romper el polímero al MFI requerido, agregando la combinación preparada de esta manera de polímero/agente de resquebrajamiento compatible con uno o más de los otros componentes de la mezcla y procesamiento de la mezcla resultante bajo condiciones (generalmente una temperatura suficientemente alta) suficientes para permitir que el agente de resquebrajamiento reduzca el MW (peso molecular) del polímero compatible a un nivel que dará como resultado el MFI deseado del polímero compatible. Si se utiliza este último método para lograr el polímero compatible con alto flujo de fusión, es necesario evaluar el impacto, si lo hay, del agente de resquebrajamiento en los otros componentes de la mezcla durante el procesamiento (es decir, evaluar cualquier grieta o reticulación involuntaria de los otros componentes de la mezcla por el agente de resquebrajamiento) y, si es necesario, ajustar la formulación de la mezcla para corregir las consecuencias de estos efectos en 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 cocontinua 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 materia. Por ejemplo, el polímero compatible con alto flujo de fusión y el polímero pueden producirse en un solo reactor en presencia de catalizadores apropiados. Alternativamente, se pueden producir en paralelo o en serie en dos o más reactores, o se puede agregar un componente polimerizado en su estado final a un reactor en el que se está produciendo el otro componente.

[0065] El polímero compatible de alto flujo de fusión del segundo aspecto de la presente invención es un polímero compatible o una mezcla de los mismos en el que al menos un polímero compatible generalmente tiene un MFI de

mayor que 100, preferiblemente mayor de 200, más preferiblemente mayor que 300 y potencialmente mayor que 500, o mayor que 1000, o aún mayor que 1500. A menos que se indique lo contrario, 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 en bloque o aleatorio de polipropileno, o una mezcla de los mismos, en donde 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 MFI mayor que 100, preferiblemente mayor que 200, más preferiblemente mayor que 300 y posiblemente mayor que 1500. Preferiblemente, el componente de polímero a base de propileno es isotáctico o homopolímero o copolímero de polipropileno 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 de metaloceno o polímeros de propileno catalizados similares. Sin embargo, los polímeros basados en propileno como los citados en el documento US 6.476.173 y que tienen MWD de hasta 20 a menudo producirán buenos resultados. Los polímeros como los citados anteriormente se producen convenientemente usando un sistema catalizador de metaloceno estereoespecífico. Los interpolímeros aleatorios de etileno/propileno/vinilo aromático tales como los interpolímeros de etileno/propileno/estireno también se pueden usar como el polímero compatible y/o compatible con alto flujo de fusión en la presente invención.

[0066] Una amplia variedad de polímeros compatibles de alto flujo en fusión a base de polipropileno, en particular cuando se mezclan con bajos plastómeros de peso molecular, sustancialmente polietilenos lineales, polietilenos ramificados de cadena larga de metaloceno y copolímeros de los polímeros de etileno mencionados anteriormente como el polímero, se producen mezclas adecuadas para 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 altos de MFI de estos copolímeros son adecuados como polímero o polímeros compatibles para su uso en la presente invención.

[0067] Polipropilenos de alto MFI adecuados como un polímero compatible de alto flujo de fusión para uso en el procedimiento de la presente invención incluyen polipropileno isotáctico, syndiotactic y atáctico y mezclas de los mismos de diversos MFIs, densidades y cristalinidades como producirían propiedades en productos moldeados por el deseado 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-metilo-1-penteno, 3-metilo-1-penteno, 3,5,5-trimetilo-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 modo que el monómero de α -olefina no contenga un resto cíclico con ninguna insaturación olefínica o cualquier estructura aromática. Las α -olefinas preferidas son las mono-olefinas. Estos copolímeros de propileno con un rango prescrito de niveles de comonómero se preparan preferiblemente mediante polimerización de las olefinas adecuadas en presencia de metaloceno soportado o no soportado o sistemas catalíticos similares.

[0068] Cuando el polímero compatible basado en propileno o bien consiste en, o contiene uno o más copolímeros, tales copolímeros están compuestos preferiblemente de propileno como monómero principal y una α -olefina distinta de propileno como 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 preferiblemente 98 por ciento en moles o más. El copolímero de polipropileno de la presente invención comprende preferiblemente un copolímero cristalizante al azar que tiene una distribución de composición estrecha tal como se puede producir mediante metaloceno o catalizadores similares.

[0069] Polietileno de alto MFI adecuado como el polímero compatible de alto flujo de fusión para uso en el procedimiento de la presente invención pueden incluir polietilenos de diversos MFIs, densidades y cristalinidades como producirían las propiedades deseadas en los 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 copolímero 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 gama de MFI (100-1500+), las densidades y las cristalinidades serán polímeros compatibles con alto flujo de fusión adecuados para su uso en el proceso de la presente invención.

[0070] Ionómeros de alto MFI y polímeros químicamente relacionados, tales como EEE, EVA y EMA proporcionan ventajas particulares como polímeros compatibles de alto flujo de fusión cuando se combinan con olefinas, en particular de los plastómeros de etileno o propileno, polietileno o polipropileno sustancialmente lineales, 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 producto de Surlyn (fabricado por DuPont) ejemplifica un grupo de copolímeros de etileno, llamados ionómeros. 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. Las 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 son particularmente preferidos, tales mezclas a veces proporcionan mezclas de polímeros con propiedades de barrera aumentadas y propiedades ópticas mejoradas en relación con las olefinas sin el ionómero.

5 **[0071]** La composición de mezcla de la presente invención comprenderá generalmente en el intervalo de aproximadamente 40 a aproximadamente 99,9 por ciento en peso del polímero que forma la fase continua o fase co-continua de la mezcla cuando se moldea y en el intervalo de aproximadamente 60 a aproximadamente 0,1% de un polímero compatible, del cual todo o parte es un polímero compatible con alto flujo de fusión. Estos son los rangos preferidos. El componente polimérico particular, el componente polimérico compatible particular y las cantidades
10 relativas de cada uno usado en la mezcla de esta invención dependerán de los requisitos de la aplicación particular para la que se utilizará la mezcla, economía y otros factores de proceso y pueden determinarse por la experimentación.

[0072] Con respecto al proceso físico de producción de la mezcla, mezclado suficiente debería tener lugar para asegurar que una mezcla uniforme, preferiblemente con el polímero compatible se dispersa finamente, se producirá
15 antes de la conversión en un producto terminado. Los expertos en la materia podrán determinar el procedimiento apropiado para mezclar los polímeros para equilibrar la necesidad de una mezcla íntima de los ingredientes componentes 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 y polímero compatibles con alto
20 flujo de fusión. Esto puede lograrse por varios medios que son bien conocidos por los expertos en la materia. Por ejemplo, el polímero y el polímero compatible se pueden producir en un solo reactor en presencia de catalizadores apropiados. Alternativamente, se pueden producir en paralelo o en serie en dos o más reactores, o se puede agregar un componente polimerizado en su estado final a un reactor en el que se está produciendo el otro componente.

25 **[0073]** Algunas propiedades preferidas de la composición final cuando está moldeada incluyen alta resistencia a la tracción, flexibilidad y resistencia al desgarro. El contenido extraíble para las composiciones de la invención y las molduras de las mismas es preferiblemente menor o igual a 2,0% en peso, más preferiblemente menor o igual a 1,6% en peso, lo más preferiblemente menor o igual a 1,4% en peso medido por ASTM D-5227.

30 **[0074]** De manera similar a la función de los agentes compatibles como se describe en PCT/AU98/00255, el polímero compatible con alto flujo de fusión de este aspecto de la presente invención se usa en una cantidad al menos suficiente para mejorar la resistencia al resquebrajamiento por estrés ambiental y/o resistencia a la rotura, medida por la prueba de rotura 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 fin de mejorar las
35 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 suavidad y flexibilidad. Típicamente, el polímero compatible con alto flujo de fusión se usa en una cantidad de aproximadamente 2 a aproximadamente 40 por ciento en peso de la mezcla de polímeros, aunque se pueden usar 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 ha encontrado que la inclusión de porcentajes de polímeros compatibles con alto flujo de fusión que son mayores de lo necesario para aumentar la resistencia al resquebrajamiento por estrés ambiental de la mezcla de polímeros a menudo también permitirá 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 sensación del producto. Por ejemplo, la incorporación de porcentajes mayores de los necesarios de un polímero compatible con alto flujo de fusión a base de polipropileno para mejorar la resistencia al resquebrajamiento por estrés 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 basado en polipropileno requerido para mejorar la resistencia al resquebrajamiento por estrés ambiental solamente. Las propiedades de tales mezclas del polímero compatible con alto flujo de fusión de la presente invención pueden modificarse adicionalmente mediante la selección de calidades adecuadas 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 como "tacto",
45 "suavidad", resistencia al impacto (especialmente resistencia al impacto a baja temperatura), alargamiento a la rotura, la resistencia al desgarro y/o la capacidad de respuesta de tal mezcla pueden modificarse sustancialmente utilizando un porcentaje relativamente bajo de polímeros de bajo módulo de flexión como los componentes de la mezcla basados en polietileno. Los ejemplos de polímeros adecuados basados en polietileno de bajo módulo de flexión incluyen plastómeros de bajo módulo de flexión como el plastómero DuPont-Dow Engage 8401 y algunos de los copolímeros de propileno/ α -olefina Tafmer XR de Mitsui. Además, se ha encontrado que la inclusión de porcentajes mayores que 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 lo 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 otros polímeros beneficiosos, esencialmente incompatibles, tales como nylons y EVOH, con mejoras concomitantes en propiedades tales como resistencia al desgarro y al impacto, propiedades de barrera, resistencia química y sensación del producto.
50
55
60
65

[0075] El polímero compatible de alto flujo de fusión que contiene la mezcla de polímeros puede incorporar también una variedad de otros aditivos. Los ejemplos de aditivos adicionales incluyen polímeros adicionales, agentes deslizantes, agentes antiadherentes, pigmentos, colorantes, cargas, antioxidantes, plastificantes, protección UV, polímeros modificadores de la viscosidad, aditivos (algunos de los cuales pueden ser polímeros) capaces de reaccionar o absorber sustancias perjudiciales. químicos como el oxígeno y otros polímeros liberadores de moho y modificadores de la resistencia de fusión, entre otros. Además, se pueden agregar a las mezclas compatibilizadores que mejoran varias propiedades de las mezclas, como la resistencia de la línea de soldadura, la compatibilidad entre el polímero y el polímero compatible con alto flujo de fusión, reducción de tamaño de partículas de fase dispersa, ESCR, resistencia al desgarro, etc. Los aditivos mencionados anteriormente y otros aditivos adecuados se pueden agregar 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 que uno o más de los aditivos es en sí mismo un polímero, por ejemplo, en el caso de algunos sistemas de eliminación de oxígeno, dicho polímero puede ser el polímero o polímero compatible de la mezcla de polímeros. Los aditivos no poliméricos pueden ser polímeros compatibles de la mezcla polimérica.

[0076] Una amplia variedad de polímeros se pueden usar como el polímero en mezclas con el polímero compatible de alto flujo de fusión de la presente invención. Estos polímeros incluyen homopolímeros y copolímeros de olefina, preferiblemente etileno o propileno o homopolímeros y copolímeros de buteno con olefinas y/o polienos C3-C20 α o β , preferiblemente olefinas C3-C8 α o β , teniendo tales polímeros densidades que varían de muy baja a alta densidad (la densidad oscila 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 copolimerizan con comonómeros tales como acrilatos de metilo, acrilatos de etilo, ácido acrílico, ácido metacrílico y otros comonómeros polares, ionómeros, copolímeros de estireno-etileno/buteno-estireno ABA, estireno, estirenos sustituidos 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 (p. ej., ciclopenteno, ciclohexeno y cicloocteno). Estos polímeros pueden fabricarse mediante una amplia variedad de métodos que incluyen procesos de alta y baja presión, utilizando una amplia variedad de catalizadores como Ziegler-Natta y metallocenos, y tienen estructuras moleculares que van desde lineales hasta altamente ramificadas, por lo que se incluyen LDPE, MDPE y HDPE. Particularmente adecuados para su uso en la presente invención son plásticos, 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 polímeros de Montell's Catalloy son un ejemplo) y los polímeros y copolímeros de propileno fabricados con metalloceno o catalizadores similares y que se caracterizan por una distribución súper aleatoria de los copolímeros. Los copolímeros de propileno aleatorios son adecuados para la producción de molduras 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 descritos por Ser. de EE.UU. N° 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", cuya divulgación se incorpora aquí como referencia, polietileno reciclado (por ejemplo, polietileno de alta densidad reciclado postconsumo recuperado de botellas de residuos).

[0077] Como se ejemplifica en el documento JP 07316356, JP 07316355 y JP 07330982, mezclas de PP cristalino en combinación con elastómeros de etileno/estireno/ α -olefina pueden ser adecuados como polímero para la producción de artículos de paredes delgadas flexibles.

[0078] También adecuados para uso como polímeros son polímeros lineales o ramificados isotácticos, particularmente homopolímeros de polipropileno y polibuteno o copolímeros al azar que tienen una estructura en la que su tacticidad varía dentro del intervalo de entre 25 y 60% de [mmmm] concentración de pentadas. Esta variación en la tacticidad se debe, de acuerdo con la invención, a la distribución estadística de los errores estereoscópicos en las cadenas poliméricas. Dichos polímeros se describen, entre otros, en WO 01/27169 (P&G), WO/99/52955 (Rieger) y WO 99/52950 (Rieger).

[0079] También adecuados para uso en la presente invención son polímeros isotácticos lineales o ramificados que tienen una secuencia arbitraria o bastante regular de bloques isotácticos y atácticos dentro de las moléculas de polímero, tal como se describen en WO/99/29749 (ExxonMobil). El documento WO/99/2949 describe una poliolefina ramificada que tiene cadenas laterales cristalinas y un esqueleto amorfo en el que al menos el 90 por ciento en moles de las cadenas laterales son polipropileno isotáctico o sindiotáctico y al menos el 80 por ciento en moles del esqueleto es polipropileno atáctico.

[0080] Especialmente cuando los polímeros como se describen en las patentes de P&G, Rieger y ExxonMobil se incorporan, de acuerdo con la invención, en mezclas que tienen un MFI mayor que 10, preferiblemente mayor que 20 más preferiblemente mayor que 30 y lo más preferiblemente mayor que 50, y aún más preferiblemente los polímeros tienen un MFI mayor que 10, preferiblemente mayor que 20 más preferiblemente mayor que 30 y lo más

preferiblemente mayor que 50, pueden usarse, de acuerdo con la invención, como el único polímero o, no de acuerdo con la invención, como un polímero compatible o polímero compatible con alto flujo de fusión y puede tener una distribución de peso molecular estrecha o amplia. Los polímeros como los descritos anteriormente a menudo son particularmente adecuados para la producción de artículos flexibles de paredes delgadas en relación con 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 polímeros compatibles o polímeros compatibles con alto flujo de fusión, es ventajoso, aunque no necesario, que se use junto con un polímero que esté hecho del mismo monómero que el polímero compatible o polímero compatible con alto flujo de fusión porque esto da como resultado una mayor compatibilidad/estabilidad entre el (los) polímero(s) y permite un reciclado más fácil de artículos de paredes delgadas flexibles moldeadas por inyección producidas a partir de tales mezclas. Por ejemplo, si el polímero es, de acuerdo con la invención, un homopolímero o copolímero de polipropileno con una tacticidad que varía entre el 25 y el 60% de la concentración de pentad [mmmm], se puede mezclar con un homopolímero o copolímero de polipropileno con una mayor tacticidad para producir una mezcla adecuada para su uso en artículos flexibles de paredes delgadas. Alternativamente, estos polímeros pueden usarse junto con otros polímeros para formar mezclas que son adecuadas para su uso para fabricar artículos de paredes delgadas moldeadas por inyección flexibles. Por ejemplo, estos polímeros pueden mezclarse con polietilenos y copolímeros de diferentes tipos, incluidos LDPE, MDPE y HDPE, que a su vez pueden fabricarse utilizando una variedad de diferentes técnicas de fabricación, catalizadores y copolímeros como los descritos en PCT/AU98/00255 y en este documento. Preferiblemente, el polietileno se fabrica usando metaloceno o catalizadores similares.

[0081] En muchas mezclas adecuadas para la presente invención, es ventajoso incorporar al menos dos polímeros en mezclas, con al menos un polímero que tiene una cristalinidad más alta, y preferiblemente un MFI más alto, que el al menos otro polímero. Es preferible, aunque no esencial, que el polímero de mayor cristalinidad tenga una cristalinidad que sea al menos 5% mayor, y preferiblemente 10% o más mayor que la cristalinidad de al menos otro polímero. El polímero de alta cristalinidad puede fabricarse mediante una variedad de métodos que utilizan 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 las mezclas en las que se incorpora un polímero de alta cristalinidad con al menos un polímero de menor cristalinidad (que es preferiblemente un polímero de metaloceno), a menudo se obtienen mejores resultados de ESCR cuando el polímero de alta cristalinidad tiene una amplia MWD (distribución de peso molecular). Se puede producir un amplio polímero de alta cristalinidad MWD (es decir, multimodal) mediante una variedad de métodos. Estos incluyen:

- 1) Mezclar íntimamente dos o más polímeros que tienen diferentes MFI en un equipo de mezcla apropiado;
- 2) Producir polímeros bimodales o multimodales mediante reactores "en tándem"; y
- 3) Producir polímeros bimodales o multimodales en un solo reactor usando catalizadores apropiados.

[0082] Como un ejemplo de un polímero de alta cristalinidad multimodal, si una formulación para la fase continua de una mezcla adecuada para la producción de artículos de paredes finas flexibles requiere un LDPE de densidad de 40 MFI 0,92 como el polímero de alta cristalinidad en un 30 MFI, se puede obtener un polímero de metaloceno de densidad de 0,885 como Engage 8401, 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 un LDPE de densidad 60 MFI 0,92. Las propiedades y MFI de la mezcla de los dos polímeros de alta cristalinidad en el polímero pueden variarse aún más variando la relación entre 20 MFI y 60 MFI, permitiendo así que una persona experta en la técnica varíe las propiedades de la mezcla según desee. Las diferencias de densidad relativamente menores entre los dos componentes poliméricos de alta cristalinidad generalmente no son críticas para el rendimiento de la mezcla, por lo que en el ejemplo anterior, el componente 20 MFI puede tener una densidad de 0,923 y el componente 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 se puede determinar mediante experimentación.

[0083] Se ha encontrado que plastómeros, polietilenos sustancialmente lineales, polietilenos de metaloceno ramificado y copolímeros de los polímeros de etileno mencionados anteriormente, interpolímeros de α -olefina de propileno y polímeros de propileno de metaloceno e interpolímeros son polímeros para uso preferido en la presente invención para la producción de productos de paredes delgadas, y especialmente para la producción de artículos flexibles de paredes delgadas. 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 y metaloceno es su distribución de la composición, es decir, la uniformidad de distribución del comonómero dentro y entre las moléculas del polímero. 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 y metaloceno se fabrican generalmente usando catalizadores que se sabe que incorporan el comonómero muy uniformemente entre las moléculas de polímero que producen. Por lo tanto, la mayoría de las moléculas de un plastómero particular, 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 y metaloceno tendrán aproximadamente el mismo contenido de comonómero, y dentro de cada molécula el comonómero 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 generalmente producen copolímeros que tienen una distribución de composición considerablemente más amplia, y en el caso de los copolímeros, la distribución de comonómero en los polímeros así producidos variará ampliamente entre las moléculas de polímero, y también se distribuirá menos al azar dentro de una molécula dada. Además, el grado de ramificación de cadena larga es más consistente entre las moléculas producidas por metaloceno o catalizadores similares que los producidos por ZN o catalizadores similares.

[0084] Plastómeros, polietilenos sustancialmente lineales, polietilenos ramificados por metaloceno y copolímeros de los polímeros de etileno mencionados anteriormente, los interpolímeros de α -olefina de propileno y los polímeros e interpolímeros de propileno de metaloceno se prefieren 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 relación 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 al menos un copolímero de α -olefina C3-C20. El término "interpolímero" se usa en el presente documento para indicar un copolímero o un ter-polímero o similar. Es decir, al menos otro comonómero se copolimeriza con etileno o propileno para formar las α -olefinas interpolímeras. Generalmente, las α -olefinas adecuadas para la co-polimerización con etileno o propileno para formar plastómeros contienen en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 20 átomos de carbono, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 3-16 carbonos, lo más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 3-8 átomos de carbono. Ejemplos ilustrativos no limitantes de tales α -olefinas preferidas son propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metilo-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno y 1-dodeceno y similares. Los comonómeros 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 preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 4 a aproximadamente 15 átomos de carbono. En una realización, el polieno es un dieno que tiene en el intervalo de aproximadamente 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono, y puede ser un dieno hidrocarbonado de cadena lineal, 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 molduras flexibles de pared delgada 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 al azar tales 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.

[0085] Cuando el polímero es un plastómero, polímero sustancialmente lineal o ramificado en el que propileno o buteno constituye más del 50% del polímero, el MFI de la α -olefina puede ser más alto que es generalmente aceptable cuando α -olefinas de etileno constituyen el polímero, debido a que las α -olefinas de propileno y buteno generalmente poseen mejores propiedades inherentes de ESCR en el mismo MFI en comparación con la mayoría de las α -olefinas de etileno. Por lo tanto, muchas α -olefinas de propileno y buteno, particularmente las preparadas por metaloceno o catalizadores similares, pueden tener MFI de hasta 200 y aún más y aún producir artículos aceptables de paredes delgadas flexibles 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 materia, pero preferiblemente será >30 , más preferiblemente >50 , y generalmente >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, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 2-8 átomos de carbono. Ejemplos ilustrativos no limitantes de tales α -olefinas son etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metilo-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 3 a 20 átomos de carbono, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 4 a aproximadamente 20 átomos de carbono, lo más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 4 a aproximadamente 15 átomos de carbono. En una realización, el polieno es un dieno que tiene en el intervalo de aproximadamente 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono, y puede ser un dieno hidrocarbonado de cadena lineal, cadena 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 al menos una α -olefina que tiene de 4 a 8 átomos de carbono utilizables en el presente documento incluyen, por ejemplo, 1-buteno, 3-metilo-1-buteno, 1-penteno, 4-metilo-1-penteno, 1-hexeno, y 1-octeno. Además, el copolímero puede contener como comonómero de 0,5 a 10% en peso de un dieno no conjugado, tal como 1,4-hexadieno, 5-metilo-1,5-

hexadieno, 1,4-octadieno, ciclohexadieno, ciclooctadieno, dicitlopentadieno, 5-etilideno-2-norbomano, 5-butilideno-2-norbomano o 2-isopropenilo-5-norbomano. Preferiblemente, estos copolímeros se preparan usando metaloceno o catalizadores 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 las molduras hechas de mezclas de estos materiales. En general, cuanto mayor sea el porcentaje de copolímero de etileno y/o α -olefina polimerizado con propileno o buteno, menor será el módulo de flexión del polímero resultante y, por lo tanto, más flexibles serán las molduras hechas a partir de ellos en los que dichos polímeros constituyen el polímero de la mezcla.

[0086] El documento US6355736 describe una composición de copolímero de bloques de propileno que comprende (A) un copolímero aleatorio de propileno- α -olefina con un contenido de propileno de 99,4 a 99,9% en moles y (B) un copolímero aleatorio de propileno- α -olefina con un contenido de propileno de 35 a 60 mol%. Describe además composiciones de copolímero de bloque de propileno en las que el contenido del copolímero aleatorio de propileno- α -olefina (B) es de 22 a 40% en peso, basado en el peso de la composición de copolímero de bloque de propileno. Tales copolímeros de bloques 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.

[0087] El documento US6458901 describe copolímeros de propileno adecuados para su uso como 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, al menos una olefina seleccionada del grupo que consiste en 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 al menos 7. La incorporación de olefinas cíclicas en polímeros que consiste en propileno, al menos una olefina seleccionada del grupo que consiste de olefinas que tienen 2 a 20 átomos de carbono, excepto resultados de propileno en 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 preferiblemente 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 80% en moles o menos, más preferiblemente 70% en moles o menos, particularmente preferiblemente 60% en moles o menos, más preferiblemente 50% en moles o menos, desde el punto de vista de la mejora de la flexibilidad de la composición de resina termoplástica.

[0088] El índice de distribución de ramificación de cadena corta (SCBDI) se define como el porcentaje en peso de moléculas que tienen un contenido de comonómero dentro del 15% del contenido de comonómero molar total medio. El SCBDI de los polímeros de propileno adecuados para la presente invención es preferiblemente mayor que aproximadamente 30%, y especialmente mayor que aproximadamente 50%, siendo alcanzables cifras de 70% o más.

[0089] Sin desear estar ligado 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 el MFI de la fase dispersa, también lo hace 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 ocurrir si el MFI de la fase dispersa se incrementa por encima de cierto nivel se debe al menos en parte a que la fase dispersa se vuelve miscible en la fase continua. Los polímeros de α -olefina de etileno o propileno de plastómero o de ramificación 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 los documentos US 5,278,272 y WO/02/0748 17. El material MWD más amplio exhibe una mayor velocidad de corte o dependencia de la tensión de corte. En otras palabras, generalmente cuanto más amplio es el MWD, mayor es el MFI efectivo con alto cizallamiento y, por lo tanto, mejores son las características de procesamiento. Sin embargo, como se observa en el documento WO/02/074817, que describe la producción de polímeros olefínicos de procesamiento más fácil al producir esencialmente dos o más polímeros con aproximadamente el mismo SCBDI pero diferentes MW (es decir, producir 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 que 60 pueden mostrar algunas características físicas deterioradas en relación con los polímeros con M_{wH}/M_{wL} menor que 60, y en general, se prefieren M_{wH}/M_{wL} menor que 60. el rango preferido de M_{wH}/M_{wL} es de 1,5 a 60, más preferiblemente de 1,5 a 40, aún más preferiblemente de 1,5 a 15. En algunas realizaciones, el M_{wH}/M_{wL} preferido está entre 3 y 15. Polímeros de olefina sustancialmente lineales de peso molecular amplio, plastómeros, y polietilenos y polipropilenos ramificados con metaloceno caracterizados por una alta relación I_{10}/I_2 MFI particularmente adecuada para la producción de tubos por el procedimiento de la presente invención.

[0090] Los polímeros con alto contenido de I_{10}/I_2 adecuados para la presente invención pueden ser producidos por una variedad de métodos. Estos incluyen:

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

[0091] Los catalizadores usados para producir polímeros bi o multimodales con alta I_{10}/I_2 pueden ser seleccionados para producir:

- 5 1) polímeros de distribución de peso molecular amplio (por ejemplo, copolímeros de polietileno con distribución de peso molecular en el intervalo de 3-30 tal como se describen en la patente de los Estados Unidos 5,281.679, o
 2) efectivamente dos o más polímeros, cada uno de los cuales tiene una distribución de peso molecular estrecha o ancha, según se desee. El documento US 5,539.076 describe un método de fabricación de
 10 polímeros de polietileno bimodales o multimodales con densidades entre 0,89 y 0,97 en un solo reactor.

[0092] Ejemplos de mezclas que utilizan los beneficios de la adición de un polímero compatible de alto flujo de fusión en el polímero se ilustran claramente mediante los siguientes ejemplos:

- 15 1) Una mezcla 25:37,5:37,5 de SC973:Engage 8401 : WSM 168 se moldeó por inyección en tubos y se ensayó 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 falla 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 ensayó el ESCR. Atofina 3960 es el polímero compatible en esta formulación, y es un 350 MFI PP obtenido
 20 de Atofina. Esta formulación mostró una tasa de falla de ESCR de 0% después de 360 horas, así como una claridad significativamente mejorada en relación con la fórmula comparativa.

[0093] La única diferencia entre las formulaciones 1) y 2) es la sustitución del polímero de flujo de alta fusión aproximadamente equivalente químicamente del polímero compatible para el polímero compatible, siendo la diferencia clave entre ellos que el MFI mucho más alto del polímero compatible de flujo de alta fusión en relación con el polímero compatible. La mejora significativa en el rendimiento de ESCR se debe al MFI mucho más alto (es decir, a un MW mucho más bajo) del polímero compatible con alto flujo de fusión en relación con el polímero compatible.

[0094] A continuación se describirán ejemplos de mezclas de acuerdo con el segundo aspecto de la invención. Se entenderá que los porcentajes de los diversos tipos de componentes de mezcla ilustrados en este ejemplo pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas de las molduras producidas a partir de los mismos, y que el rango de porcentajes de los tipos de componentes de mezcla que producirán molduras aceptables puede determinarse por experimentación. :

35 Ejemplo 1

[0095]

- 40 30% Engage 8401, una densidad de 0,885, 30 MFI polietileno de metaloceno de Dupont Dow
 45% WSM 168, una densidad de 0,919, 63 MFI LDPE de Qenos
 25% de Fina 3960, un homopolímero 350 MFI PP de Atofina.

[0096] Este ejemplo ilustra la incorporación de un polímero único de propileno compatible solo de alto flujo en fusión en una mezcla de un mPE y una alta cristalinidad LDPE adecuada para la fabricación de artículos de paredes delgadas flexibles.

Ejemplo 2

[0097]

- 50 45% Engage 8401, una densidad de 0,885, 30 MFI polietileno de metaloceno de Dupont Dow
 45% WSM 168, una densidad de 0,919, 63 MFI LDPE de Qenos
 10% de un homopolímero de 1000 MFI PP
 10% SC973, un copolímero de 100 MFI PP de Basell

[0098] Este ejemplo ilustra la incorporación de una combinación de un polímero de propileno compatible de alto flujo de fusión y un polímero compatible bajo propileno MFI en una mezcla de mPE/LDPE adecuada para la fabricación de artículos de paredes delgadas flexibles.

60 Ejemplo 3

[0099]

- 65 30% Engage 8401, una densidad de 0,885, 30 MFI polietileno de metaloceno de Dupont Dow
 15% WSM 168, una densidad de 0,919, 63 MFI LDPE de Qenos
 15% WRM 124, una densidad de 0,920 22 MFI LDPE de Qenos

40% de un homopolímero de 1500 MFI PP

[0100] Este ejemplo ilustra la incorporación de un polímero de propileno compatible con MFI muy alto en una mezcla de un mPE, un polímero compatible con LDFI MFI relativamente bajo (22) y un LDPE de MFI relativamente alto (63) adecuado para la fabricación de artículos flexibles de paredes delgadas.

Ejemplo 4

[0101]

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

[0102] 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 flexibles de paredes delgadas.

Ejemplo 6

[0103]

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

[0104] Este ejemplo ilustra la incorporación de un polímero con alto MFI no compatible con propileno en combinación con un ionómero con bajo MFI en una mezcla adecuada para la fabricación de artículos flexibles de paredes delgadas. En este tipo de formulación, el polímero no compatible con propileno de alto MFI se usa al menos en parte para aumentar el MFI del polímero compatible con bajo MFI, encontrándose dicho polímero compatible con bajo MFI como particularmente útil cuando se utiliza en composiciones para la fabricación de artículos flexibles de paredes delgadas 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

[0105]

70% de propileno/buteno con un contenido de buteno de 15%, un MFI de 50 y una MWD de <4 y hecho por un catalizador de sitio de metaloceno/individual.
 30% 4038 Exacto, un copolímero de etileno/buteno de densidad 0,885 de 125 MFI de ExxonMobil.

[0106] Este ejemplo ilustra la incorporación de un polímero compatible con alto MFI mPE en un copolímero de propileno/α-olefina, y que es adecuado para la fabricación de artículos flexibles de pared delgada.

Ejemplo 8

[0107]

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

[0108] Este ejemplo ilustra la incorporación de un polímero compatible de alto MFI PP en un copolímero de propileno/octeno α-olefina, y que es adecuado para la fabricación de artículos de paredes delgadas flexibles.

Ejemplo 9

[0109]

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

[0110] Este ejemplo ilustra la incorporación de un polímero compatible con PP alto en MFI en un copolímero de α -olefina de propileno/etileno sustancialmente lineal, y que es adecuado para la fabricación de artículos flexibles de pared delgada.

5 Ejemplo 10

[0111]

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

15 **[0112]** Este ejemplo ilustra la incorporación de un polímero compatible con MFI PP alto y MFI PP bajo en un plastómero de copolímero de α -olefina de propileno/buteno, y que es adecuado para la fabricación de artículos flexibles de pared delgada.

20 Ejemplo 11

[0113]

25 35% de Engage 8401, una densidad de 0,885, 30 MFI polietileno de metaloceno de Dupont Dow
22,55% de WSM 168, una densidad de 0,919, 63 MFI LDPE de Genos
22,5% de WRM 124, un 0,92 de densidad 22 MFI LDPE de Genos
20% de un copolímero de 750 MFI PP

30 **[0114]** 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 MFI PP alto.

Ejemplo 12

[0115]

35 40% Engage 8407, una densidad de 0,87, 30 MFI polietileno de metaloceno de Dupont Dow 22,55% WSM 168, una densidad de 0,919, 63 MFI LDPE de Genos 22,5% WRM 124, una densidad de 0,92 22 MFI LDPE de Genos 15% de un homopolímero de 1000 MFI PP

40 **[0116]** 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 MFI PP alto.

Ejemplo 13

45 **[0117]**

50 90% de copolímero de propileno/buteno con un contenido de buteno del 30%, un MFI de 70 y un MWD de <4 y hecho por un catalizador de metaloceno/sitio único.
10% de un copolímero de 500 MFI polietileno o etileno α -olefina hecho con un catalizador de metaloceno.

[0118] Este ejemplo ilustra la incorporación de un polietileno de MFI alto o copolímero de α -olefina de etileno 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 de 0,5% a 49% dependiendo de los requisitos del uso final.

55 Ejemplo 14

[0119]

60 90% de propileno/buteno con un contenido de buteno de 30%, un MFI de 150 y una MWD de >4 y hecha por un catalizador de sitio de metaloceno/individual.
10% de un polietileno de 500 MFI, preferiblemente hecho por un catalizador de metaloceno/sitio único.

[0120] Este ejemplo ilustra la incorporación de un polietileno de alto MFI como el polímero compatible en combinación con un polímero de polipropileno de alto MFI compatible.

65 **[0121]** Además de la descripción anterior, los desarrollos en la producción de poliolefinas altamente ramificadas han

5 permitido la producción de polímeros de estrella, peine, nanogel y otros polímeros similares. Estos polímeros presentan una pluralidad de brazos de poliolefina unidos 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 del esqueleto polimérico reactivo
 10 específico 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 homólogos lineales con el mismo peso molecular absoluto. Estos tipos de polímeros y mezclas hechos a partir de los mismos pueden ser particularmente adecuados para la producción de molduras de paredes delgadas flexibles moldeadas por inyección. El comportamiento reológico de estos polímeros
 15 con ramificación controlada muestra características sorprendentes y útiles. Estos polímeros frecuentemente tienen una viscosidad de cizallamiento cero que es mayor que un polímero lineal del mismo peso molecular. Muestran una caída rápida de la viscosidad con la velocidad de corte (gran grado de reducción de corte) y un módulo de meseta que es al menos dos veces menor que el de los polímeros lineales y ramificados de la técnica anterior. Esta última característica es especialmente sorprendente, ya que los polímeros de etileno de varios tipos exhiben 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 inferior 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 de la técnica anterior. Incluso cuando se agregan en cantidades relativamente pequeñas a las mezclas convencionales adecuadas para molduras de paredes delgadas flexibles moldeadas por inyección, pueden mejorar significativamente la procesabilidad de la mezcla. Los documentos US 6,355,757 y US 6,084,030, entre otras patentes, describen la producción de polímeros como los descritos anteriormente.

25 **[0122]** Los copolímeros de las invenciones anteriores y similares tienen utilidad en mezclas adecuadas para la producción de molduras de paredes delgadas flexibles moldeadas por inyección, comprendiendo aquellas mezclas el copolímero ramificado de las invenciones en una muy amplia gama (por ejemplo, 0,1-99,9% por ciento en peso), pero con mayor frecuencia entre 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
 30 como un componente de al menos un polímero o al 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.

35 **[0123]** Los recientes desarrollos de catalizadores y procesos 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 moldeadas por inyección. Entre estos polímeros útiles se encuentran los polímeros elastoméricos de PP y copolímeros de PP producidos al alterar la tacticidad del polímero por diversos medios, así como la capacidad de producir copolímeros de α -olefina PP de bajo módulo de flexión con porcentajes relativamente bajos de copolímeros de α -olefina.

40 **[0124]** Como ejemplos de uno de estos desarrollos recientes están 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 rango de entre 25 y 60% de la concentración de pentad [mmmm]. Esta variación en la táctica se debe a la distribución estadística de los errores estereoscópicos en las cadenas de polímeros. Dichos polímeros se describen, entre otros, en WO 01/27169 (P&G), WO 99/52955 (Rieger) y WO 99/52950 (Rieger). De manera similar, los copolímeros de propileno/etileno de los tipos descritos en el documento US 6525157 (ExxonMobil) son adecuados para su uso en molduras de paredes delgadas flexibles moldeadas por inyección. Vale la pena 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 a la fluencia mejorada en relación con las α -olefinas de propileno en las que el número de Cs en la α -olefina es ≤ 4 .

45 **[0125]** También son adecuados para su uso en la fabricación de molduras 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 el documento WO/99/29749 (ExxonMobil). El documento WO 99/2949 describe una poliolefina ramificada que tiene cadenas laterales cristalinas y un esqueleto amorfo en el que al menos el 90 por ciento en moles de las cadenas laterales son polipropileno isotáctico o sindiotáctico y al menos el 80 por ciento en moles del esqueleto es polipropileno atáctico. Pueden tener una utilidad particular en mezclas como al menos un polímero compatible en mezclas en las que el al menos un polímero es un PP cristalino o semicristalino. Este será particularmente el caso cuando los polímeros en cuestión tengan un módulo de flexión
 50 relativamente bajo, ya que actúa para reducir el módulo de flexión de la mezcla con un PP cristalino o semicristalino al menos un polímero, y aumentar la resistencia al desgarro, módulo de flexión y resistencia al impacto de la mezcla.

55 **[0126]** Los polímeros con características tales como están descritas en las patentes de P & G, Rieger y ExxonMobil mencionadas se pueden utilizar como el al menos un polímero o el al menos un polímero compatible en mezclas y, o bien pueden tener distribución de peso molecular estrecho o amplio. Los polímeros como los descritos anteriormente a menudo son particularmente adecuados para la producción de artículos flexibles de paredes delgadas en relación

con los polímeros equivalentes de mayor tacticidad porque su tacticidad relativamente reducida da como resultado polímeros con rigidez reducida y mayor flexibilidad y elasticidad. Si el o los polímeros se usan como al menos un polímero, es ventajoso, aunque no necesario, que se use junto con al menos un polímero que esté hecho del mismo monómero que el al menos un polímero compatible porque esto da como resultado una mayor compatibilidad/estabilidad entre el (los) polímero(s) y permite un reciclaje más fácil de las molduras moldeadas por inyección de paredes delgadas y flexibles producidas 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], se puede mezclar 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 uso para fabricar molduras moldeadas por inyección de paredes delgadas y flexibles. Por ejemplo, estos polímeros pueden mezclarse con polietilenos y copolímeros de diferentes tipos, incluidos LDPE, MDPE y HDPE, que a su vez pueden fabricarse utilizando una variedad de diferentes técnicas de fabricación, catalizadores y copolímeros como se describe en la patente '255.

[0127] Los desarrollos recientes en la tecnología de polimerización de polipropileno tienen aplicación para moldes de paredes delgadas flexibles moldeadas por inyección. Uno de estos 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, al tiempo que conservan una resistencia a la tracción y elasticidad sustanciales. Tales polímeros se describen en el documento US 6,525,157.

[0128] Desarrollos recientes han dado como resultado la síntesis de polímeros de polipropileno parcialmente atácticos y parcialmente isotácticos que tienen propiedades elastoméricas. Se cree que en estos componentes cada molécula consiste en 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. Dichos polímeros son adecuados para moldes moldeados por inyección de paredes delgadas flexibles, ya sea como al menos un polímero o al menos un polímero compatible en mezclas en combinación con otros polímeros, tales 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, entre otros, en 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.

[0129] Cuando el al menos un polímero de una mezcla es un polímero lineal, sustancialmente lineal o ramificado en el que propileno o buteno constituye más del 50% del polímero, el MFI del al menos un polímero homo o copolímero de α -olefina puede ser más alto de lo que generalmente es aceptable cuando las α -olefinas de etileno constituyen el al menos un polímero debido a que las homo o α -olefinas de propileno y buteno generalmente poseen mejores propiedades ESCR inherentes en el mismo MFI en comparación con la mayoría de las α -olefinas de etileno. Por lo tanto, algunos copolímeros de homo o α -olefina de propileno y buteno, particularmente aquellos preparados por metaloceno o catalizadores similares, pueden tener MFI de hasta y más de 150 y aún producen molduras de pared delgada flexibles moldeadas por inyección aceptables con buen ESCR cuando se usan como al menos un polímero. El MFI óptimo para un copolímero de propileno o buteno particular o un copolímero de α -olefina al menos un polímero se puede determinar por experimentación, pero preferiblemente será >30 , más preferiblemente >50 y, dependiendo de las características del homo o polipropileno o polipropileno particular el copolímero de α -olefina puede ser incluso más preferiblemente >100 y lo más preferiblemente >150 . Las α -olefinas adecuadas para la copolimerización con propileno o buteno para producir las α -olefinas de propileno o buteno adecuadas para moldeo por inyección de paredes delgadas flexibles incluyen α -olefinas en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 20 átomos de carbono, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 2-16 carbonos, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 2-8 átomos de carbono. Además, el copolímero puede contener como comonómero de 0,5 a 10% en peso de un dieno no conjugado, tal como 1,4-hexadieno, 5-metileno-1,5-hexadieno, 1,4-octadieno, ciclohexadieno, ciclooctadieno, dicitopentadieno, 5-etilideno-2-norborneno, 5-butilideno-2-norborneno o 2-isopropenilo-5-norborneno. Preferiblemente, estos copolímeros se preparan usando metaloceno o catalizadores similares. Los porcentajes de etileno y/u otras α -olefinas copolimerizadas con propileno o buteno para formar polímeros adecuados para moldes moldeados por inyección de paredes delgadas flexibles pueden variar ampliamente, dependiendo de las propiedades deseadas de los moldes 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 las molduras hechas a partir de ellos en los cuales dichos polímeros constituyen el al menos un polímero de la mezcla.

[0130] Las mezclas diseñadas para la capacidad de recuperación y que contienen una fase dispersa de una mayor cristalinidad y una fase continua de menor cristalinidad, tal como se describe a continuación, son adecuadas para la

producción de molduras de paredes delgadas flexibles moldeadas 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 agregar 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 al menos una α -olefina C₂, C₄-C₂₀, preferiblemente etileno. Este es el componente con menor cristalinidad (un SXPP). En el copolímero, el propileno se polimeriza preferiblemente sustancialmente estereoespecíficamente. Preferiblemente, el copolímero tiene una distribución de composición sustancialmente uniforme, preferiblemente como resultado de la polimerización con un catalizador de metaloceno. Lo más preferiblemente, dicho XPP es un copolímero de etileno propileno, por ejemplo, elastómero semicristalino de etileno propileno.

[0131] Se ha encontrado que la mezcla de al menos un XPP y al menos un SXPP resulta en características de procesamiento ventajosas mientras que todavía proporciona una composición que tiene módulo de flexión disminuido y el aumento de resistencia a la tracción, elongación, recuperación y dureza general. Un tercer componente polimérico que es otro copolímero de α -olefina de propileno cristalizable (un SXPP2) tiene una cristalinidad entre los del XP y el SXPP. Un tipo de mezcla de PP adecuada para molduras de paredes delgadas flexibles moldeadas por inyección comprende un polipropileno cristalino isotáctico o sindiotáctico (XPP) con un copolímero de PP α -olefina semicristalino (SXPP) de la misma táctica que el XPP, preferiblemente un copolímero de etileno propileno que contiene 4% en peso a 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 táctica 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 de composición estrecha intermolecular e intramolecular en el copolímero, pero no es esencial. Estas y otras mezclas pueden ser particularmente adecuadas para la fabricación de molduras de paredes delgadas flexibles moldeadas por inyección y otros recipientes que se someten a calentamiento por métodos como llenado por calor con el producto que se requiere que el recipiente contenga y/o tratamiento térmico del contenedor lleno por métodos como la retorta. 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.

[0132] Las composiciones de al menos un polímero basadas en polipropileno que tienen un módulo de baja flexión tienen una utilidad particular para moldes moldeados por inyección de paredes delgadas y flexibles. 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

[0133]

1. 8-25% de copolímero de PP o PP cristalino, lo más preferiblemente 12-18%. Si es un copolímero, debe tener al menos un 85% en peso de PP, preferiblemente más del 90%.
2. 75%-92%, lo más preferiblemente 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 0,5-5% de dieno y Polímero b) que tiene 32-45% de α -olefina, preferiblemente 35-40%, incluyendo opcionalmente 0,5-5% de dieno. La relación en peso de polímero a) a polímero b) es de 1:5 a 5:1.

[0134] La composición anterior puede prepararse mediante polimerización secuencial o mezclado. La α -olefina preferida es etileno. Dependiendo de las propiedades necesarias, las composiciones anteriores se pueden usar en combinación con EPR (copolímeros de etileno/propileno), terpolímeros de etileno/propileno/dieno (EPDM), α -olefinas de etileno/C₄-C₁₂ (por ejemplo, etileno/octano como Engage). Dichos polímeros elastoméricos pueden estar presentes en un 5%-80% en peso de composición.

[0135] Tipo de Fórmula 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)

[0136] La composición anterior se puede preparar mediante polimerización secuencial o mezclado.

[0137] 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)

5 **[0138]** Esta mezcla tiene una flexión relativamente alta mod, debido al copolímero cristalino de porcentaje relativamente alto y copolímero de PP de α -olefina relativamente bajo, y puede prepararse mediante polimerización secuencial o mezclado.

10 **[0139]** Otros tipos de formulaciones incluyen la mezcla simple de una variedad de diferentes tipos de PP, al menos un polímero tal como se ha mencionado anteriormente, preferiblemente homopolímeros PP de diferentes tacticidades y copolímeros PP α -olefinas de diversas tacticidades y grados de contenido de α -olefinas junto con al menos un polímero compatible de varios tipos, particularmente homopolímeros mPE y PP de diferentes tácticas y copolímeros de α -olefina PP de diversas tacticidades y grados de contenido de α -olefina que tienen un módulo de flexión menor que el PP al menos un polímero utilizado en la mezcla particular.

15 **[0140]** Además de su uso en mezclas de PP, mezclas de HD/MD/LDPE con copolímeros de PE que pueden actuar como "moléculas de unión", por ejemplo. El mPE de baja densidad también se puede mejorar utilizando 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 conduce a una mayor mezcla de ESCR.

20 **[0141]** Durante el desarrollo de la invención, el solicitante ha realizado trabajos que implican nanocompuestos y particularmente aquellos basados en poliolefina al menos un polímero. Al hacerlo, el solicitante se ha sorprendido por la dramática mejora en el rendimiento de los ESCR que confiere la incorporación de nanopartículas o nanocompuestos a mezclas particulares. En particular, las mezclas de LD, MD y HD que conocemos por experiencia tienen tasas de falla muy altas dentro de un par de horas desde el comienzo de la prueba que se aprobó con una falla muy baja 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 propiedad física que logramos con mezclas de nanocompuestos basados en HDPE confirman que las mezclas de la presente invención tienen aplicación en tuberías, alambres, cables y otras aplicaciones de extrusión, moldes de inyección para la industria automotriz, entre otros, empaques rígidos de varios tipos, películas, artículos rotomoldeados tales como tambores y tanques, etc.

35 **[0142]** Constantemente se imponen requisitos más altos sobre la capacidad de carga mecánica de la poliolefina, y particularmente las molduras de polietileno. En particular, se requieren productos generalmente rígidos, relativamente rígidos y rígidos resistentes al estrés ambiental y resistentes a los impactos que son particularmente adecuados para la producción de cuerpos moldeados para automóviles, artículos huecos, tubos de presión, revestimientos de alambres y cables. El requisito de una buena resistencia y resquebrajamiento simultáneos al estrés ambiental no es fácil de cumplir, ya que generalmente se consideran propiedades contradictorias. Si bien la rigidez aumenta con la densidad de la poliolefina, y particularmente del polietileno, la resistencia al resquebrajamiento por estrés ambiental disminuye a medida que aumenta la densidad.

45 **[0143]** Para artículos huecos y tuberías de presión, ha resultado ventajoso utilizar 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 y col., Adv. Mater. 4, (1992), 234-238. Se describen mezclas de polietileno similares en EP-A 100 843, EP-A 533 154, EP-A 533 155, EP-A 533 156, EP-A 533 160 y la patente de EE.UU. N° 5.350,807.

50 **[0144]** Una aplicación importante para mezclas de polietileno bimodales es la producción de tubos de presión para el transporte de gas, agua potable y aguas residuales. Las tuberías de presión hechas de polietileno reemplazan cada vez más las tuberías de metal. Un factor importante en las aplicaciones de este tipo es la vida útil muy larga de la tubería, sin temor a envejecimiento o fallas frágiles. Incluso pequeños defectos o hendiduras en una tubería de presión pueden crecer, incluso a bajas presiones, y causar fallas frágiles. Este proceso puede acelerarse por aumento de temperatura y/o productos químicos agresivos.

55 **[0145]** Como tal, en un desarrollo adicional, se ha encontrado, sorprendentemente, que las nanopartículas de una amplia variedad de nonpolymers y polímeros pueden ser utilizados como agentes compatibles eficaces ya sea de acuerdo con los aspectos primero y segundo de la invención descritos anteriormente, y también en otras aplicaciones no relacionadas. Particularmente, se ha encontrado que las nanopartículas se pueden usar para mejorar la resistencia a la rotura y/o ESCR de algunos polímeros y mezclas de polímeros.

60 **[0146]** Por lo tanto, de acuerdo con un tercer aspecto de la invención, se proporciona el uso de nanopartículas para mejorar la ESCR y/o la resistencia al desgarro de un polímero o mezcla de polímeros.

65 **[0147]** Tales mezclas pueden ser particularmente adecuadas para la producción de artículos flexibles de paredes delgadas, así como artículos tales como tuberías, cableado, películas y otros artículos producidos por una variedad

de procesos, que incluyen moldeo por inyección, extrusión, termoformado, rotomoldeo y otros procesos. Esto será familiar para los expertos en la materia.

5 [0148] Se apreciará que el tercer aspecto de la invención por lo tanto proporciona también un procedimiento para la fabricación de artículos de paredes delgadas flexibles que incluyen moldeo por inyección de una mezcla de al menos un polímero que tiene nanopartículas dispersas en el mismo.

10 [0149] Las mezclas de este aspecto de esta invención pueden ser procesada por una serie de métodos de procesamiento, tales como, pero no limitado a, moldeo por inyección, moldeo por soplado, termoformado, extrusión, termoconformado 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 automotriz, de embalaje y otras industrias.

15 [0150] Las mezclas incluyen preferiblemente al menos un polímero y un nanocompuesto y al menos un agente compatible, más preferiblemente una poliolefina, al menos un agente compatible y un nanocompuesto, más preferiblemente un mPE, un agente compatible con polipropileno y un nanocompuesto de nanoarcilla y la mayoría preferiblemente un mPE junto con un LD, MD o HDPE, un agente compatible con copolímero o homo de polipropileno y un nanocompuesto de nanoarcilla. Tenga en cuenta que para los fines de la discusión de este aspecto de la invención, el término LDPE incluye LLDPE.

20 [0151] Las mezclas de este aspecto de la presente invención proporcionan ESCR mejorado y otras propiedades físicas que las mezclas de la técnica anterior. Como consecuencia, permiten la formulación de mezclas con ESCR equivalentes y otras propiedades físicas en comparación con las mezclas de la técnica anterior, pero con MFI más altas que de otro modo serían el caso, con mejoras proporcionales en la facilidad de ahorro de procesamiento y los consiguientes ahorros en el uso de energía y el desgaste de la maquinaria. Las mejoras de las propiedades físicas de la mezcla también permiten potencialmente reducir el peso del moldeo y calibrar hacia abajo las películas, así como reducir el peso del moldeo/película mientras se logra un módulo de flexión requerido. Al mismo tiempo, también proporcionan mejores propiedades de barrera (por ejemplo, impermeabilidad) a las molduras.

25 [0152] Se puede usar una amplia variedad de polímeros como el polímero en masa de una mezcla de la presente invención. Estos polímeros se han discutido previamente en este documento y se hace referencia a la descripción anterior a ese respecto. De manera similar, pueden incluirse agentes o polímeros compatibles en las mezclas de acuerdo con este aspecto de la invención. También se hace referencia a la descripción anterior a ese respecto.

30 [0153] Más particularmente, los polímeros adecuados para su uso en los nanocompuestos de la presente invención se ejemplifican, pero no se limitan a polímeros tales 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 isotáctico, sindiotáctico y atáctico (PP) como polipropileno con diversos grados de isotacticidad como se describe en, entre otros, WO 01/27169, WO 99/52955, WO 99/52950 y WO 99/29749, copolímeros de α -olefina de etileno, propileno o buteno, preferiblemente copolímeros de α -olefina de etileno, propileno o buteno preparados usando metaloceno o catalizadores similares capaces de producir distribución super-aleatoria del copolímero de α -olefina dentro y entre las cadenas moleculares, poliamidas tales como poli(m-xilenadipamida) (MXD6), poli(hexametilenadipamida) y poli(-caprolactama), poliésteres tales como tereftalato de poli(etileno), policarbonatos y poli(acrilonitrilos).

35 [0154] Las nanopartículas en mezclas de este aspecto de la presente invención son preferiblemente arcillas, más preferiblemente organo-arcillas. Las mezclas de la presente invención son particularmente útiles para la producción de productos con ESCR y propiedades de barrera significativamente mejoradas en relación con 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 en relación con la misma mezcla sin las partículas de tamaño nanométrico, lo que a su vez aumenta significativamente la ventana de formulación de la mezcla.

40 [0155] Además, se ha encontrado que algunos tipos de polímeros, preferiblemente polímeros insaturados tales como cloruro de polivinilo y poliestireno, más preferiblemente poliolefinas y aún más preferiblemente plastómeros, polietileno sustancialmente lineal, metaloceno polietileno ramificado y los copolímeros de polipropileno y lo más preferentemente plastómeros y polímeros de "polietileno sustancialmente lineal" y los copolímeros de polipropileno que tienen densidades entre 0,85 y 0,92, con la adición solo de agentes nucleantes como un medio para mejorar el ESCR de las molduras de la presente invención, pueden usarse para producir molduras de la presente invención adecuadas para envasar algunos productos menos agresivos. Sin embargo, la adición de polímeros compatibles tales como polipropileno y copolímeros de polipropileno a dichos polímeros además de los agentes nucleantes da como resultado una mejor resistencia global a los ESCR, y generalmente se prefieren.

45 [0156] Suponiendo que un agente compatible con PP en una mezcla de polímeros de PE tiene un diámetro de partícula esférico promedio de 500 nm, teniendo cada partícula un área de superficie de 785,000nm² y un volumen de

65,000,000nm³. En comparación, una plaqueta de arcilla típica tiene un espesor de 61 nm, lo que significa que para tener el mismo volumen que la esfera de 500 nm de diámetro, debe tener dimensiones LXW equivalentes a 8062 X 8062 nm. Suponiendo que el promedio de plaquetas de arcilla es 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 es $\pm 1,8$ (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, las partículas de dimensión arcillosa ofrecen 800 veces más sitios/partículas de nucleación que los PP. Esto explica en gran medida el aumento de los ESCR de mezcla que se produce cuando se agregan nanocompuestos a la mezcla o se sustituyen algunos de los PP en las mezclas.

[0157] La adición de partículas de tamaño nanométrico para la producción de cuerpos moldeados de la presente invención con frecuencia conduce a propiedades mejoradas de las mezclas de la presente invención. Dichas mezclas pueden contener polímeros o arcillas finas, ultrafinas o nanoparticuladas 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 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. Las partículas finas, ultrafinas y de tamaño nanométrico pueden ser polvos que tienen un tamaño de cristalito primario de aproximadamente 1 a 200 nm, preferiblemente <100 nm y con frecuencia de aproximadamente 4 a aproximadamente 60 nm. Estos cristalitos pueden formar aglomerados con un tamaño promedio 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 al menos uno o más polímeros y/o al menos uno o más agentes compatibles de la mezcla. Aunque para las molduras 'normales', los agentes nucleantes comerciales a menudo se agregan en cantidades de 0,1% o menos, para la presente invención a veces es preferible agregar agentes cristalizadores/nucleantes en cantidades mayores de 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, tales como sales metálicas de ácidos orgánicos tales 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 materia.

[0158] Las nanopartículas, preferiblemente aquellas con relaciones de aspecto muy altas y particularmente, pero no exclusivamente, las que consisten en minerales de arcilla modificados, pueden usarse ventajosamente como un ACA para la fabricación de molduras de la presente invención. Además de mejorar las propiedades de barrera de las molduras, las nanopartículas también pueden mejorar su estabilidad térmica, retardo de llama y otras propiedades mecánicas.

[0159] Cuando la nanopartícula es una arcilla, organo-arcilla u otra partícula de nano-proporciones con una alta relación de aspecto, incluso pequeños porcentajes en peso de las nanopartículas en relación con el material polimérico proporcionan aumentos en la ESCR, impermeabilidad y otras propiedades físicas de molduras de la presente invención. Como guía, cuanto mayor sea la relación de aspecto promedio de la nanopartícula y mayor sea su diámetro promedio, mayor será la mejora en las propiedades de barrera que las partículas conferirán al nanocompuesto. Por ejemplo, un nanocompuesto en donde las nanopartículas tienen una relación de aspecto promedio de 1000 generalmente 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 donde las nanopartículas tienen una relación de aspecto promedio de 100 a menudo tendrá un ESCR mejor que el nanocompuesto con las nanopartículas de relación de aspecto 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 TiO₂ de tamaño nano, otros óxidos metálicos, etc., incluso pequeños porcentajes en peso de las nanopartículas en relación con el material polimérico proporcionan aumentos en el ESCR y otras propiedades de las molduras 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 un alto ratio de aspecto.

[0160] Mezclas de nanopartículas/polímeros para molduras de la presente invención pueden fabricarse a través de diversos métodos. Uno de tales métodos implica combinación en donde los ingredientes están íntimamente juntos en estado fundido mezclado en una masa tan homogénea como sea posible. Otros métodos para integrar la capa de polímero entre la plaqueta arcilla/organoarcilla incluyen la polimerización in situ, la intercalación de la solución y la exfoliación en estado fundido. Las arcillas orgánicas preferidas para la presente invención difieren de las arcillas no tratadas ordinarias en el hecho de que las arcillas no tratadas típicamente forman solo mezclas separadas por fases ordinarias cuando se mezclan o 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. Con el fin de obtener una mejor compatibilidad entre el polímero, y particularmente los polímeros de poliolefina, y la arcilla orgánica, a menudo es deseable que la arcilla orgánica contenga cadenas laterales de alquilo sustituidas. Las mezclas particularmente adecuadas para molduras de

la presente invención comprenden entre aproximadamente 0,01 y aproximadamente 25% en peso, preferiblemente entre 0,5 y 25 % en peso, más preferiblemente entre 0,5 y 15% en peso y lo más preferiblemente entre 0,5 y 10% en peso de al menos un organo-arcilla expandida.

5 **[0161]** Las organo-arcillas adecuadas para la producción de tubo generalmente tienen un tamaño de partícula de aproximadamente 1 a aproximadamente 10.000 nanómetros, deseablemente de aproximadamente 100 a aproximadamente 2000 nanómetros, y preferiblemente de aproximadamente 200 a aproximadamente 500 o 1.000 nanómetros. Cuando el polímero principal que se utilizará para formar el lote maestro de nanocompuestos y/o nanocompuestos (es decir, un concentrado para su posterior dispersión en otro polímero) es una poliolefina, se ha
10 descubierto que, siendo iguales todas las demás cosas, mayor es el grado de la ramificación de cadena corta en el polímero (medido por SCBI) cuanto mayor es el grado de exfoliación de la arcilla orgánica, y por lo tanto, mejores son las propiedades generales del nanocompuesto. En igualdad de condiciones, 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 exhiben una distribución súper aleatoria de los monómeros dentro de las moléculas de polímero son particularmente adecuados para la producción de nanocompuestos de la
15 presente invención ya que su uso tiende a dar lugar a mayores grados de exfoliación que los polímeros similares que no exhiben una distribución súper aleatoria de los monómeros. Dichos polímeros súper aleatorios pueden catalizarse mediante metaloceno o catalizadores similares que son bien conocidos en la técnica.

20 **[0162]** Particularmente ventajosas son las mezclas en las que las partículas finas, ultrafinas o del tamaño de nanopartículas tienen las siguientes características:

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

25 **[0163]** Típicamente, se prefieren las arcillas de varios tipos, tales como las siguientes, al 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 y el tamaño de intercambio iónico descritos anteriormente, tales como los calcógenos también pueden usarse como fuente de partículas de plaquetas para mezclas de polímeros para la producción de tubos.
30

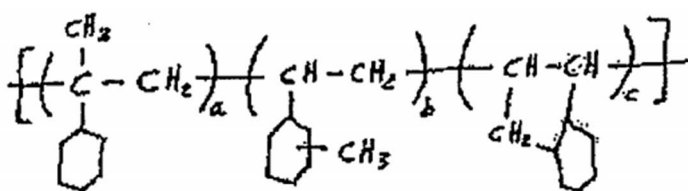
[0164] Las arcillas tienden naturalmente a existir como "tactoides" o "galerías", que son una aglomeración de hasta y a veces más de 100 plaquetas de arcilla individuales. Para lograr el máximo beneficio de los nanocompuestos, y particularmente los nanocompuestos de arcilla, las nanopartículas individuales 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 se puede lograr de varias maneras, pero el método más comúnmente utilizado es introducir un intercalante apropiado en las galerías de la arcilla y luego aplicar cizalla para separar las plaquetas
35 individuales. El intercalante también debería tener preferiblemente un grupo funcional que pueda interactuar con el polímero y unir eficazmente las plaquetas al polímero. Una resina epoxi como el bisfenol A se puede usar como intercalante.
40

[0165] Hay una serie de intercalantes adecuados para la producción de nanocompuestos para la presente invención. Particularmente útiles para las mezclas de poliolefina, al menos un polímero, 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 propileno y 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 funden por fusión con suficiente cizalla para exfoliar el material de arcilla intercalada, dan como resultado la exfoliación de arcilla intercalada en el polímero.
45
50

[0166] Hay una serie de formas en que se pueden preparar nanocompuestos y que se describen en la literatura. 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 molduras de la presente invención son los nanocompuestos en los que el polímero a granel es una poliolefina tal como polietileno o polipropileno o un poliéster tal como PET o PEN, siendo dichos polímeros particularmente adecuados, por razones de costo y otras propiedades del polímero, para la producción de molduras de la presente invención. Como es bien sabido, la formación de nanocompuestos con poliolefinas presenta desafíos especiales debido a la naturaleza esencialmente
55 no polar de dichos polímeros y las consiguientes dificultades para lograr grados significativos de exfoliación de la arcilla orgánica. Sin embargo, el desarrollo de nuevos intercalantes y métodos para lograr tales nanocompuestos han 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.
60
65

[0167] Una forma preferida de mejorar el grado de exfoliación de las arcillas orgánicas en las poliolefinas es mediante la adición y composición de una poliolefina modificada, como una arcilla multicapa intercambiada de polímero u oligómero de poliolefina modificada con anhídrido maleico, y catión orgánico (como un cuaternario amonio). Este proceso da como resultado un lote maestro que luego se agrega 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 al esfuerzo de corte durante la composición con la poliolefina, y particularmente durante el proceso de fabricación de alto corte para producir molduras de la presente invención.

[0168] Otro enfoque es incorporar un polímero cíclico hidrogenado, por ejemplo un polímero aromático C9, que sea compatible tanto con el polímero en masa de poliolefina de una mezcla como con un material de silicato en capas de intercambio catiónico como la arcilla y componiendo la mezcla resultante en una temperatura apropiada. Usando un polímero aromático C9 hidrogenado como ejemplo, el material de silicato estratificado de intercambio catiónico se agrega 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 tal como un catión amonio cuaternario. Un ejemplo de un polímero aromático C9 hidrogenado adecuado es un polímero con la siguiente fórmula:



[0169] Los polímeros que se ajustan a la fórmula anterior están disponibles en 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 del polímero, serán adecuados para la producción de nanocompuestos de poliolefina organo-arcilla y pueden determinarse por experimentación. Una ventaja de las arcillas de polímero/organo fabricadas usando grupos cíclicos es que, debido a que preferiblemente tienen grupos cíclicos dentro de ellos, pueden ser particularmente adecuados como eliminadores de oxígeno, particularmente cuando se combinan con catalizadores capaces de catalizar la oxidación de los grupos cíclicos y/o insaturados funcionales. Se sabe que muchos eliminadores de oxígeno que contienen grupos cíclicos producen menos subproductos que los eliminadores de oxígeno lineales y que pueden migrar y contaminar así los productos envasados en contenedores que incorporan dichos eliminadores de oxígeno. En tales casos, el polímero/organo-arcilla realizará las funciones duales de un nanocompuesto y un eliminador de oxígeno (ver mezclas de la presente invención).

[0170] Otro método para la preparación de órgano-arcillas capaces de incorporación en poliolefinas es primero funcionalizar el nanorelleno con un aminosilano. Posteriormente, una poliolefina carboxilada o maleada se injerta en la carga a través de una reacción de aminacarboxilo. 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.

[0171] Otro método más para preparar un nanocompuesto compatible con poliolefina es preparar una arcilla organofílica que sea dispersable en disolventes orgánicos no polares. La arcilla organofílica se puede tratar luego con un alquil aluminoxano y posteriormente un catalizador, que incluye Ziegler-Natta y catalizadores de metaloceno, para formar un complejo que promueve la polimerización de olefinas o estireno y la dispersión de plaquetas. El nanocompuesto puede prepararse directamente por polimerización in situ de la olefina o el estireno en las partículas de nanofiltro sin cizallamiento, sin una etapa de intercambio iónico y sin la necesidad de incorporar sustituyentes polares en la poliolefina o el poliestireno.

[0172] Otro nanocompuesto adecuado para molduras de la presente invención consiste en un polímero en masa no polar tal como polietileno o polipropileno, un catión intercalado que intercambia material de silicato de múltiples capas tal como montmorillonita o arcilla de sepiolita tratada con amonio cuaternario o ácido, dispersa en el polímero en masa y un catión orgánico, tal como polietileno o polipropileno terminado por un grupo amina, el catión orgánico tiene una cadena de polímero pendiente, siendo el polímero de la cadena de polímero pendiente miscible con el polímero en masa. El material nanocompuesto se prepara mezclando el polímero fundido a granel con el catión que intercambia el material de silicato multicapa y el catión orgánico.

[0173] Es bien sabido que diferentes intercalantes resultan en diferentes grados de exfoliación; por ejemplo, el intercalante de arcilla octadecilamina onio produce películas de barrera de nanocompuestos a base de nylon significativamente mejores en comparación con el mismo nanocompuesto polimérico en el que el intercalante de arcilla es un ion n-alkilo dimetilo bencilamina onio.

[0174] Otra nanopartícula beneficiosa e interesante adecuada para su uso en un nanocompuesto consiste en una

5 sustancia química orgánica/arcilla intercalada que ha sido intercambiada por iones y reaccionada e intercalada con uno o más compuestos de amonio cuaternario y un material aniónico (como el laurilsulfato de sodio) que se mezcla más en un polímero resina para hacer una composición de nanocompuestos. Este material se puede mezclar 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.

10 [0175] Otro tipo de intercalado consiste en un monómero orgánico funcional que tiene al menos una funcionalidad hidroxilo y/o un anillo aromático. El monómero intercalante preferiblemente debe incluir un anillo aromático y/o tener una funcionalidad hidroxilo o polihidroxilo para estar suficientemente unido a las plaquetas de arcilla. Tal unión, a través de un catión metálico de la arcilla que comparte electrones con átomos electronegativos de una o dos estructuras de anillo 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 en capas, y la arcilla se exfolia posteriormente procesando con un polímero, preferiblemente un polímero de poliolefina, y si es apropiado, un compatibilizador tal como una poliolefina modificada con anhídrido maleico del mismo tipo que el polímero en masa.

20 [0176] Todavía se prepara otra composición de nanocompuestos por co-intercalación de iones de onio y una resina epoxídica 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 interior de arcilla 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 epóxico puede, si es apropiado, hacerse reaccionar con un agente de curado epóxico adecuado agregado al polímero en masa, lo que a su vez ayudará con la exfoliación cuando se combina adecuadamente y puede mejorar aún más las propiedades de barrera del nanocompuesto así formado, así como mejorar la adhesión de CVD y barnices/lacas tradicionales al tubo.

30 [0177] Otra combinación intercalante sinérgica interesante consiste en una cadena larga alquilo intercalante y/o un agente intercalante que contiene un anillo aromático, teniendo ambos una funcionalidad electrostática en un extremo de material complejo en capas de la molécula que es suficiente para proporcionar complejo electrostático del intercalante a los cationes de la capa intermedia en la superficie de las plaquetas del material en capas, 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 al menos un resto seleccionado del grupo que consiste en una funcionalidad hidroxilo; una funcionalidad carbonilo; una funcionalidad de ácido carboxílico o sal de ácido carboxílico; una funcionalidad de amina; una funcionalidad de 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 en capas, por ejemplo, un filosilicato.

45 [0178] Otra combinación intercalante sinérgica interesante consiste en un ion onio alcoxlado y EVOH. El uso de esta combinación intercalante, y específicamente el uso de un polímero u otro grupo químico con buenas propiedades de barrera que es compatible con el polímero en masa, con frecuencia resulta en reducciones significativas en OTR de tales nanocompuestos en relación con los nanocompuestos que no tienen compatibilidad tan buena con el polímero a granel. El uso de intercalantes que tienen buenas propiedades de barrera (por ejemplo, EVOH) a menudo da como resultado nanocompuestos con propiedades de barrera mejoradas en relación con los nanocompuestos hechos con intercalantes que no tienen propiedades de barrera mejoradas. En el caso de EVOH, la compatibilidad de la organo-nanopartícula con, por ejemplo, un polímero a granel de PE se puede mejorar mediante el uso de EVOH con niveles más altos de copolímero de etileno; Si el nivel de copolímero de etileno en el intercalante EVOH es lo suficientemente alto, la necesidad de un agente compatibilizante para formar el nanocompuesto puede reducirse o incluso eliminarse.

55 [0179] La cantidad de material de arcilla modificado combinado con los polímeros en una mezcla debería estar en una cantidad que es suficiente para proporcionar la ESCR deseada, de barrera y/o propiedades mecánicas. La cantidad de material de arcilla modificado en los nanocompuestos es generalmente de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 25% en peso de la composición. Una gama preferida de material de arcilla modificada para la producción de tubos comprende aproximadamente 0,5% a aproximadamente 10% de la composición. Si bien 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 utilizar 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 si actúa como un agente nucleante para uno o más de los polímeros en la mezcla de polímeros.

65 [0180] Para maximizar el grado de exfoliación de cualquier galería de arcilla/organoarcilla intercalada pero no exfoliada, es ventajoso que el compuesto se someta a velocidades de cizallamiento muy altas durante el proceso de fabricación.

[0181] Como se ha mencionado, de acuerdo con este aspecto de la invención, se proporciona el uso de nanopartículas para mejorar la ESCR y/o resistencia al desgarro de un polímero o mezcla de polímero, tales mezclas son particularmente adecuadas para la producción de artículos de paredes delgadas moldeados por inyección flexibles como los tubos.

[0182] Preferiblemente, la mezcla de polímeros del tercer aspecto de la presente invención tiene un MFI >10, preferiblemente >20, más preferiblemente >30 y lo más preferiblemente >50. Los polímeros que contienen partículas nanométricas de agentes compatibles generalmente se denominan nanocompuestos, aunque el término se aplica más específicamente a los nanocompuestos de polímero/arcilla. Sin querer limitarnos a la teoría, creemos que el aumento significativo en el área de superficie de un peso dado de agente compatible cuando el agente compatible está en forma de nanopartículas en relación con el mismo peso del mismo agente compatible en tamaño de partícula "no fino" o más grande provoca una mejora significativa en los ESCR, barrera y otras propiedades físicas de la mezcla de polímeros de la presente invención cuando tales nanopartículas se incorporan a la mezcla.

[0183] 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, tal 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 molde más alejado de dichas puertas por 0,1 segundos de tiempo de llenado, la velocidad de inyección es preferiblemente >35 mm/0,1 segundos, más preferiblemente >45 mm/0,1 seg, aún más preferiblemente >55 mm/0,1 seg, incluso 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 preferiblemente >129 mm/0,1 seg.

[0184] En 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 <1000 nm (1 μ m), preferiblemente <700 nm, más preferiblemente <500 nm, aún más preferiblemente <300 nm, incluso más preferiblemente <200 nm, incluso aún más preferiblemente <100 nm, aún más preferiblemente <75 nm y lo más preferiblemente <60 nm y >1 nm. A menos que se indique lo contrario, "tamaño de partícula" significa el tamaño medio de partícula.

[0185] Las mezclas de la presente invención que contienen un agente compatible del tamaño de nanopartículas que no es un polímero o arcilla, y es preferiblemente un óxido metálico tal como TiO₂, óxido de zinc, etc. o un compuesto metálico o metal similar tendrán un tamaño medio de partícula de <200 nm, preferiblemente <100 nm y lo más preferiblemente entre 4 y 60 nm.

[0186] Las mezclas de la presente invención que contienen agentes compatibles finos, ultrafinos o del tamaño de nanopartículas que no son un polímero o arcilla u óxido metálico como se define anteriormente incluyen sales metálicas tales 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 cristalito primario de aproximadamente 1 a 100 nm, generalmente de aproximadamente 4 a aproximadamente 60 nm. Estos cristalitos pueden formar aglomerados con un tamaño promedio de hasta aproximadamente 300 nm.

[0187] Mezclas en las que el agente compatible del tamaño de nanopartículas que no es un polímero y que tiene las siguientes características también cae dentro del alcance de la presente invención:

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

[0188] Típicamente, las arcillas de varios tipos como las que se detallan a continuación son agentes compatibles preferidos que pueden tener las características anteriores.

[0189] Para los fines de esta invención en la que la arcilla y sustancias similares son los agentes compatibles, las mediciones se refieren sólo a la partícula de plaquetas y no adyuvantes de dispersión o compuestos de pretratamiento que podrían ser utilizados. 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. Ejemplos de materiales de arcilla adecuados incluyen filosilicatos en capas de tipo mica, que incluyen arcillas, arcillas de esmectita, montmorillonita de sodio, hectorita de sodio, bentonitas, nontronita, beidellita, volkonskoita, saponita, sauconita, magadiita, vermiculita, mica, kenyaite, hectoritas de sodio sintéticas y similares. Arcillas de esta naturaleza están disponibles de varias compañías, incluyendo Southern Clay Products y Nanocor, Inc.

[0190] Otros materiales no arcillosos que tienen la capacidad y el tamaño de intercambio de iones descritos anteriormente, tales como los calcógenos también pueden usarse como fuente de partículas de plaquetas bajo la presente invención. Estos materiales son conocidos en la técnica y no necesitan describirse en detalle aquí.

[0191] Las nanopartículas, preferiblemente aquellas con relaciones de aspecto muy altas y particularmente, pero no exclusivamente, las que consisten en minerales de arcilla modificados, pueden usarse ventajosamente como agentes compatibles para la fabricación de artículos de paredes delgadas flexibles moldeadas por inyección y otros artículos producidos por una variedad de procesos tales como extrusión, rotomoldeo, etc. Cuando las partículas de tamaño nanométrico son de arcilla, generalmente tienen un ancho 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 espesor 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 de facilitación para la integración de las partículas de arcilla.

[0192] Además de mejorar las propiedades de barrera de los recipientes y otros artículos, las nanopartículas de la presente invención también pueden mejorar la estabilidad al calor y las propiedades mecánicas de los artículos flexibles de paredes delgadas tales como recipientes y otros productos producidos con ellos. Una mayor estabilidad al calor para un contenedor es importante para permitir aplicaciones de "llenado en caliente". Las aplicaciones de "llenado en caliente" permiten usos asépticos de contenedores 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 en relación con el material polimérico proporcionan aumentos sustanciales en los ESCR, la impermeabilidad y otras propiedades físicas de artículos flexibles de paredes delgadas.

[0193] La mezcla de nanopartículas/polímero de la presente invención se puede fabricar a través de diversos métodos, incluyendo los descritos en el presente documento.

[0194] Cuando el polímero principal que se utilizará 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 el grado de exfoliación de la organoarcilla y, por lo tanto, mejores 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 exhiben 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 exhiben una distribución súper aleatoria de los monómeros. Dichos polímeros súper aleatorios pueden catalizarse mediante metaloceno o catalizadores similares que son bien conocidos en la técnica.

[0195] Se ejemplifican polímeros adecuados para uso en los nanocompuestos de la presente invención, pero no se limitan a, polímeros como se describió anteriormente para el componente polímero, incluyendo polímeros tales como poliolefinas, incluyendo plastómeros, copolímeros de α -olefina sustancialmente de polietileno de metaloceno lineal, polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), polipropileno isotáctico, sindiotáctico y atáctico (PP) como el polipropileno con diversos grados de isotacticidad como se describe en, entre otros, WO 01/27169 (P&G), WO/99/52955 (Rieger), WO 99/52950 (Rieger) y WO/99/29749 (ExxonMobil), copolímeros de α -olefina de etileno, propileno o buteno, preferiblemente copolímeros de α -olefina de etileno, propileno o buteno preparados usando metaloceno o catalizadores similares capaces de producir una distribución súper aleatoria del copolímero de α -olefina dentro y entre las cadenas moleculares, poliamidas como poli(m-xileno adipamida) (MXD6), poli(hexametilenbacamida), poli(hexametilenadipamida) y poli(-caprolactama), poliésteres tales como poli(tereftalato de etileno) y poliacrilonitrilos. Otros polímeros adecuados para usar en los nanocompuestos de la invención incluyen copolímeros de etileno y alcohol vinílico, 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 producido por Shell. Un polímero cristalino líquido se ejemplifica por Vectra.RTM. que es producido por Ticona. Otros polímeros que pueden usarse incluyen adhesivos epoxídicos y de poliuretano.

[0196] Si bien ciertos minerales arcillosos se han ejemplificado anteriormente, se entiende que cualquier mineral arcilloso (tanto natural como sintetizado) y un área de contacto grande con el polímero a usar en dicho nanocompuesto son útiles en la presente invención.

[0197] A menos que se establezca y defina específicamente o se limite de otro modo, los siguientes términos, como se usan en el presente documento, tienen los siguientes significados.

[0198] "Ratio de aspecto" significará la relación del ancho de un objeto particular a su espesor.

[0199] "Exfoliar" o "exfoliado" significarán 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 disolvente orgánico.

[0200] "Exfoliación" significará un proceso para formar un exfoliante a partir de una arcilla modificada.

5 [0201] "Intercalante" significará una molécula orgánica tal como un ion amonio que se absorbe entre las plaquetas del material en capas y los complejos con los cationes Na.sup+ en las superficies de las plaquetas para formar un intercalado.

10 [0202] "Intercalar" o "intercalado" significarán un material en capas que incluye moléculas orgánicas dispuestas entre plaquetas adyacentes del material en capas para aumentar el espacio entre capas entre las plaquetas adyacentes a al menos aproximadamente 0,5 nm, preferiblemente al menos aproximadamente 1 nm.

[0203] "Intercalación" significará un proceso para formar una intercalación.

15 [0204] "Material en capas" significará un material inorgánico, tal como un mineral de arcilla de esmectita, que está en forma de una pluralidad de capas adyacentes, unidas y tiene un espesor, para cada capa, de aproximadamente 0,3 a 5 nm, preferiblemente aproximadamente 1 nm.

[0205] "Monómero de matriz" significará un monómero con el que se mezcla o dispersa el intercalado o exfoliado.

20 [0206] "Polímero de matriz" significará un polímero termoplástico o termoendurecible en el cual el intercalado y/o exfoliado se mezcla o dispersa para formar un nanocompuesto.

[0207] "Arcilla modificada" significará material en capas que ha sufrido intercalación.

25 [0208] "Nanocompuesto" significará una mezcla que incluye un monómero, polímero, oligómero o copolímero que ha dispersado en él una pluralidad de plaquetas individuales obtenidas de una arcilla modificada exfoliada.

[0209] "Plaquetas" significará capas individuales del material en capas.

30 [0210] La esmectita es un silicato de capa de tipo de 2:1 con una red expansible que lleva un exceso de carga de capa negativa. La relación 2:1 se refiere a una estructura en capas que consiste en una lámina de óxido de metal octaédrica intercalada entre dos láminas de óxido de silicio tetraédrico.

35 [0211] Los dobles enlaces carbono-carbono son particularmente susceptibles a la reacción con las especies intermedias. Tales enlaces de carbonocarbono a menudo se encuentran 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 lo tanto, si los productos de oxidación afectan negativamente el rendimiento, el olor o el sabor del producto, eliminando el oxígeno que está presente (ya sea disuelto o atrapado con el producto), evitando la entrada de oxígeno o inhibiendo las reacciones del oxígeno beneficiará al producto.

45 [0212] En un desarrollo adicional, hemos encontrado que la incorporación de eliminadores de oxígeno en nanocompuestos mejora significativamente las propiedades de barrera de oxígeno de los nanocompuestos para una amplia variedad de aplicaciones, incluidas películas y otros artículos hechos por extrusión o colada, estiramiento por inyección, inyección por soplado, termoformado y otros procesos de fabricación de plástico bien conocidos por los expertos en la materia. El desarrollo de composiciones de eliminación de nanocompuestos/oxígeno de la presente invención es particularmente, pero no exclusivamente, adecuado para el moldeo por inyección de artículos flexibles de paredes delgadas donde se requiere oxígeno mejorado y otras propiedades de barrera. Todos los nanocompuestos, independientemente del tipo de polímero, son adecuados para uso con esta invención. Por ejemplo, las poliamidas tales como los diversos polímeros de nylon, poliésteres tales como PET y PEN, policarbonatos y poliolefinas son particularmente adecuados para su uso con la presente invención. Las poliolefinas de varios tipos en particular, en virtud de su costo relativamente bajo y su fácil procesabilidad, se usan ventajosamente en la presente invención, y las muy buenas propiedades de barrera y eliminación de oxígeno de la invención en relación con las poliolefinas "estándar", los nanocompuestos de poliolefina y las poliolefinas que contienen los eliminadores de oxígeno cuando se usan solos permiten el uso de poliolefinas para aplicaciones que requieren barrera, particularmente al oxígeno, para las cuales las poliolefinas mencionadas anteriormente y sus composiciones no son adecuadas.

60 [0213] Aunque la siguiente discusión utiliza principalmente composiciones de poliolefina nanocompuesto/eliminador 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 nanocompuesto/eliminador de oxígeno, y que por lo tanto están incluidos 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 anterior, la presente invención incluye:

- 65
- Composiciones de eliminación de poliolefina/nanocompuesto/oxígeno

- Composiciones de eliminación de poliolefina/nanocompuesto/oxígeno utilizadas para aplicaciones de moldeo por inyección
- Composiciones de eliminación de poliolefina/nanocompuesto/oxígeno utilizadas para moldear por inyección artículos flexibles de pared delgada como se define en el presente documento
- 5 • Más particularmente composiciones de eliminación de poliolefina/nanocompuesto/oxígeno que tienen un MFI >10, preferiblemente >20, más preferiblemente >30 y lo más preferiblemente >50
- Aún 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.
- 10 • Sin embargo, más particularmente mezclas de eliminación de poliolefina/nanocompuesto/oxígeno que tienen componentes poliméricos con MFI >10, preferiblemente >20, más preferiblemente >30 y lo más preferiblemente >50 e incorporan agentes y/o polímeros compatibles para mejorar el rendimiento de ESCR y barrera.
- Preferiblemente cuando se usa la presente invención para la fabricación de artículos flexibles de paredes delgadas, 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 >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 preferiblemente >129 mm/0,1 seg.

[0214] Dichas composiciones son particularmente adecuadas para el moldeo por inyección de artículos flexibles de paredes delgadas, y las composiciones de eliminación de nanocompuestos/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 el nanocompuesto y los componentes de eliminación de oxígeno se presentan como componentes separados. Las composiciones pueden prepararse por una variedad de medios, tal como mezclando la mezcla de los componentes en condiciones de mezcla de alto cizallamiento u otros medios capaces de producir una mezcla íntima, tal como en una extrusora de doble husillo. La mezcla de nanocompuesto/eliminador de oxígeno también se puede producir preparando primero un nanocompuesto y luego como un paso separado que combina el eliminador de oxígeno en el nanocompuesto. Alternativamente, se puede preparar la mezcla de captador de polímero/oxígeno y la organo-arcilla, o mezcla madre de la misma, posteriormente se combina en la mezcla de captador de polímero/oxígeno. Otros medios para lograr una mezcla bien mezclada serán evidentes para los expertos en la materia.

[0215] En otra variación de la presente invención, mediante la selección de intercalantes apropiados para la preparación del componente de organo-arcilla del nanocompuesto que se usará en la mezcla de nanocompuesto/eliminador de oxígeno de la presente invención, es posible usar como intercalante una molécula que también puede actuar como un eliminador de oxígeno. Esto se puede lograr, por ejemplo, seleccionando como intercalante una molécula orgánica que tenga propiedades de eliminación de oxígeno o injertando, polimerizando o incorporando de otro modo un grupo o grupos funcionales de eliminación de oxígeno en un intercalante "estándar" (es decir, eliminación de oxígeno).

[0216] US 6423776 describe los efectos de incorporar un eliminador de oxígeno en una película de poliamida/nanocompuesto. Sin embargo, no describe ningún beneficio para el uso de composiciones de eliminación de poliolefina/nanocompuesto/oxígeno, ni el uso de una combinación de eliminación de nanocomposición/oxígeno en composiciones de MFI relativamente altas que son adecuadas para el moldeo por inyección, y particularmente para el moldeo por inyección de artículos de paredes delgadas.

[0217] Para los fines de esta invención, el término poliolefina significa un polímero cuya composición molecular consiste en más del 50% de una olefina tal 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 cadena larga de metaloceno o copolímero de los polímeros de etileno mencionados anteriormente, polímeros isotácticos o sindiotácticos lineales o ramificados, particularmente polipropileno y homopolímeros de polibuteno o copolímeros aleatorios, que incluyen copolímeros lineales o ramificados. polipropileno isotáctico o sindiotáctico o homopolímeros de polibuteno o copolímeros aleatorios que tienen una estructura en la cual su tacticidad varía dentro del rango 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.

[0218] Cuando el polímero principal que se utilizará 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 el grado de exfoliación de la organoarcilla y, por lo tanto, mejor serán 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 exhiben 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 exhiben una distribución súper aleatoria de los monómeros. Dichos polímeros súper aleatorios pueden catalizarse mediante metaloceno o catalizadores similares que son bien conocidos en la técnica.

5 **[0219]** Hay muchos sistemas de eliminación de oxígeno que son adecuados para uso en las composiciones de eliminación de nanocompuestos/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 en particular puede determinarse mediante experimentación, al igual que el tipo óptimo de nanocompuesto que se utilizará junto con un eliminador de oxígeno particular en la invención. Anteriormente se describieron varios tipos de nanocompuestos y
10 varios métodos para su preparación, pero se entenderá que los tipos y métodos descritos no son limitantes.

[0220] El documento US 5.492.742 (Zenner) describe paquetes y contenedores de eliminación de oxígeno que comprenden una composición de un vehículo, tal como un polímero, que es permeable tanto al oxígeno como al agua o vapor de agua y un compuesto de eliminación de oxígeno de un compuesto orgánico o sal del mismo dispersado de
15 manera relativamente uniforme en todo el polímero en una cantidad efectiva para actuar como un eliminador de oxígeno. El compuesto eliminador de oxígeno es un quelato de ácido salicílico o complejo de un metal de transición o una sal del mismo. La composición de eliminación de oxígeno se activa para la eliminación de oxígeno por contacto con agua o vapor de agua que penetra en o a través del vehículo. Se puede agregar un agente reductor de un compuesto de ascorbato para mejorar el rendimiento del quelato o complejo de ácido salicílico. El compuesto de
20 eliminación de oxígeno se puede agregar a la composición en estado seco, y está inactivo hasta que se active para la eliminación de oxígeno por contacto con agua o vapor de agua.

[0221] Existe la necesidad de un material o producto que pueda reducir rápidamente los niveles de oxígeno dentro de un paquete de productos que están mojados o húmedos (o que son capaces de generar humedad dentro de su envase)
25 sin cambiar negativamente el sabor, el aroma o la funcionalidad de tales productos alimenticios envasados, bebidas y productos farmacéuticos. Las personas expertas en la técnica han considerado la adición de diversos agentes en el embalaje de dichos productos en un intento por satisfacer esta necesidad.

[0222] La solicitud de patente japonesa 61-238,836 describe una película de envasado hecha de un termoplástico tal como polietileno de baja densidad ("PE"), que incluye ácido ascórbico solo o en combinación con un ácido policarboxílico alifático. Se revela que esta película tiene buenas propiedades de barrera contra gases.
30

[0223] La solicitud de patente japonesa 54-022,281 describe 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 cual se colocará la fruta.
35

[0224] 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.
40

[0225] En una realización de la invención, la composición de eliminación de oxígeno comprende un vehículo, tal como un polímero, preferiblemente un polímero termoplástico, que es permeable al oxígeno y al agua o vapor de agua; y un complejo de metal de transición o quelato de un ácido salicílico o una sal de salicilato, esté o no sustituido, dispersado de manera relativamente uniforme a través del vehículo y agregado en una cantidad suficiente para actuar como un
45 eliminador de oxígeno eficaz.

[0226] El metal de transición del quelato es preferiblemente hierro, cobre, cobalto o níquel; lo más preferiblemente es hierro o cobre. El metal de transición utilizado para hacer 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.
50

[0227] También es posible, y en algunos casos preferido, incluir un agente reductor, tal como un compuesto de ascorbato, en el polímero en una cantidad suficiente para mejorar, preservar o aumentar las propiedades de eliminación de oxígeno del quelato de metal de transición o complejo. El ácido ascórbico, en su forma D o L, o un derivado, análogo o sal del mismo, puede usarse como un agente reductor preferido, ya que también tiene propiedades de eliminación de oxígeno.
55

[0228] El material de eliminación de oxígeno se dispersa uniformemente en y a través del vehículo mediante una técnica de mezcla directa. Ventajosamente, el material de eliminación de oxígeno se mezcla o combina en el vehículo en estado seco. Las capacidades de eliminación de oxígeno de estas composiciones se activan más tarde por contacto con agua o vapor de agua que penetra en o a través del vehículo.
60

[0229] El documento US 5.641,825 (Bacskai) describe una composición de materia que tiene capacidades de eliminación 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
65

que tiene grupos OH, SH o NHR.sup.2 donde R.sup.2 es H, alquilo C.sub.1-C.sub.3, alquilo C.sub.1-C.sub.3 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 esté separada 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 NHR.sup.2. Se proporcionan artículos tales como recipientes para alimentos y bebidas que utilizan tales composiciones y/o dicho método.

[0230] El documento US 5,952.066 se dirige al uso novedoso de una policetona alifática como un eliminador 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 ingresar al producto y así mejorar la vida útil. Como beneficio adicional, se esperaría que el dióxido de carbono (CO.sub.2) que se acumula en la pared lateral del paquete (como producto de degradación) reduzca la migración de CO.sub.2 del producto alimenticio.

[0231] En otra realización, se proporciona un paquete 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 eliminador 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 (en contraste con la policetona barrera altamente cristalina y opaca propuesta en la técnica). En esta realización, el terpolímero puede eliminar el oxígeno del recipiente basándose en el contacto directo de los alimentos con el producto.

[0232] Es posible introducir un segundo monómero olefínico en la polimerización, tal como propileno, que sustituirá aleatoriamente a etileno, y en alternancia con monóxido de carbono, para producir el terpolímero poli(monóxido de etileno-altcarbono)-stat(propileno-alt-monóxido de carbono) (en adelante, terpolímero E/P/CO. 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 monómeros de olefinas adicionales que copolimerizarán, como acrilatos, metacrilatos, compuestos de alquilo, acrilato de vinilo, vinilsilanos, cloruro de vinilo, etc. Se pueden usar aditivos como agentes bloqueantes de aldol, lubricantes, agentes de liberación, etc. para mejorar las propiedades de procesamiento y reducir la tendencia para la condensación de aldol.

[0233] El documento US 6,254,804 analiza una variedad de materiales de eliminación de oxígeno que se han incorporado directamente en la estructura de envasado. Esta técnica (en lo sucesivo denominada "barrera de oxígeno activo") puede proporcionar un efecto de eliminación uniforme en todo el paquete y puede proporcionar un medio de interceptar y eliminar oxígeno a medida que pasa a través de las paredes de un paquete, manteniendo así el nivel de oxígeno más bajo posible en todo el paquete. Se han formado barreras activas de oxígeno incorporando polvos y/o sales inorgánicas como parte del paquete. Ver, por ejemplo, la patente de EE.UU. N^{os} 5,153,038, 5,116,660, 5,143,769 y 5,089,323.

[0234] El documento EP 0 519 616 describe una composición de eliminación 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 NHR.sup.2. donde R.sup.2 es H, alquilo C.sub.1-C.sub.3 o resto alquilo C.sub.1-C.sub.3 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 esté separada por fases. Se utiliza una mezcla de polímeros para obtener la eliminación de oxígeno, y el segundo componente polimérico es preferiblemente una (co)poliamida tal como MXD6.

[0235] Otro tipo de barrera activa al oxígeno se ilustra en EP-A-0 301 719, EP-A-0 380 319, publicación PCT n^o WO 90/00578, y publicación PCT n^o WO 90/00504. Ver también la patente de EE.UU. N^{os} 5,021,515, 5,194,478 y 5,159,005. El eliminador de oxígeno descrito incluye composiciones de catalizador de metal de transición de poliamida. A través de la eliminación catalizada por la poliamida, la pared del paquete regula la cantidad de oxígeno que llega al interior del paquete.

[0236] Las composiciones de eliminación 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 describen en la patente de EE.UU. N^o 5,399,289. Se describen varios homopolímeros, copolímeros y mezclas de polímeros convencionales.

[0237] El uso de un metal de transición y un fotoiniciador para facilitar el inicio de la actividad de eliminación efectiva de compuestos etilénicamente insaturados se enseña en la patente de EE.UU. N^o 5,211,875.

[0238] Las Publicaciones PCT núms. WO 95/02616 y WO 96/40799 describen 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 pendientes de los mismos. La solicitud 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 un polímero fundido. Generalmente se hace referencia al uso de grupos cíclicos pendientes que contienen insaturación.

5 **[0239]** En consecuencia, la patente en cuestión busca abordar los problemas asociados con los productos de escisión de los captadores de oxígeno, y también busca proporcionar un grupo de compuestos y sustancias (así como películas y materiales plásticos, incluidos los mismos) que tienen una ventaja sobre la técnica anterior en términos de cantidades reducidas de productos de escisión.

10 **[0240]** Idealmente, un material polimérico para usar en una composición de eliminación de oxígeno debería exhibir buenas características de procesamiento, ser capaz de transformarse en materiales de empaque útiles o tener una alta compatibilidad con aquellos polímeros comúnmente utilizados para fabricar materiales de empaque, y no producir subproductos que restan valor por el color, sabor u olor del producto empaquetado. Se ha encontrado que cuando la insaturación etilénica está contenida dentro de un grupo cíclico, se producen sustancialmente menos subproductos
15 tras la oxidación en comparación con materiales no cíclicos análogos. Óptimamente, un material de embalaje formado a partir de dicha composición puede retener sus propiedades físicas después de una eliminación significativa de oxígeno. Los compuestos de eliminación de oxígeno para su uso en películas de plástico son relativamente conocidos.

[0241] Se ha encontrado que los materiales que contienen ciertas funcionalidades 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 que producen niveles muy bajos de subproductos de oxidación. Esto está en marcado contraste con la técnica conocida, donde se pueden obtener excelentes absorbentes de oxígeno mediante el uso de compuestos lineales insaturados 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 a los polímeros, se encuentra que los sistemas que contienen ciclohexeno producen subproductos considerablemente menos volátiles que los materiales lineales insaturados.

20 **[0242]** Las composiciones de esta invención son significativamente más limpias que las descritas en la técnica anterior, no requieren el uso de altos niveles de adyuvantes para absorber los subproductos indeseables. Tales aditivos absorbentes son conocidos en la técnica, por ejemplo, véase la patente de EE.UU. N° 5,834,079 y US 08/857,276. También es bien sabido en la técnica que tales aditivos (zeolitas y sílices) afectan negativamente la turbidez y la claridad de las estructuras de envasado.

30 **[0243]** La composición de captación de oxígeno de la invención comprende:

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

35 **[0244]** Los expertos en la técnica conocen fotoiniciadores adecuados. Véanse, por ejemplo, la publicación PCT WO 97/07161, WO 97/44364, WO 98/51758 y WO 98/51759.

40 **[0245]** En combinación con el componente polimérico, la composición de eliminación de oxígeno de la presente invención incluye un compuesto de metal de transición como un catalizador de eliminación 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.

45 **[0246]** Se pueden incorporar uno o más antioxidantes en la composición de eliminación de la presente invención para retardar la degradación de los componentes durante la composición y la formación de película. Aunque dichos aditivos prolongan el período de inducción para que se produzca la actividad de eliminación 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 requieren propiedades de eliminación de oxígeno. Los antioxidantes adecuados incluyen 2,6-di(t-butilo)-4-metilfenol (BHT), 2,2'-metil-bis(6-t-butilo-p-cresol), trifenilfosfito, tris-(nonilfenilo)fosfito, dilauriliodipropionato, vitamina E (α -tocoferol), octadecilo 3,5,-di-terc-butilo-4-hidroxihidrocinnamato, tetrakis[metileno(3,5-di-terc-butilo-4-hidroxihidrocinnamato)]metano y similares.

50 **[0247]** Cuando se incluye un antioxidante como parte de la composición de la presente invención, preferiblemente está presente en una cantidad que evita la oxidación de los componentes de la composición de eliminación de oxígeno, así como 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 barrido de la capa, película o artículo resultante después de que ha ocurrido el inicio. La cantidad necesaria en una composición dada puede depender de los componentes presentes en la misma, el antioxidante particular utilizado, el grado y la cantidad de procesamiento térmico utilizado para formar el artículo conformado, y la dosis y la longitud de onda de la radiación aplicada para iniciar la eliminación del oxígeno. Típicamente, tales antioxidantes se usan en una cantidad de aproximadamente 0,01
55

a aproximadamente 1% (en peso).

5 **[0248]** Otros aditivos que también pueden incluirse en la composición de eliminación 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.

10 **[0249]** La composición de la presente invención puede proporcionar propiedades de eliminación de oxígeno a una velocidad deseable y capacidad mientras que tiene buenas propiedades de procesamiento y de compatibilidad con respecto a composiciones que incluyen polímeros etilénicamente insaturados no cíclicos convencionales. Por lo tanto, la presente composición puede usarse para proporcionar, por sí misma o como una mezcla con polímeros diluyentes tales como poliolefinas y similares, un material o película de envasado que puede fabricarse y procesarse fácilmente. Además, la composición de eliminación de oxígeno sujeto agotará el oxígeno dentro de una cavidad del paquete sin restarle importancia sustancialmente al color, sabor y/u olor del producto contenido en el mismo.

15 **[0250]** La cantidad del componente de barrido polimérico contenido en la composición sujeto puede variar de aproximadamente 1 a casi aproximadamente 100%, preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 97,5%, más preferiblemente de aproximadamente 10 a 95%, incluso más preferiblemente de aproximadamente 15 a aproximadamente 92,5%, aún más preferiblemente de aproximadamente 20 a aproximadamente 90% (siendo todos los porcentajes anteriores en peso) de la composición o capa hecha a partir de la misma. Típicamente, la cantidad de catalizador de metal de transición puede variar de 0,001 a 1% (en peso) de la composición de eliminación, basándose únicamente en el contenido de metal (es decir, excluyendo ligandos, contraiones, etc.). Cuando se usan uno o más de otros compuestos de barrido 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 barrido. Cualquier aditivo adicional empleado normalmente no constituye más del 10%, preferiblemente no más del 5% en peso de la composición de eliminación.

20 **[0251]** El documento US 6274210 describe una composición de eliminación de oxígeno mejorada y un envase de envasado formado a partir de los mismos. El contenedor 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 eliminador 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 eliminación de oxígeno comprende un vehículo que contiene (a) un eliminador de oxígeno no polimérico y (b) un catalizador de eliminación de oxígeno insoluble en agua que tiene mayor afinidad con los 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 eliminación de oxígeno proporciona una absorción efectiva de oxígeno desde el interior de un recipiente sin afectar negativamente al color, sabor u olor del material empaquetado contenido en él.

30 **[0252]** 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 ser oxidadas por el oxígeno molecular y, por lo tanto, pueden servir como componentes de una formulación de eliminación de oxígeno, por ejemplo, como componente de un compuesto de cierre. Por ejemplo, la patente de EE.UU. 5,075,362, concedida a Hofeldt et al., describe el uso de ascorbatos en los cierres de contenedores como captadores de oxígeno.

35 **[0253]** Se desea proporcionar un sistema eficaz de eliminación 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 negativamente el color, el sabor o el olor del material empaquetado.

40 **[0254]** Se desea además proporcionar un recipiente mejorado que incorpora la composición eliminadora de oxígeno en cuestión como una parte del interior del recipiente para proporcionar barrido de oxígeno eficaz sin afectar adversamente el color, el sabor o el olor del material envasado.

45 **[0255]** La presente invención está dirigida a una composición de captación de oxígeno capaz de proporcionar buena capacidad de absorción de oxígeno mientras que no afecta adversamente al color, el sabor o el olor de material de empaquetado dentro de un recipiente que tiene dicha composición como parte del mismo. La presente composición de eliminación 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.

50 **[0256]** En un aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de eliminación de oxígeno que comprende al menos un material de eliminación de oxígeno no polimérico y al menos un compuesto de metal de transición sustancialmente insoluble en agua eficaz para catalizar la reacción de oxígeno con el material de eliminación de oxígeno. En una realización preferida de la presente invención, la composición de eliminación de oxígeno está compuesta de al menos un material de eliminación de oxígeno insoluble en agua y al menos un compuesto de metal de transición insoluble en agua.

55 **[0257]** En otro aspecto de la presente invención, se proporciona una composición polimérica que comprende una matriz polimérica que tiene incorporada la composición de eliminación de oxígeno descrita anteriormente.

5 **[0258]** 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, estireno/copolímeros de bloques de isopreno/estireno, copolímeros de bloques de estireno/butadieno/estireno, copolímeros de bloques de estireno/etileno/butileno/estireno, copolímeros de etileno/acetato de vinilo, copolímeros de etileno/acrilato y etileno/(met) acrilato (por ejemplo, etileno/acrilato de butilo) o copolímeros de etileno/metacrilato de 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 composición del sujeto 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.

15 **[0259]** En esta realización, las composiciones particularmente preferidas según la invención son composiciones termoplásticas formadas de polietileno o copolímeros de polietileno tales como, por ejemplo, etileno/acetato de vinilo y similares, o de polietileno de mezclas tales 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 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 extremadamente 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 de 5 a 40%, preferiblemente de 5 a 30% de acetato de vinilo.

25 **[0260]** Los agentes eliminadores de oxígeno encontrados útiles para proporcionar una composición de captación de oxígeno efectiva de la presente invención son los ascorbatos y isoascorbato (como ácido libre, sales y derivados), metal alcalino, alcalinotérreo metal o de amonio de sulfito de sales o mezclas de los mismos. Los agentes eliminadores de oxígeno más preferidos son los ascorbatos insolubles en agua.

30 **[0261]** La composición de eliminación de oxígeno sujeto se forma preferiblemente usando ascorbatos o compuestos de isoascorbato o mezclas de los mismos. Los ascorbatos e isoascorbato se introducen preferiblemente en la composición como una sal de metal iónico tal como metal alcalino o sal de metal alcalinotérreo o como un éster de un ácido orgánico (esterificado en el grupo hidroxilo de 5 o 6 posiciones de ácido ascórbico) u otro derivado ascorbato [por ejemplo, en el que el grupo hidroxilo 5 o 6 se hace reaccionar con un compuesto 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 eliminador 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 eliminador de oxígeno o al menos el principal agente eliminador de una mezcla de eliminadores de oxígeno. El término "ascorbato" se referirá aquí 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 proporcionan ascorbato capaz de reaccionar con oxígeno en condiciones redox.

45 **[0262]** La composición de captación de oxígeno se puede formar usando sales de sulfito de un metal alcalino, un metal alcalinotérreo, metal de transición o catión de amonio o mezclas de dichas sales. Los sulfitos pueden usarse como el único agente de eliminación de oxígeno o, preferiblemente, pueden usarse en combinación con al menos un ascorbato. Cuando se usan mezclas, se prefiere que el ascorbato sea el principal agente de eliminación de la presente composición.

50 **[0263]** En una realización preferida, el agente de eliminación de oxígeno se puede seleccionar 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 metales de transición. Los ascorbatos insolubles en agua se describen a continuación en el presente documento. El agente de eliminación puede tener cualquier grado de insolubilidad en agua. Cuanto menor es la solubilidad en agua, más preferido es el agente. Por ejemplo, el agente 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 preferiblemente menos de 0,1 gm por 100 cc de agua a 25°C.

60 **[0264]** Los mayoría de los agentes de eliminación de oxígeno preferido de la presente composición se seleccionan de entre compuestos de ascorbato que han limitado o no solubilidad en agua. Los ascorbatos e isoascorbato 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 de ácido ascórbico en la posición 5 o 6 o en ambas posiciones). El componente de ascorbato eliminador de oxígeno puede complementarse con otros agentes reductores conocidos como, por ejemplo, un segundo ascorbato o isoascorbato, tanino, una sal de sulfito y similares.

65 **[0265]** Los ascorbatos sujetos se introducen preferiblemente en la matriz polimérica se ha descrito anteriormente en la forma de una sal sustancialmente insoluble en agua, como por ejemplo, una sal de metal alcalinotérreo, tal como ascorbato de calcio, ascorbato de bario y similares. El ascorbato también puede estar en forma de un éster o diéster

de ácido graso C.sub.6-C.sub.22 que puede estar completamente saturado o contener insaturación en la cadena de hidrocarburos, siendo preferido un éster de ácido graso C.sub.10-C.sub.22. El éster de ascorbato puede ser, por ejemplo, laurato de ascorbilo, miristato de ascorbilo, palmitato de ascorbilo, estearato de ascorbilo y similares. Se prefieren los ésteres de ácido saturados y el más preferido es el palmitato de ascorbilo.

[0266] Un tercer componente de la presente composición es un catalizador de oxidación que tiene una solubilidad en agua limitada o nula.

[0267] Se ha encontrado inesperadamente que se puede proporcionar una composición eficaz de eliminación de oxígeno utilizando un compuesto de metal de transición orgánico o inorgánico que es sustancialmente insoluble en agua; es decir, es altamente hidrófobo y, cuando el vehículo es una matriz polimérica, tiene una alta afinidad con la matriz polimérica orgánica de la composición. El compuesto de metal de transición inorgánico soluble 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.

[0268] El compuesto de metal de transición orgánico insoluble en agua puede estar en la forma de un quelante, complejo o sal 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 preferiblemente inferior a 0,1 gramos por 100 cc de agua a 25°C. La insolubilidad en agua sustancialmente completa es altamente deseada.

[0269] 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 se une a un resto contrario 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 vehículo, 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 encontrado inesperadamente que la composición de eliminación de oxígeno presente proporciona rendimiento comparable o mejor que los sistemas típicos que usan catalizadores solubles en agua.

[0270] 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 eliminadores de oxígeno primario y que al menos algunos de los mismos metales no eliminan apreciablemente el oxígeno en otros estados de oxidación. Sin embargo, se ha encontrado que la zeolita cargada de iones metálicos con el metal en el estado de valencia más alta puede usarse para catalizar la actividad de eliminación de oxígeno de otro eliminador de oxígeno primario.

[0271] Los compuestos de metales de transición preferidos son sales metálicas de ácidos mono- y di-carboxílicos que tienen un átomo de carbono de longitud de cadena de C.sub.2-C.sub.20 o similar. La cadena de carbono puede ser alifática o aromática, 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 los ácidos dicarboxílicos alifáticos incluyen los ácidos malónico, succínico, glutárico, adípico, pimélico, azelaico, sebáico y similares; los ácidos que tienen insaturación incluyen ácido hidrosorbico, sorbico, 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 contendrá en el envase del envase resultante, como es bien conocido por los expertos en la materia. El término "ácido graso", cuando se usa, se emplea por conveniencia, y no pretende significar 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 ubicado terminalmente. El término "hidrocarbilo" se usa en el presente documento para incluir sustancialmente grupos hidrocarbilo así como grupos puramente hidrocarbilo. La descripción de estos grupos como sustancialmente hidrocarbilo significa que no contienen sustituyentes no hidrocarbilo o átomos no carbónicos que afecten significativamente las características o propiedades hidrocarbilo de tales grupos relevantes para sus usos como se describe en el presente documento.

[0272] Por lo tanto, la composición de eliminación de oxígeno sujeto requiere un compuesto de metal de transición insoluble en agua junto con un agente eliminador 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 describió anteriormente. Además, se prefiere que el agente eliminador se seleccione de ascorbatos o sulfitos sustancialmente insolubles en agua, como se describió anteriormente. Por lo tanto, la combinación preferida de eliminador y catalizador es tal que tanto el eliminador 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 vehículo

que es preferiblemente una matriz polimérica, como se describió anteriormente.

[0273] Se ha encontrado inesperadamente que la presente composición de eliminación de oxígeno proporciona un rendimiento comparable o mejor que los sistemas típicos que usan catalizador soluble en agua, aunque 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 ocurre la oxidación.

[0274] El agente eliminador de oxígeno puede estar presente en una amplia gama de cantidades que dependen de la aplicación específica a la que se aplica la composición sujeto. Normalmente, debería estar presente en al menos aproximadamente 0,1 por ciento en peso basado en la matriz polimérica de la composición. Como se ejemplifica a continuación, cantidades de 0,1 a 90 por ciento en peso, preferiblemente de 1 a 60 y lo más preferiblemente de 2 a 60 por ciento en peso, proporcionan una eliminación efectiva de oxígeno cuando se encuentran en la presente composición.

[0275] La cantidad del scavenger depende del tipo de aplicación. Cuando el depurador se incorpora a una junta, la cantidad es normalmente al menos 0,1 por ciento en peso basado en el material de matriz polimérica, generalmente al menos 1% y preferiblemente al menos 2%. En general, es innecesario que la cantidad sea superior al 20% y 4%-10% a menudo es un máximo conveniente. Expresada de manera alternativa, la cantidad de scavenger está típicamente en el intervalo de 0,001 a 2 gramos, a menudo de 0,02 a 0,1 gramos, por contenedor.

[0276] Cuando la composición está en forma de una película, revestimiento, esterilla, bolsa o bolsita, el eliminador 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 contenedor de tamaño normal.

[0277] 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 eliminador pueden ser mucho más altas. Por ejemplo, cargas del 20 por ciento en peso al 60%, o en algunos casos hasta el 90%, son viables.

[0278] Los catalizadores descritos anteriormente deben estar presentes en la composición en cuestión en una relación molar de ascorbato a metal de transición de aproximadamente 3000:1 a 20:1 con desde 2000:1 a 20:1 prefiriéndose y desde 1000:1 a 100:1 siendo el más preferido. En ciertas aplicaciones, la proporción puede ser mayor o menor para proporcionar una eliminación efectiva de oxígeno.

[0279] Mediante la invención, es posible prolongar en gran medida la calidad del producto o la vida útil de un material sensible al oxígeno en un recipiente sellado reduciendo el grado de degradación del oxígeno.

[0280] Se prefiere que el agente eliminador permanezca sustancialmente inerte en la composición sujeto hasta que esté contenido dentro de un recipiente sellado. Como se mencionó 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 el agente eliminador de humedad bajo condiciones atmosféricas normales. La exposición de la composición a la alta humedad que normalmente existe dentro de un contenedor sellado da como resultado una permeación suficiente de humedad en la composición como parte del contenedor para iniciar un grado satisfactorio de eliminación de residuos y mejorar la vida útil del material empaquetado. Sin embargo, la reacción de eliminación puede acelerarse aún más calentando la composición en el recipiente cerrado para causar una mayor permeabilidad de la humedad. Por lo tanto, preferiblemente el eliminador es un material que permanece sustancialmente inerte en el vehículo hasta que la reacción de eliminación se acelera por calentamiento en presencia de humedad.

[0281] Por ejemplo, la reacción de barrido 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 eliminador 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 contenedor cuando se llenó o que posteriormente ingresa al contenedor desde la atmósfera circundante.

[0282] Puede ser deseable incluir en esa composición un material, por ejemplo un tensioactivo tal como dodecilsulfonato sódico, que aumentará la permeabilidad de la composición al agua y una cantidad adecuada de un tensioactivo como este está entre 0,1 y 1,0 % por peso.

[0283] En realizaciones preferidas, el concentrado se diluye en una relación 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 eliminación de oxígeno que varía de aproximadamente 10 a 50% en peso y más preferiblemente de aproximadamente 20 a 40% en peso (es decir, entre aproximadamente 500 y 2500, y preferiblemente entre 1000 y 2000 micromoles de compuesto eliminador por gramo de polímero para compuestos que tienen pesos moleculares de entre 200 y 500 gramos por mol). Cuando se usa un ascorbato como

eliminador, el agente catalítico del compuesto o complejo del elemento de metal de transición se puede usar en una cantidad de aproximadamente 0,3 a 8% en peso (es decir, entre 40 y 200 micromoles por gramo de polímero). Más preferiblemente, el agente catalítico se usa en una cantidad de aproximadamente 0,6 a 2% en peso.

5 **[0284]** Los expertos en la materia entenderán que los porcentajes de los diversos tipos de componentes de mezcla ilustrados en los ejemplos anteriores pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas del moldeo, y que el rango de porcentajes de los tipos de los componentes de la mezcla que producirán molduras aceptables puede determinarse mediante experimentación.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Un proceso para la fabricación de artículos flexibles de paredes delgadas que comprende las etapas de moldeo por inyección de una mezcla de polímeros que tiene un MFI > 10 dg/min, en donde el MFI se mide de acuerdo con ASTM D 1238, 2,16 kg; 190°C; y que comprende al menos un polímero en el que dicho polímero incluye un polipropileno que tiene una tacticidad variable dentro de su estructura en la que el homopolímero o copolímero de polipropileno que tiene una tacticidad variable tiene una tacticidad que varía dentro del intervalo de entre 25 y 60% de la concentración de pentad [mmmm] debido a la distribución estadística de errores estereoscópicos en las cadenas de polímeros.
- 10 **2.** Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la mezcla comprende al menos dos polímeros, con al menos un polímero que tiene una cristalinidad más alta que el al menos otro polímero.
- 3.** Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el al menos un polímero está hecho del (de los) mismo(s) monómero(s) que el al menos otro polímero.
- 15 **4.** Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que al menos un polímero es un polímero de polietileno.
- 5.** Un procedimiento según la reivindicación 3, en el que ambos polímeros están hechos de monómero de propileno.
- 20 **6.** Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la mezcla comprende a) un polímero que comprende polipropileno estereoespecífico de mayor cristalinidad XPP y b) un copolímero de propileno y al menos una α -olefina C2, C4-C20 de menor cristalinidad SXPP, y la la mezcla comprende entre 1% y 95% en peso del XPP y un SXPP con más del 65% en peso de propileno.
- 25 **7.** Un proceso de acuerdo con la reivindicación 6, en el que la mezcla comprende entre 1% y 95% en peso de un polipropileno isotáctico y un copolímero de etileno propileno con más del 65% en peso de propileno, preferiblemente más del 80% en peso de propileno.
- 30 **8.** Un proceso de acuerdo con la reivindicación 6 o la reivindicación 7, en el que el XPP y el SXPP tienen la misma táctica.
- 9.** Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde al menos un polímero de la mezcla tiene un MFI mayor que 100.
- 35 **10.** Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la mezcla comprende (a) 1% a 99% de al menos un homopolímero de polipropileno isotáctico, sindiotáctico o atáctico o copolímero de α -olefina y (b) 99% a 1% de al menos uno de un copolímero de etileno, propileno y/o buteno.

40

45

50

55

60

65