

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 818 913**

51 Int. Cl.:

C08F 10/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.03.2013 PCT/US2013/030787**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.04.2014 WO14051682**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.03.2013 E 13716496 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.07.2020 EP 2900704**

54 Título: **Polímeros a base de etileno y procesos para prepararlos**

30 Prioridad:

28.09.2012 US 201261707342 P

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

14.04.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KARJALA, TERESA P.;
KARDOS, LORI L.;
YAU, WALLACE W.;
ORTEGA, JOSE y
VIGIL, ALFRED E.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 818 913 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

Polímeros a base de etileno y procesos para prepararlos

Referencia a solicitudes relacionadas

5 Esta solicitud reivindica el beneficio de la solicitud provisional de EE. UU. nº 61/707,342, presentada el 28 de septiembre de 2012.

Antecedentes de la invención

10 Las líneas de producción de película soplada generalmente tienen un rendimiento limitado por la estabilidad de burbuja. La combinación de Polietileno Lineal de Baja Densidad (LLDPE, por sus siglas en inglés) con un 0,5% en peso - 90% en peso de Polietileno de Baja Densidad (LDPE, por sus siglas en inglés) aumenta la estabilidad de burbuja, en parte debido a la mayor resistencia en estado fundido del LDPE. El aumento de la resistencia en estado fundido demasiado alta puede dar lugar a geles y a películas de baja calidad, así como limitar potencialmente las capacidades de estirado a calibres más delgados (película de 0,127-0,254 mm (0,5 a 1 milipulgadas)). Las resinas de alta resistencia en estado fundido también tienen propiedades ópticas y de tenacidad reducidas. Por lo tanto, existe la necesidad de nuevos polímeros a base de etileno, tales como LDPE, que tengan un equilibrio optimizado de resistencia en estado fundido y propiedades ópticas y mecánicas de película mejoradas, para aplicaciones de película soplada.

15 En las siguientes referencias: WO 2010/042390, WO 2010/144784, WO 2011/019563, WO 2012/082393, WO 2006/049783, WO 2009/114661, US 2008/0125553, US 7741415 y EP 2239283B1, se describen polímeros de LDPE. Sin embargo, dichos polímeros no proporcionan un equilibrio optimizado de alta resistencia en estado fundido y propiedades mecánicas de película mejoradas para aplicaciones de película soplada. Por lo tanto, tal como se ha comentado más arriba, sigue existiendo la necesidad de nuevos polímeros a base de etileno, tales como LDPE, que tengan un equilibrio optimizado de resistencia en estado fundido, óptica, procesabilidad y rendimiento, y tenacidad. La siguiente invención ha satisfecho estas necesidades y otras.

Compendio de la invención

25 En el primer aspecto de la presente invención se proporciona la composición de la reivindicación 1, que comprende un polímero a base de etileno que consiste en un polietileno de baja densidad (LDPE), obtenido mediante polimerización por radicales libres de etileno, y en la que el LDPE tiene un parámetro GPC "LSP" menor que 1,60; en donde el polímero tiene una MWD (conv.) de 5 a 8; y en donde el polímero tiene un índice de fusión (I2) de 0,01 a 1 g/10 min.

Breve descripción de los dibujos

30 La Figura 1 representa un perfil GPC LS (light scattering - dispersión de luz) del Ejemplo 1.

La Figura 2 representa un perfil GPC LS (dispersión de luz) del Ejemplo 2.

La Figura 3 representa un perfil GPC LS (dispersión de luz) del Ejemplo Comparativo 1.

La Figura 4 muestra un diagrama de bloques del sistema de reacción del proceso utilizado para producir los Ejemplos de la Invención.

Descripción detallada

Los nuevos polímeros a base de etileno, como los LDPE, se desarrollaron con una resistencia en estado fundido optimizada para aumentar la capacidad de procesamiento y el rendimiento; posibilitar la capacidad de estirado para calibres delgados; minimizar los geles cuando se combinan con otros polímeros y mejorar la tenacidad en relación con los productos de LDPE actuales.

40 Tal como se comenta más arriba, en un primer aspecto, la invención proporciona una composición que comprende un polietileno de baja densidad (LDPE) obtenido mediante polimerización por radicales libres de etileno, y en donde el LDPE tiene un parámetro de dispersión de luz GPC "LSP" menor que 1,60.

La composición puede comprender una combinación de dos o más realizaciones tal como se describen en la presente memoria.

45 El LDPE puede comprender una combinación de dos o más realizaciones tal como se describen en la presente memoria.

En una realización, el LDPE tiene un parámetro de dispersión de luz "LSP" (light scattering parameter) GPC menor que 1,50, adicionalmente menor que 1,40 y adicionalmente menor que 1,35.

50 En una realización, el LDPE tiene un parámetro de dispersión de luz "LSP" GPC de 0,1 a 1,6, adicionalmente de 0,3 a 1,4, y adicionalmente de 0,9 a 1,2.

ES 2 818 913 T3

En una realización, el LDPE tiene al menos 0,1 grupos amilo por 1.000 átomos de carbono totales.

En una realización, el LDPE tiene un valor gpcBR de 1,50 a 2,25.

En una realización, el LDPE tiene una relación de viscosidad ($V_{0,1}/V_{100}$, a 190 °C) mayor que o igual a 50, adicionalmente mayor que o igual a 52.

5 Las siguientes realizaciones se aplican a la invención.

El polímero tiene una MWD (conv.) de 5 a 8.

En una realización, el polímero tiene una resistencia en estado fundido (MS, por sus siglas en inglés) mayor que 15 cN y menor que 25 cN.

10 En una realización, el polímero tiene una resistencia en estado fundido de al menos 15 cN y menor que 21 cN, y una velocidad de rotura de más de 40 mm/s.

En una realización, el polímero tiene una relación de viscosidad ($V_{0,1}/V_{100}$, a 190 °C) mayor que o igual a 50, adicionalmente mayor que o igual a 55, adicionalmente mayor que o igual a 59, adicionalmente mayor que o igual a 60.

En una realización, el polímero tiene una MWD (conv.) mayor que 6.

15 En una realización, el polímero tiene una viscosidad en estado fundido a 0,1 rad/s, 190 °C, mayor que o igual a 42.000 Pa·s, adicionalmente mayor que o igual a 45.000 Pa·s.

En una realización, el polímero tiene una densidad de 0,910 a 0,940 g/cc, adicionalmente de 0,910 a 0,930 g/cc, adicionalmente de 0,915 a 0,925 g/cc, y adicionalmente de 0,916 a 0,922 g/cc (1 cc = 1 cm³).

En una realización, el polímero tiene un cc-GPC Mw de 75.000 g/mol a 175.000 g/mol, adicionalmente de 100.000 a 150.000 g/mol, y adicionalmente de 115.000 g/mol a 140.000 g/mol.

20 En una realización, el polímero tiene un cc-GPC Mz de 300.000 a 500.000 g/mol, adicionalmente de 350.000 g/mol a 450.000 g/mol, y adicionalmente de 375.000 g/mol a 425.000 g/mol.

En una realización, el polímero tiene un Mw-abs de 200.000 g/mol a 350.000 g/mol, adicionalmente de 225.000 g/mol a 325.000 g/mol, y adicionalmente de 250.000 g/mol a 300.000 g/mol.

25 En una realización, el polímero tiene un Mw (LS-abs)/Mw (cc-GPC) de 1 a 3, adicionalmente de 1,5 a 2,75 y adicionalmente de 1,9 a 2,4.

En una realización, el polímero tiene un IVw de 1,00 dl/g a 1,30 dl/g, adicionalmente de 1,05 dl/g a 1,25 dl/g, y adicionalmente de 1,1 dl/g a 1,2 dl/g.

En una realización, el polímero tiene un IVcc de 1,4 dl/g a 2,5 dl/g, adicionalmente de 1,6 a 2,25 dl/g, y adicionalmente de 1,7 - 2,1 dl/g.

30 En una realización, el polímero tiene un IVcc/IVw de 1,2 a 2,2, adicionalmente de 1,4 a 1,9 y adicionalmente de 1,6 a 1,7.

En una realización, el polímero tiene 0,2 grupos amilo (ramificaciones) o más por 1.000 átomos de carbono, adicionalmente 0,5 grupos amilo o más por 1.000 átomos de carbono, adicionalmente 1 grupo amilo o más por 1.000 átomos de carbono, y adicionalmente 1,4 grupos amilo o más por 1.000 átomos de carbono.

35 En una realización, el polímero tiene una relación de reología ($V_{0,1}/V_{100}$), a 190 °C, de 40 a 80, adicionalmente de 45 a 70, y adicionalmente de 50 a 65.

En una realización, el polímero tiene una tan delta (medido a 0,1 rad/s a 190 °C) menor que o igual a 2,0, adicionalmente menor que o igual a 1,75, y adicionalmente menor que o igual a 1,50.

En una realización, el polímero tiene una tan delta (medido a 0,1 rad/s) de 0,5 a 2, adicionalmente de 0,75 a 1,75, y adicionalmente de 1 a 1,5.

40 En una realización, el polímero tiene una viscosidad a 0,1 rad/s y 190 °C de 30.000 Pa·s a 80.000 Pa·s, adicionalmente de 40.000 Pa·s a 70.000 Pa·s y adicionalmente de 45.000 Pa·s a 60.000 Pa·s.

En una realización, el polímero se forma en un proceso de polimerización a alta presión (P mayor que 100 MPa).

En una realización, el polímero es un polietileno de baja densidad (LDPE), obtenido mediante polimerización por radicales libres de etileno a la alta presión (P mayor que 100 MPa).

45 En una realización, el polímero es un polietileno de baja densidad (LDPE).

ES 2 818 913 T3

En una realización, el polímero está presente en un porcentaje mayor que o igual al 10 por ciento en peso, basado en el peso de la composición.

En una realización, el polímero está presente en una cantidad del 10 al 50 por ciento en peso, adicionalmente del 20 al 40 por ciento en peso, basado en el peso de la composición.

- 5 En una realización, el polímero está presente en una cantidad del 60 al 90 por ciento en peso, adicionalmente del 65 al 85 por ciento en peso, basado en el peso de la composición.

En una realización, el polímero está presente en una cantidad del 1 al 10 por ciento en peso, adicionalmente del 1,5 al 5 por ciento en peso, basado en el peso de la composición.

- 10 En una realización, la composición comprende además otro polímero a base de etileno. Otros polímeros a base de etileno adecuados incluyen Resinas de Polietileno DOWLEX, Resinas de Polietileno Lineales de Baja Densidad TUFLIN, Resinas de Polietileno Mejoradas ELITE o ELITE AT (todas disponibles en The Dow Chemical Company), polietilenos de alta densidad ($d \geq 0,96$ g/cc), polietilenos de densidad media (densidad de 0,935 a 0,955 g/cc), polímeros EXCEED y polímeros ENABLE (ambos de ExxonMobil), LDPE, y EVA (acetato de etileno y vinilo).

- 15 En una realización, la composición comprende además otro polímero a base de etileno que difiere en una o más propiedades, tales como densidad, índice de fusión, comonomero y contenido de comonomero, del polímero de la invención. Otros polímeros a base de etileno adecuados incluyen Resinas de Polietileno DOWLEX (LLDPE), Resinas de Polietileno Lineales de Baja Densidad TUFLIN, Resinas de Polietileno Mejoradas ELITE o ELITE AT (todas disponibles en The Dow Chemical Company), polietilenos de alta densidad ($d \geq 0,96$ g/cc), polietilenos de densidad media (densidad de 0,935 a 0,955 g/cc), polímeros EXCEED y polímeros ENABLE (ambos de ExxonMobil), LDPE, y EVA (acetato de etileno y vinilo).

- 20 En una realización, la composición comprende además un polímero a base de propileno. Los polímeros a base de propileno adecuados incluyen homopolímeros de polipropileno, interpolímeros de propileno/ α -olefina e interpolímeros de propileno/etileno.

- 25 En una realización, la composición comprende además un interpolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado, y preferiblemente un copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado. En una realización, el interpolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado, y preferiblemente un copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado, tiene una densidad de 0,89 a 0,94 g/cc, adicionalmente de 0,90 a 0,93 g/cc. En otra realización, la composición comprende del 1 al 99 por ciento en peso, adicionalmente del 15 al 85 por ciento en peso, del polímero a base de etileno de la invención, basado en el peso de la composición.

- 30 En una realización, la composición comprende menos de 5 ppm, adicionalmente menos de 2 ppm, adicionalmente menos de 1 ppm y adicionalmente menos de 0,5 ppm de azufre, basado en el peso de la composición.

En una realización, la composición no contiene azufre.

En una realización, la composición comprende del 1,5 al 80 por ciento en peso de un polímero de la invención. En otra realización, la composición comprende además un LLDPE (Polietileno Lineal de Baja Densidad).

- 35 En una realización, la composición comprende del 1,5 al 20 por ciento en peso de un polímero de la invención. En otra realización, la composición comprende además un LLDPE.

En una realización, la composición comprende del 20 al 80 por ciento en peso, adicionalmente del 50 al 80 por ciento en peso de un polímero de la invención. En otra realización, la composición comprende además un LLDPE.

- 40 Una composición de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones tal como se describen en la presente memoria.

El polímero tiene un índice de fusión (I₂) de 0,01 a 1 g/10 min, adicionalmente de 0,05 a 1 g/10 min, y adicionalmente de 0,05 a 0,5 g/10 min, y adicionalmente de 0,05 a 0,25 g/10 min.

En una realización, el polímero tiene un índice de fusión (I₂) menor que o igual a 0,5.

- 45 En una realización, el polímero tiene una relación de reología (V_{0,1}/V₁₀₀), a 190 °C, mayor que o igual a 40, adicionalmente mayor que o igual a 45, adicionalmente mayor que o igual a 50, y adicionalmente mayor que o igual a 55.

La invención también proporciona un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de una composición de la invención. En otra realización, el artículo consiste en una película. En otra realización, el artículo consiste en un revestimiento.

- 50 También se proporciona un proceso para formar un polímero a base de etileno de cualquiera de las realizaciones anteriores, comprendiendo el proceso la polimerización de etileno, y opcionalmente al menos un comonomero, en al menos un reactor de autoclave.

También se proporciona un proceso para formar un polímero de cualquiera de las realizaciones anteriores, comprendiendo el proceso la polimerización de etileno, y opcionalmente al menos un comonomero, en al menos un reactor tubular.

5 También se proporciona un proceso para formar un polímero a base de etileno de cualquiera de las realizaciones anteriores, comprendiendo el proceso la polimerización de etileno, y opcionalmente al menos un comonomero, en una combinación de al menos un reactor tubular y al menos un reactor de autoclave.

Una composición de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones tal como se describen en la presente memoria.

10 Un polímero a base de etileno de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones tal como se describen en la presente memoria.

Un artículo de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones tal como se describen en la presente memoria. Una película de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones tal como se describen en la presente memoria.

15 Un proceso puede comprender una combinación de dos o más realizaciones tal como se describen en la presente memoria.

Proceso

Para producir un polímero a base de etileno de la invención, que incluye un LDPE de la invención, por regla general se usa un proceso de polimerización iniciada por radicales libres a alta presión. Se conocen dos tipos diferentes de procesos de polimerización iniciados por radicales libres a alta presión. En el primer tipo se usa un recipiente de autoclave agitado que tiene una o más zonas de reacción. Normalmente, el reactor de autoclave tiene varios puntos de inyección para la alimentación de iniciador o monómero, o de ambos. En el segundo tipo se usa un tubo encamisado como reactor, que tiene una o más zonas de reacción. Las longitudes de reactor adecuadas pueden ser de 100 a 3.000 metros (m), o de 1.000 a 2.000 metros. El comienzo de una zona de reacción para cualquiera de los dos tipos de reactor está definido por regla general por la inyección lateral de cualquiera de los iniciadores de la reacción, etileno, agente de transferencia de cadena (o telómero), comonomero(s), así como cualquier combinación de los mismos. Un proceso a alta presión se puede llevar a cabo en reactores de autoclave o tubulares, cada uno con una o más zonas de reacción, o en una combinación de reactores de autoclave y tubulares, cada uno con una o más zonas de reacción.

20 Se puede usar un agente de transferencia de cadena para controlar el peso molecular. En una realización preferida se añaden uno o más agentes de transferencia de cadena (CTA, por sus siglas en inglés) a un proceso de polimerización. Los CTA típicos que se pueden usar incluyen propileno, isobutano, n-butano, 1-buteno, metil etil cetona, acetona y propionaldehído. En una realización, la cantidad de CTA utilizada en el proceso es del 0,03 al 10 por ciento en peso de la mezcla de reacción total.

30 El etileno utilizado para la producción del polímero a base de etileno puede consistir en etileno purificado, que se obtiene mediante la eliminación de componentes polares de una corriente de reciclaje en bucle, o mediante el uso de una configuración del sistema de reacción, de modo que solo se utilice etileno fresco para producir el polímero de la invención. Por regla general no es necesario utilizar únicamente etileno purificado para producir el polímero a base de etileno. En estos casos se puede usar etileno del bucle de reciclaje.

En una realización, el polímero a base de etileno es un homopolímero de polietileno.

40 En otra realización, el polímero a base de etileno comprende etileno y uno o más comonomeros, y preferiblemente un comonomero. Los comonomeros incluyen comonomeros de α -olefina, que por regla general no tienen más de 20 átomos de carbono. Por ejemplo, los comonomeros de α -olefina pueden tener de 3 a 10 átomos de carbono, adicionalmente de 3 a 8 átomos de carbono. Algunos comonomeros de α -olefina ejemplares incluyen propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno y 4-metil-1-penteno. Como alternativa, algunos comonomeros ejemplares incluyen ácidos carboxílicos C3-C8 α,β -insaturados (por ejemplo, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido acrílico, ácido metacrílico), derivados del ácido crotonico de los ácidos carboxílicos C3-C8 α,β -insaturados (por ejemplo, ésteres de ácido carboxílico C3-C15 insaturado, en particular éster de alcanos C1-C6, o anhídridos), metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de ter-butilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de terc-butilo, anhídrido metacrílico, anhídrido maleico y anhídrido itacónico. En otra alternativa, los comonomeros ejemplares incluyen carboxilatos de vinilo, por ejemplo acetato de vinilo. En otra alternativa, los comonomeros ejemplares incluyen acrilato de n-butilo, ácido acrílico y ácido metacrílico.

Aditivos

55 Una composición de la invención puede comprender uno o más aditivos. Los aditivos incluyen estabilizadores, plastificantes, agentes antiestáticos, pigmentos, colorantes, agentes de nucleación, cargas, agentes antideslizantes, ignifugantes, adyuvantes de procesamiento, inhibidores de humo, agentes de control de la viscosidad y agentes

antibloqueo. La composición polimérica puede comprender, por ejemplo, menos del 10 por ciento (por el peso combinado) de uno o más aditivos, basado en el peso de la composición polimérica de la invención.

En una realización, los polímeros de esta invención se tratan con uno o más estabilizadores, por ejemplo antioxidantes, tales como IRGANOX 1010, IRGANOX 1076 e IRGAFOS 168 (Ciba Specialty Chemicals; Glattbrugg, Suiza). En general, los polímeros se tratan con uno o más estabilizadores antes de la extrusión u otros procesos de fusión. Los adyuvantes de procesamiento, tales como plastificantes, incluyen los ftalatos, como ftalato de dioctilo y ftalato de diisobutilo, aceites naturales como lanolina, y aceites parafínicos, nafténicos y aromáticos obtenidos del refino de petróleo, y resinas líquidas de colofonia o materias primas de petróleo. Las clases ejemplares de aceites, útiles como adyuvantes de procesamiento, incluyen aceite mineral blanco, como el aceite KAYDOL (Chemtura Corp.; Middlebury, Conn.) y el aceite nafténico SHELLFLEX 371 (Shell Lubricants; Houston, Tex.). Otro aceite adecuado es el aceite TUFFLO (Lyondell Lubricants; Houston, Tex).

Se pueden realizar combinaciones y mezclas del polímero de la invención con otros polímeros. Los polímeros adecuados para mezclarlos con el polímero de la invención incluyen polímeros naturales y sintéticos. Los polímeros ejemplares para la mezcla incluyen polímeros a base de propileno (tanto polipropileno modificador de impacto, polipropileno isotáctico, polipropileno atáctico y copolímeros aleatorios de etileno/propileno), varios tipos de polímeros a base de etileno, incluyendo LDPE de radicales libres a alta presión, LLDPE preparado con catalizadores Ziegler-Natta, PE preparado con catalizadores de sitio único, incluyendo PE de reactor múltiple (mezclas "en reactor" de PE Ziegler-Natta y PE catalizado de sitio único, tales como productos descritos en los documentos USP 6,545,088 (Kolthammer et al.); 6,538,070 (Cardwell, et al.); 6,566,446 (Parikh, et al.); 5,844,045 (Kolthammer et al.); 5,869,575 (Kolthammer et al.); y 6,448,341 (Kolthammer et al.)), EVA, copolímeros de etileno/alcohol vinílico, poliestireno, poliestireno modificado por impacto, ABS, copolímeros de bloques de estireno/butadieno y derivados hidrogenados de los mismos (SBS y SEBS), y poliuretanos termoplásticos. Algunos polímeros homogéneos, como plastómeros y elastómeros olefínicos, copolímeros a base de etileno y propileno (por ejemplo, polímeros disponibles bajo la designación comercial VERSIFY Plastomers & Elastomers (The Dow Chemical Company) y VISTAMAXX (ExxonMobil Chemical Co.) también pueden ser útiles como componentes en mezclas que comprenden el polímero de la invención).

Aplicaciones

Los polímeros de esta invención se pueden emplear en una variedad de procesos de fabricación termoplástica convencionales para producir artículos útiles, que incluyen películas monocapa y multicapa; artículos moldeados, tales como artículos moldeados por soplado, moldeados por inyección o rotomoldeados; revestimientos; fibras; y telas tejidas o no tejidas.

Un polímero de la invención se puede usar en una variedad de películas, incluyendo (aplicaciones o películas) de revestimiento por extrusión, envasado de alimentos, consumidor, industrial, agrícola, películas de laminación, películas para productos frescos, películas para carne, películas para queso, películas para dulces, películas retráctiles de transparencia, películas retráctiles de colación, películas estirables, películas de ensilado, películas de invernadero, películas de fumigación, películas de revestimiento, sacos de enfundado de transporte de alta resistencia, alimentos para mascotas, bolsas de sándwich, selladores y láminas posteriores de pañales.

Un polímero de la invención también es útil en otras aplicaciones de uso final directo. Un polímero de la invención se puede usar para operaciones de revestimiento de alambres y cables, en extrusión de láminas para operaciones de conformado al vacío, y para formar artículos moldeados, incluyendo el uso de procesos de moldeo por inyección, moldeo por soplado o rotomoldeo.

Otras aplicaciones adecuadas para los polímeros de la invención incluyen películas y fibras elásticas; productos de tacto suave, como manijas de electrodomésticos; juntas y perfiles; partes interiores y perfiles de automóviles; artículos de espuma (tanto de célula abierta como cerrada); modificadores de impacto para otros polímeros termoplásticos, tales como polietileno de alta densidad, u otros polímeros olefínicos; forros de tapones; y pavimentos.

Definiciones

El término "polímero", tal como se usa en la presente memoria, se refiere a un compuesto polimérico preparado mediante polimerización de monómeros, ya sean del mismo tipo o de tipos diferentes. Por lo tanto, el término genérico polímero abarca el término homopolímero (empleado para referirse a polímeros preparados a partir de un solo tipo de monómero, entendiendo que la estructura del polímero puede incorporar trazas de impurezas), y el término interpolímero como se define más adelante. En y/o dentro de un polímero pueden estar incorporadas trazas de impurezas.

El término "interpolímero", tal como se usa en la presente memoria, se refiere a polímeros preparados mediante la polimerización de al menos dos tipos de monómeros diferentes. El término genérico interpolímero incluye copolímeros (empleado para referirse a polímeros preparados a partir de dos tipos de monómeros diferentes) y polímeros preparados a partir de más de dos tipos de monómeros diferentes.

La expresión "polímero a base de etileno", tal como se usa en la presente memoria, se refiere a un polímero que comprende una cantidad mayoritaria de monómero de etileno polimerizado (basado en el peso del polímero) y que, opcionalmente, puede contener al menos un comonómero.

5 La expresión "interpolímero de etileno/ α -olefina", tal como se usa en la presente memoria, se refiere a un interpolímero que comprende una cantidad mayoritaria de monómero de etileno polimerizado (basado en el peso del interpolímero) y al menos una α -olefina.

La expresión "copolímero de etileno/ α -olefina", tal como se usa en la presente memoria, se refiere a un copolímero que comprende una cantidad mayoritaria de monómero de etileno polimerizado (basado en el peso del copolímero) y una α -olefina como los dos únicos tipos de monómeros.

10 La expresión "polímero a base de propileno", tal como se usa en la presente memoria, se refiere a un polímero que comprende una cantidad mayoritaria de monómero de propileno polimerizado (basado en el peso del polímero) y que, opcionalmente, puede comprender al menos un comonómero.

15 El término "composición", tal como se usa en la presente memoria, incluye una mezcla de materiales que constituyen la composición, así como productos de reacción y productos de descomposición formados a partir de los materiales de la composición.

20 Las expresiones "combinación" o "combinación de polímeros", como se usan, se refieren a una mezcla de dos o más polímeros. Una combinación puede o no ser miscible (no separada por fases a nivel molecular). Una combinación puede o no estar separada por fases. Una combinación puede contener o no una o más configuraciones de dominio, según lo determinado por espectroscopia electrónica de transmisión, dispersión de luz, dispersión de rayos X y otros métodos conocidos en la técnica. La combinación se puede efectuar mezclando físicamente los dos o más polímeros en el nivel macroscópico (por ejemplo, combinando resinas en estado fundido o mediante mezcla) o el nivel microscópico (por ejemplo, formación simultánea dentro del mismo reactor).

25 Las expresiones "que comprende", "que incluye", "que tiene" y sus derivados, no pretenden excluir la presencia de cualquier componente, etapa o procedimiento adicionales, independientemente de éstos se describan específicamente o no. Para evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas mediante el uso del término "que comprende" pueden incluir cualquier aditivo, adyuvante o compuesto adicionales, ya sean poliméricos o no, a menos que se indique lo contrario. Por el contrario, la expresión "que consiste esencialmente en" excluye del alcance de cualquier relación posterior cualquier otro componente, etapa o procedimiento, excepto aquellos que no son esenciales para la operatividad. La expresión "que consiste en" excluye cualquier componente, etapa o procedimiento que no esté específicamente descrito o enumerado.

30

Métodos de ensayo

Densidad

35 Las muestras para mediciones de densidad se prepararon de acuerdo con ASTM D 4703-10. Las muestras se comprimieron a 190 °C (374 °F) durante cinco minutos a 68 MPa (10.000 psi). La temperatura se mantuvo a 190 °C (374 °F) durante dichos cinco minutos, y luego la presión se incrementó a 207 MPa (30.000 psi) durante tres minutos. A continuación siguió un minuto de mantenimiento a 21 °C (70 °F) y 207 MPa (30.000 psi). Las mediciones se realizaron dentro de un plazo de una hora a partir de compresión de la muestra utilizando ASTM D792-08, Método B.

Índice de fusión

40 El índice de fusión, o I₂, se midió de acuerdo con ASTM D 1238-10, Condiciones 190 °C/2,16 kg, Método A, y se notificó en gramos eluidos por 10 minutos.

Resonancia magnética nuclear (¹³C RMN)

45 Las muestras se prepararon añadiendo aproximadamente "3 g de una mezcla 50/50 de tetracloroetano-d₂/ortodichlorobenceno, que contenía Cr(AcAc)₃ 0,025 M", a una "muestra de polímero de 0,25 a 0,40 g", en un tubo de RMN de 10 mm. Se eliminó el oxígeno de la muestra colocando los tubos abiertos en un entorno de nitrógeno durante al menos 45 minutos. Después, las muestras se disolvieron y homogeneizaron calentando el tubo y su contenido a 150 C, utilizando un bloque de calentamiento y una pistola de calor. Cada muestra disuelta se inspeccionó visualmente para asegurar la homogeneidad. Las muestras se mezclaron a fondo inmediatamente antes del análisis, y no se dejaron enfriar antes de insertarlas en los portamuestras de RMN calentados.

50 Todos los datos se recolectaron usando un espectrómetro Bruker de 400 MHz. Los datos se obtuvieron utilizando un retraso de repetición de pulso de seis segundos, ángulos de volteo de 90 grados y desacoplamiento cerrado inverso, con una temperatura de muestra de 125 °C. Todas las mediciones se realizaron en muestras que no giraban en modo bloqueado. Las muestras se dejaron equilibrar térmicamente durante siete minutos antes de la adquisición de datos. Los cambios químicos de C¹³ RMN se referenciaron internamente a la tríada EEE a 30,0 ppm. El valor C₆₊ era una medida directa de las ramas C₆₊ en LDPE, donde las ramas largas no se distinguían de los extremos de la cadena.

El pico de 32,2 ppm, que representaba el tercer carbono del extremo de todas las cadenas o ramas de seis o más carbonos, se usó para determinar el valor de C6+.

Resonancia magnética nuclear (^1H RMN)

Preparación de muestras

- 5 Las muestras se prepararon añadiendo aproximadamente 130 mg de muestra a "3,25 g de tetracloroetano-
d2/percloroetileno 50/50, en peso" con $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$ 0,001 M en un tubo de RMN NORELL 1001-7 de 10 mm. Las
muestras se purgaron burbujeando N_2 a través del disolvente, por medio de una pipeta insertada en el tubo, durante
aproximadamente cinco minutos, para evitar la oxidación. Cada tubo se tapó, se selló con cinta TEFLON y luego se
remojo a temperatura ambiente, durante la noche, para facilitar la disolución de la muestra. Las muestras se
10 mantuvieron en una caja de purga de N_2 , durante el almacenamiento, antes y después de la preparación, para
minimizar la exposición al O_2 . Las muestras se calentaron y se sometieron a agitación vorticial a 115 °C para asegurar
la homogeneidad.

Parámetros de adquisición de datos

- 15 La ^1H RMN se realizó en un espectrómetro Bruker AVANCE 400 MHz, equipado con una Criosonda de alta
temperatura Bruker Dual DUL y una temperatura de muestra de 120 °C. Se realizaron dos experimentos para obtener
espectros, un espectro de control para cuantificar los protones poliméricos totales y un experimento de doble
saturación previa, que suprimió los picos intensos de la cadena principal del polímero y permitió espectros de alta
sensibilidad para la cuantificación de los grupos terminales. El control se ejecutó con pulso ZG, 4 exploraciones, SWH
10.000 Hz, AQ 1,64s, D1 14s. El experimento de doble saturación previa se realizó con una secuencia de pulso
20 modificada, TD 32768, 100 exploraciones, DS 4, SWH 10.000 Hz, AQ 1,64s, D1 1s, D13 13s.

Análisis de datos - cálculos de ^1H RMN

- 25 La señal del residuo ^1H se integró en TCE-d2 (a 6,0 ppm) y se ajustó a un valor de 100, y se usó la integral de 3 a -
0,5 ppm como señal del polímero completo en el experimento de control. Para el experimento de saturación previa, la
señal TCE también se ajustó a 100, y se obtuvieron las integrales correspondientes para la insaturación (vinileno a
aproximadamente 5,40 a 5,60 ppm, trisustituido a aproximadamente 5,16 a 5,35 ppm, vinilo a aproximadamente 4,95
a 5,15 ppm, y vinilideno a aproximadamente 4,70 a 4,90 ppm).

- 30 En el espectro del experimento de saturación previa se integraron las regiones para cis- y trans-vinileno, trisustituido,
vinilo y vinilideno. La integral del polímero completo del experimento de control se dividió por dos, para obtener un
valor que representa X miles de carbonos (es decir, si la integral del polímero = 28.000, esto representa 14.000
carbonos, y $X = 14$).

Las integrales del grupo insaturado, divididas por el número correspondiente de protones que contribuyen a esa
integral, representan los moles de cada tipo de insaturación por X miles carbonos. Al dividir los moles de cada tipo de
insaturación por X se obtienen grupos de moles insaturados por 1.000 moles de carbonos.

Resistencia en estado fundido

- 35 Las mediciones de resistencia en estado fundido se realizaron en un Gottfert Rheotens 71.97 (Göettfert Inc.; Rock Hill,
SC), conectado a un reómetro capilar Gottfert Rheotester 2000. La muestra fundida (aproximadamente de 25 a 30
gramos) se alimentó con un reómetro capilar Göettfert Rheotester 2000, equipado con un ángulo de entrada plano
(180 grados) de 30 mm de longitud, 2,0 mm de diámetro, y una relación de aspecto (longitud/diámetro) de 15. Después
de equilibrar las muestras a 190 °C durante 10 minutos, el pistón se puso en marcha a una velocidad constante de
40 0,265 mm/segundo. La temperatura de ensayo estándar fue de 190 °C. La muestra se extrajo de forma uniaxial a un
conjunto de ranuras aceleradoras, situadas 100 mm por debajo del troquel, con una aceleración de 2,4 mm/s². La fuerza
de tracción se registró en función de la velocidad de recogida de los rodillos de laminación. La resistencia en estado
fundido se notificó como la fuerza de meseta (cN) antes de que se rompiera el hilo. En las mediciones de resistencia en
estado fundido se usaron las siguientes condiciones: velocidad del émbolo = 0,265 mm/segundo; aceleración de la rueda
45 = 2,4 mm/s²; diámetro capilar = 2,0 mm; longitud capilar = 30 mm; y diámetro del tambor = 12 mm.

Espectroscopia Mecánica Dinámica (DMS, por sus siglas en inglés)

Las resinas se moldearon por compresión en placas circulares de "3 mm de espesor x 2,54 cm (1 pulgada)" a 177 °C
(350 °F), durante cinco minutos, bajo una presión de 10,3 MPa (1500 psi), en aire. La muestra se sacó de la prensa y
se colocó en la encimera para enfriarla.

- 50 Se realizó un barrido de frecuencia a temperatura constante usando un "Sistema de Expansión Reométrica Avanzada
(ARES, por sus siglas en inglés)" de TA Instruments, equipado con placas paralelas de 25 mm (diámetro), bajo una
purga de nitrógeno. La muestra se colocó sobre la placa y se dejó que se fundiera durante cinco minutos a 190 °C.
Luego se cerraron las placas a un espacio de 2 mm, la muestra se recortó (se eliminó la muestra en exceso que se
extendía más allá de la circunferencia de la placa de "25 mm de diámetro") y luego se inició el ensayo. El método tenía

incorporado un retraso adicional de cinco minutos, para permitir el equilibrio de la temperatura. Los experimentos se realizaron a 190 °C, en un intervalo de frecuencias de 0,1 a 100 rad/s. La amplitud de deformación fue constante al 10%. A partir de estos datos se calcularon la viscosidad compleja η^* , $\tan(\delta)$ o tan delta, viscosidad a 0,1 rad/s ($V_{0,1}$), la viscosidad a 100 rad/s (V_{100}) y la relación de viscosidad ($V_{0,1}/V_{100}$).

- 5 Cromatografía de Filtración por Gel con Detector Triple (TDGPC, por sus siglas en inglés) - GPC convencional, GPC por dispersión de luz, GPC por viscosimetría y gpcBR

Para las técnicas de GPC utilizadas en la presente memoria (GPC Convencional, GPC por Dispersión de Luz, GPC por Viscosimetría y gpcBR), se usó un sistema de Cromatografía de Filtración por Gel con Detector Triple (3D-GPC o TDGPC). Este sistema consiste en un sistema de GPC de alta temperatura de Entrega por Asistente Robótico (RAD, por sus siglas en inglés) [otros instrumentos de GPC de alta temperatura adecuados incluyen el Cromatógrafo de Alta Temperatura modelo 150C Waters (Milford, Mass); Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido) Modelo 210 y Modelo 220; y Polymer Char GPC-IR (Valencia, España)], equipado con un detector de dispersión de luz (LS) láser de 2 ángulos Modelo 2040 de Precision Detectors (Amherst, Mass.), un detector infrarrojo IR4 de Polymer ChAR (Valencia, España), y un viscosímetro de solución de 4 capilares (DP) (otros viscosímetros adecuados incluyen el viscosímetro de solución de 4 capilares (DP)Viscotek (Houston, Texas) 150R).

Una GPC con estos dos últimos detectores independientes y al menos uno de los detectores anteriores se denomina a veces "3D-GPC" o "TDGPC", mientras que el término "GPC" solo generalmente se refiere a GPC convencional. La recopilación de datos se realiza utilizando el *software* Polymer Char GPC-IR (Valencia, España). El sistema también está equipado con un dispositivo de desgasificación de disolventes en línea de Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido).

El eluyente del conjunto de columnas de GPC fluye a través de cada detector dispuesto en serie, en el siguiente orden: detector LS, detector IR4, luego detector DP. El enfoque sistemático para la determinación de las compensaciones de múltiples detectores se realiza de manera coherente con la publicada por Balke, Mourey, et al. (Mourey y Balke, *Chromatography Polym.*, Capítulo 12, (1992)) (Balke, Thitiratsakul, Lew, Cheung, Mourey, *Chromatography Polym.*, Capítulo 13, (1992)). Los resultados del registro del detector triple (MW y viscosidad intrínseca) se optimizaron usando un patrón de polietileno amplio, como se describe más abajo en la sección GPC por Dispersión de Luz (LS), en el párrafo siguiente a la Ecuación (5).

Se pueden usar columnas de GPC de alta temperatura adecuadas, como cuatro columnas de 13 micras Shodex HT803 de 30 cm de largo, o cuatro columnas de 13 micras, de 30 cm, de Polymer Labs de empaquetadura de tamaño de poro mixto (Olexis LS, Polymer Labs). Aquí se utilizaron las columnas Olexis LS. El compartimento del carrusel de muestras funciona a 140 °C, y el compartimento de columna funciona a 150 °C. Las muestras se preparan en una concentración de "0,1 gramos de polímero en 50 mililitros de disolvente". El disolvente cromatográfico y el disolvente de preparación de muestras es 1,2,4-triclorobenceno (TCB) que contiene 200 ppm de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT). El disolvente se rocía con nitrógeno. Las muestras de polímero se agitan suavemente a 160 °C durante cuatro horas. El volumen de inyección es de 200 microlitros. El caudal a través de la GPC se ajusta a 1 ml/minuto.

GPC convencional

Para la GPC convencional se usa el detector IR4, y el conjunto de columnas de GPC se calibra ejecutando 21 patrones de poliestireno de distribución estrecha de peso molecular. El peso molecular (MW, por sus siglas en inglés) de los patrones varía de 580 g/mol a 8.400.000 g/mol, y los patrones están contenidos en seis mezclas de "cóctel". Cada mezcla patrón tiene al menos una década de separación entre pesos moleculares individuales. Las mezclas patrón se compran en Polymer Laboratories. Los patrones de poliestireno se preparan a "0,025 g en 50 ml de disolvente" para pesos moleculares iguales a o mayores que 1.000.000 g/mol, y a "0,05 g en 50 ml de disolvente" para pesos moleculares menores que 1.000.000 g/mol. Los patrones de poliestireno se disuelven a 80 C, con agitación suave, durante 30 minutos. Las mezclas patrón estrecho se procesan primero, y en orden de disminución del "componente de mayor peso molecular" para minimizar la degradación. Los pesos moleculares máximos de patrón de poliestireno se convierten en peso molecular de polietileno utilizando la Ecuación (1) (como se describe en Williams y Ward, J. Polym. Sci., Polym. Letters, 6, 621 (1968)):

$$M_{\text{polietileno}} = A \times (M_{\text{poliestireno}})^B \quad (\text{Ec. 1}),$$

donde M es el peso molecular del polietileno o poliestireno (como se indica) y B es igual a 1,0. Los expertos en la técnica saben que A puede estar dentro de un intervalo de aproximadamente 0,38 a aproximadamente 0,44, y se determina en el momento de la calibración, utilizando un patrón de polietileno amplio, como se describe más abajo en la sección GPC por Dispersión de Luz (LS), en el párrafo siguiente a la Ecuación (5). El uso de este método de calibración de polietileno para obtener valores de peso molecular, como la distribución de peso molecular (MWD, por sus siglas en inglés, o M_w/M_n), y estadísticas relacionadas, se define en la presente memoria como el método modificado de Williams y Ward. El peso molecular medio numérico, el peso molecular medio ponderado y el peso molecular promedio z se calculan a partir de las siguientes ecuaciones.

$$M_{w,cc} = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) M_i = \sum_i w_i M_{cc,i} \quad (\text{Ec. 2});$$

$$M_{n,cc} = \sum w_i / \sum (w_i / M_{cc,i}) \quad (\text{Ec. 3});$$

$$M_{z,cc} = \sum (w_i M_{cc,i}^2) / \sum (w_i M_{cc,i}) \quad (\text{Ec. 4}).$$

GPC por Dispersión de luz (LS)

5 Para la GPC por LS se utiliza el detector Precision Detector PDI2040 Modelo 2040. Dependiendo de la muestra se utiliza el ángulo de 15° o el ángulo de 90° del detector de dispersión de luz para fines de cálculo. Aquí se usó el ángulo de 15°.

Los datos de peso molecular se obtienen de manera coherente con la publicada por Zimm (Zimm, B.H., J. Chem. Phys., 16, 1099 (1948)) y Kratochvil (Kratochvil, P., Classical Light Scattering from Polymer Solutions, Elsevier, Oxford, NY (1987)). La concentración global inyectada utilizada en la determinación del peso molecular se obtiene del área del detector de masa, y la constante del detector de masa derivada de un homopolímero de polietileno lineal adecuado, o uno de los patrones de polietileno de peso molecular medio ponderado conocido. Los pesos moleculares calculados se obtienen utilizando una constante de dispersión de la luz derivada de uno o más de los patrones de polietileno, mencionados más abajo, y un coeficiente de concentración del índice de refracción, dn/dc, de 0,104. Generalmente, la respuesta del detector de masa y la constante de dispersión de la luz se han de determinar a partir de un patrón lineal con un peso molecular superior a aproximadamente 50.000 g/mol. La calibración del viscosímetro se puede llevar a cabo usando los métodos descritos por el fabricante o, alternativamente, usando los valores publicados de patrones lineales adecuados, tales como Standard Reference Materials (SRM) 1475a (disponible del National Institute of Standards and Technology (NIST)). Se supone que las concentraciones cromatográficas son lo suficientemente bajas como para eliminar los efectos del segundo coeficiente viral (efectos de concentración en el peso molecular).

20 Con 3D-GPC, el peso molecular medio ponderado absoluto ("Mw, Abs") se determina utilizando la Ecuación (5) mostrada más abajo, utilizando el método de "área de pico" para mayor exactitud y precisión. La "LS Area" y la "Conc. Area" se generan mediante la combinación cromatógrafo/detectores.

$$M_w = \sum_i w_i M_i = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) M_i = \frac{\sum_i C_i M_i}{\sum_i C_i} = \frac{\sum_i LS_i}{\sum_i C_i} = \frac{LS \text{ Area}}{Conc. \text{ Area}} \quad (\text{Ec. 5})$$

25 Para cada perfil de LS y de DP de viscosimetría (por ejemplo, véanse las Figuras 1, 2 y 3), el eje "x" (log MW_{cc}-CPC), donde cc se refiere a la curva de calibración convencional, se determina de la siguiente manera. Primero se usan los patrones de poliestireno (véase más arriba) para calibrar el volumen de retención en "log MW_{PS}". Después se usa la Ecuación 1 (M_{polietileno} = A x (M_{poliestireno})^B) para convertir "log MW_{PS}" a "log MW_{PE}". La escala "log MW_{PE}" sirve como el eje "x" para los perfiles de LS de la sección experimental (log MW_{PE} se equipara con el log MW_{cc}-CPC). El eje "y" para cada perfil de LS o DP es la respuesta del detector de LS o DP normalizada por la masa de muestra inyectada. En las Figuras 1, 2 y 3, el eje "y" para cada perfil DP del viscosímetro es la respuesta del detector de DP normalizada por la masa de muestra inyectada. Inicialmente, el peso molecular y la viscosidad intrínseca para una muestra patrón de polietileno lineal, como SRM1475a o un equivalente, se determinan utilizando las calibraciones convencionales ("cc") tanto para el peso molecular como para la viscosidad intrínseca como una función del volumen de elución.

Índice de ramificación gpcBR por detector triple GPC (3D-GPC)

35 El índice de ramificación gpcBR se determina calibrando primero los detectores de dispersión de luz, viscosidad y concentración tal como se ha descrito anteriormente. Después se restan las líneas de base de los cromatogramas de dispersión de luz, viscosímetro y concentración. Luego se configuran las ventanas de integración para asegurar la integración de todo el intervalo de volumen de retención de bajo peso molecular en los cromatogramas de dispersión de luz y viscosímetro que indican la presencia de polímero detectable del cromatograma de índice de refracción. Después se utilizan los patrones de polietileno lineal para establecer constantes de polietileno y poliestireno Mark-Houwink. Al obtener las constantes, los dos valores se utilizan para construir dos calibraciones convencionales de referencia lineal para el peso molecular del polietileno y la viscosidad intrínseca del polietileno como una función del volumen de elución, como se muestra en las Ecuaciones (6) y (7):

$$M_{PE} = \left(\frac{K_{PS}}{K_{PE}} \right)^{\alpha_{PE}+1} \cdot M_{PS}^{\alpha_{PS}+1/\alpha_{PE}+1} \quad (\text{Ec. 6}),$$

$$[\eta]_{PE} = K_{PS} \cdot M_{PS}^{\alpha+1} / M_{PE} \quad (\text{Ec. 7}).$$

5 El índice de ramificación gpcBR es un método robusto para la caracterización de la ramificación de cadena larga tal como se describe en Yau, Wallace W., "Examples of Using 3D-GPC - TREF for Polyolefin Characterization", Macromol. Symp., 2007, 257, 29-45. El índice evita los cálculos 3D-GPC "trozo a trozo" utilizados tradicionalmente en la determinación de los valores de g' y los cálculos de frecuencia de ramificación, a favor de áreas de detección de polímeros completos. A partir de los datos de 3D-GPC se puede obtener el peso molecular medio ponderado absoluto unitario de la muestra (Mw, Abs) mediante el detector de dispersión de luz (LS), utilizando el método de área de pico. El método evita la relación "trozo a trozo" de la señal del detector de dispersión de luz sobre la señal del detector de concentración, como se requiere en una determinación de g' tradicional.

10 Con 3D-GPC también se obtienen viscosidades intrínsecas de la muestra de forma independiente utilizando las Ecuaciones (8). El cálculo del área en las Ecuaciones (5) y (8) ofrece más precisión, ya que, como área de muestra general, es mucho menos sensible a la variación causada por el ruido del detector y la configuración 3D-GPC en los límites de referencia e integración. Más importante aún, el cálculo del área de pico no se ve afectado por las compensaciones de volumen del detector. De manera similar, la viscosidad intrínseca (IV, por sus siglas en inglés) de muestra de alta precisión se obtiene mediante el método de área que se muestra en la Ecuación (8):

$$IV = [\eta] = \sum_i w_i IV_i = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) IV_i = \frac{\sum_i C_i IV_i}{\sum_i C_i} = \frac{\sum_i DP_i}{\sum_i C_i} = \frac{DP \text{ Area}}{Conc. \text{ Area}} \quad (\text{Ec. 8}),$$

donde DPi representa la señal de presión diferencial controlada directamente desde el viscosímetro en línea.

20 Para determinar el índice de ramificación de gpcBR, el área de elución de dispersión de luz para el polímero de muestra se usa para determinar el peso molecular de la muestra. El área de elución del detector de viscosidad para el polímero de muestra se usa para determinar la viscosidad intrínseca (IV o $[\eta]$) de la muestra.

Inicialmente, el peso molecular y la viscosidad intrínseca para una muestra patrón de polietileno lineal, como SRM1475a o un equivalente, se determinan utilizando las calibraciones convencionales ("cc") tanto para el peso molecular como para la viscosidad intrínseca como una función del volumen de elución, según las Ecuaciones (2) y (9):

$$[\eta]_{cc} = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) IV_i = \sum_i w_i IV_{cc,i} \quad (\text{Ec. 9}),$$

25 La ecuación (10) se usa para determinar el índice de ramificación gpcBR:

$$gpcBR = \left[\left(\frac{[\eta]_{cc}}{[\eta]} \right) \cdot \left(\frac{M_w}{M_{w,cc}} \right)^{\alpha_{PE}} - 1 \right] \quad (\text{Ec. 10}),$$

30 en donde $[\eta]$ es la viscosidad intrínseca medida, $[\eta]_{cc}$ es la viscosidad intrínseca de la calibración convencional, Mw es el peso molecular medio ponderado medido y $M_{w,cc}$ es el peso molecular medio ponderado de la calibración convencional. El peso molecular medio ponderado por dispersión de luz (LS) usando la Ecuación (5) se designa comúnmente como "peso molecular medio ponderado absoluto" o "Mw, Abs.". El $M_{w,cc}$ de la Ecuación (2) utilizando la curva de calibración de peso molecular de GPC convencional ("calibración convencional") se designa a menudo como "peso molecular de la cadena principal del polímero", "peso molecular medio ponderado convencional" y "Mw,GPC."

35 Todos los valores estadísticos con el subíndice "cc" se determinan utilizando sus respectivos volúmenes de elución, la calibración convencional correspondiente tal como se ha descrito anteriormente y la concentración (Ci). Los valores no en subíndice son valores medidos basados en el detector de masa, LALLS y áreas de viscosímetro. El valor de K_{PE} se ajusta de forma iterativa, hasta que la muestra de referencia lineal tenga un valor medido de gpcBR igual a cero. Por ejemplo, los valores finales para α y Log K para la determinación de gpcBR en este caso particular son 0,725 y -3,355, respectivamente, para polietileno, y 0,722 y -3,993, respectivamente, para poliestireno.

40 Una vez que se han determinado los valores de K y α usando el procedimiento anteriormente mencionado, el procedimiento se repite usando las muestras ramificadas. Las muestras ramificadas se analizan utilizando las constantes finales de Mark-Houwink como los mejores valores de calibración "cc", y se aplican las Ecuaciones (2) - (9).

La interpretación de gpcBR es sencilla. Para los polímeros lineales, el gpcBR calculado a partir de la Ecuación (8) estará cerca de cero, ya que los valores medidos por LS y viscosimetría estarán cerca del patrón de calibración

convencional. En el caso de los polímeros ramificados, el gpcBR será mayor que cero, en especial con altos niveles de ramificación de cadena larga, ya que el peso molecular del polímero medido será mayor que el $M_{w,cc}$ calculado y el IV_{cc} calculado será mayor que el polímero IV medido. De hecho, el valor de gpcBR representa el cambio de IV fraccional debido al efecto de contracción del tamaño molecular como resultado de la ramificación del polímero. Un valor de gpcBR de 0,5 o 2,0 significaría un efecto de contracción del tamaño molecular de IV al nivel de un 50% y un 200%, respectivamente, frente a una molécula de polímero lineal de peso equivalente.

Para estos ejemplos particulares, la ventaja de usar gpcBR, en comparación con un "índice g" tradicional y los cálculos de frecuencia de ramificación, se debe a la mayor precisión de gpcBR. Todos los parámetros utilizados en la determinación del índice gpcBR se obtienen con buena precisión y no están influidos negativamente por la baja respuesta del detector 3D-GPC a un alto peso molecular del detector de concentración. Los errores en la alineación del volumen del detector tampoco afectan a la precisión de la determinación del índice gpcBR.

Cálculo representativo del perfil LS, "LSP" (por sus siglas en inglés) - de la invención y comparativo

Un perfil de elución GPC de la respuesta del detector LS normalizada por concentración se muestra en las Figuras 1 y 2 para los Ejemplos de la Invención 1 y 2, y en la Figura 3 para el Ejemplo Comparativo 1, respectivamente. Las cantidades que afectan al valor "LSP" se definen con la ayuda de estas Figuras. El eje "x" en los gráficos es el valor logarítmico del peso molecular (MW) por cálculo convencional de GPC, o cc-GPC MW. El eje "y" es la respuesta del detector de LS normalizada para una concentración de muestra igual, medida por el área de pico del detector de concentración (no se muestra). Las características específicas del perfil de elución de LS se capturan en una ventana definida por dos límites de log-MW que se muestran en las Figuras 1 y 2. El límite inferior corresponde a un valor M1 de 200.000 g/mol, y el límite superior corresponde a un valor M2 de 1.200.000 g/mol.

Las líneas verticales de estos dos límites de MW se cruzan con la curva de elución de LS en dos puntos. Se dibuja un segmento de línea que conecta estos dos puntos de intersección. La altura de la señal de LS en la primera intersección (log M1) indica la cantidad S1. La altura de la señal de LS en la segunda intersección (log M2) indica la cantidad S2. El área bajo la curva de elución de LS dentro de los dos límites de MW indica el Área B de cantidad. Al compara la curva de LS con el segmento de línea que conecta las dos intersecciones, puede haber parte del área segregada que esté por encima del segmento de línea (véase A2 en el Figuras, definido como un valor negativo) o por debajo del segmento de línea (como A1 en las Figuras, definido como un valor positivo). La suma de A1 y A2 da como resultado el Área A de cantidad, el área total de A. Esta área total A se puede calcular como la diferencia entre el Área B y el área por debajo del segmento de línea. La validez de este enfoque se puede demostrar mediante las siguientes dos ecuaciones (téngase en cuenta que A2 es negativo, como se muestra en las Figuras 1 y 2). Dado que (Área por debajo del segmento de línea) = (Área B) + A2 + A1 = (Área B) + (Área A), por lo tanto, (Área A) = (Área B) - (Área por debajo del segmento de línea).

Las etapas para calcular la cantidad "LSP" se ilustran con tres ejemplos (Ejemplos de la Invención 1 y 2, y Ejemplo Comparativo 1) que se muestran en la Tabla 1 y en la Tabla 2.

Etapas 1, calcular "PendienteF" en la Tabla 1, usando las siguientes dos ecuaciones:

$$\text{valor_pendiente} = [(LS2-LS1)/LS2]/d\text{LogM} \quad (\text{Ec. 11})$$

$$\text{PendienteF} = \text{una función de la pendiente} = \text{Abs}(\text{valor_pendiente} - 0,42) + 0,001 \quad (\text{Ec.12})$$

Etapas 2, calcular "ÁreaF" y "LSF" en la Tabla 2, usando las siguientes dos ecuaciones:

$$\text{ÁreaF} = \text{una función del área} = \text{Abs}(\text{Abs}(A/B + 0,033)-0,005) \quad (\text{Ec. 13})$$

donde, $A/B = (\text{Área A})/(\text{Área B})$

$$\text{LSP} = \text{Log}(\text{ÁreaF} * \text{PendienteF}) + 4 \quad (\text{Ec. 14})$$

Tabla 1: Cálculo de "PendienteF"

Muestra	M1 = 200.000 g/mol		M2 = 1.200.000 g/mol		Log(M2) - Log(M1)		Abs(pendiente-0,42) + 0,001 PendienteF
	LS1	Log M1	LS2	Log M2	dLog M	Valor de la pendiente	
Ej. 1	0,34	5,699	0,41	6,079	0,380	0,418	0,003
Ej. 2	0,10	5,699	0,08	6,079	0,380	-0,57	0,989
CE 1	0,25	5,699	0,32	6,079	0,380	0,529	0,110

Tabla 2: Cálculo de "ÁreaF" y "LSP"

Muestra	Curva LS Área B	Área del segmento de línea (A + B)	A/B	Abs(Abs(A/B + 0,033)- 0,005) = ÁreaF	Log(ÁreaF * PendienteF) +4 = LSP
Ej. 1	24,801	25,76	0,039	0,0667	0,36
Ej. 2	6,791	6,54	- 0,037	0,0012	1,07
CE 1	18,549	19,61	0,057	0,0851	1,97

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

5 La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC, por sus siglas en inglés) se puede utilizar para medir el comportamiento de fusión y cristalización de un polímero en un amplio intervalo de temperaturas. Para realizar este análisis se utiliza, por ejemplo, el Q1000 DSC de TA Instruments, equipado con un RCS (refrigerated cooling system - sistema de enfriamiento refrigerado) y un muestreador automático. Durante el ensayo se usa un flujo de gas de purga de nitrógeno de 50 ml/min. Cada muestra se comprime en estado fundido para formar una película delgada a aproximadamente 175 °C; después, la muestra fundida se enfría por aire a temperatura ambiente (~25 °C). La muestra de película se formó comprimiendo una muestra de "0,1 a 0,2 gramos" a 175 °C a 10,3 MPa (1.500 psi) y durante 30 segundos, para formar una película de "2,54 a 5,08 micras (0,1 a 0,2 milipulgadas) de espesor". Se extrae una muestra de 3-10 mg, seis mm de diámetro, del polímero enfriado, se pesa, se coloca en un recipiente de aluminio ligero (aproximadamente 50 mg) y se cierra por engarce. Luego se realiza el análisis para determinar sus propiedades térmicas.

15 El comportamiento térmico de la muestra se determina aumentando y disminuyendo la temperatura de la muestra para crear un perfil de flujo de calor frente a temperatura. Primero, la muestra se calienta rápidamente a 180 °C y se mantiene isotérmica durante cinco minutos, para eliminar su historial térmico. A continuación, la muestra se enfría a -40 °C, a una velocidad de enfriamiento de 10 °C/minuto, y se mantiene isotérmica a -40 °C durante cinco minutos. La muestra se calienta luego a 150 °C (esta es la rampa de "segundo calentamiento") a una velocidad de calentamiento de 10 °C/minuto. Se registran las curvas de enfriamiento y segundo calentamiento. La curva de enfriamiento se analiza estableciendo puntos finales de referencia desde el comienzo de la cristalización a -20 °C. La curva de calentamiento se analiza estableciendo puntos finales de referencia desde -20 °C hasta el final de la fusión. Los valores determinados son la temperatura máxima de fusión (T_m), temperatura máxima de cristalización (T_c), calor de fusión (H_f) (en julios por gramo), y el % de cristalinidad calculado para muestras de polietileno usando: % de cristalinidad = $((H_f)/(292 \text{ J/g})) \times 100$ (Ec. 15).

25 El calor de fusión y la temperatura de fusión máxima se presentan a partir de la segunda curva de calor. La temperatura máxima de cristalización se determina a partir de la curva de enfriamiento.

Ensayos de las películas

Las siguientes propiedades físicas se midieron en las películas tal como se describe en la sección experimental.

30 Turbidez total (global) y turbidez interna: la turbidez interna y la turbidez total se midieron de acuerdo con ASTM D 1003-07. La turbidez interna se obtuvo a través de cotejo de índice de refracción utilizando aceite mineral (1-2 cucharaditas), que se aplicó como un revestimiento sobre cada superficie de la película. Para los ensayos se usó un Hazegard Plus (BYK-Gardner USA; Columbia, MD). Para cada ensayo se examinaron cinco muestras y se presentó un promedio. Las muestras tenían unas dimensiones de "15,24 cm x 15,24 cm (6 pulgadas x 6 pulgadas)".

35 Brillo a 45°: ASTM D2457-08 (promedio de cinco muestras de película; cada muestra "25,4 cm x 25,4 cm (10 pulgadas x 10 pulgadas)").

Claridad: ASTM D1746-09 (promedio de cinco muestras de película; cada muestra "25,4 cm x 25,4 cm (10 pulgadas x 10 pulgadas)").

40 Módulo secante 2% - MD (machine direction - dirección de la máquina) y CD (cross direction - dirección transversal): ASTM D882-10 (promedio de cinco muestras de película en cada dirección; cada muestra "2,54 cm x 15,24 cm (1 pulgada x 6 pulgadas)").

Resistencia al desgarro Elmendorf MD y CD: ASTM D1922-09 (promedio de 15 muestras de película en cada dirección; cada muestra en forma de media luna "7,62 cm x 6,35 cm (3 pulgadas x 2,5 pulgadas)").

Resistencia a la tracción MD y CD: ASTM D882-10 (promedio de cinco muestras de película en cada dirección; cada muestra "2,54 cm x 15,24 cm (1 pulgada x 6 pulgadas)").

Resistencia al impacto de dardo: ASTM D1709-09 (mínimo de 20 caídas para alcanzar un fallo del 50%; por regla general diez tiras de "25,4 cm x 91,44 cm (10 pulgadas x 36 pulgadas)").

5 Resistencia a la perforación: la perforación se midió en un INSTRON Modelo 4201 con SINTECH TESTWORKS SOFTWARE Versión 3.10. El tamaño de la muestra era de "15,24 cm x 15,24 cm (6 pulgadas x 6 pulgadas)", y se realizaron cuatro mediciones para determinar un valor de punción medio. La película se acondicionó durante 40 horas después de la producción de la película, y al menos 24 horas en un laboratorio controlado según ASTM (23 °C y 50% de humedad relativa). Se usó una celda de carga de "45,4 kg (100 libras)" con un portamuestras redondo de 10,16 cm (4 pulgadas) de diámetro. La sonda de punción consistía en una bola de acero inoxidable pulido de "1,27 cm (½ pulgada) de diámetro" (sobre una varilla de 6,35 cm (2,5 pulgadas)) con una "longitud máxima de desplazamiento de 19,05 cm (7,5 pulgadas)".

10 No había longitud de ensayo, y la sonda estaba lo más cerca posible de la muestra, pero sin tocarla. La sonda se ajustó elevándola hasta que tocó la muestra. Luego, la sonda se bajó gradualmente, hasta que dejó de tocar la muestra. Entonces la cruceta se puso a cero. Considerando la distancia máxima de desplazamiento, la distancia sería de aproximadamente 0,254 cm (0,10 pulgadas). La velocidad de la cruceta fue de 25,4 cm/minuto (10 pulgadas/minuto). El espesor se midió en el centro de la muestra. El espesor de la película, la distancia recorrida por la cruceta y la carga máxima se usaron para determinar la punción mediante el *software*. La sonda de punción se limpió con un "KIM-WIPE" después de cada muestra.

15 Tensión de contracción: la tensión de contracción se midió de acuerdo con el método descrito en Y. Jin, T. Hermel-Davidock, T. Karjala, M. Demirors, J. Wang, E. Leyva y D. Allen, "Shrink Force Measurement of Low Shrink Force Films", SPE ANTEC Proceedings, p. 1264 (2008). La tensión de contracción de las muestras de película se midió a través de un ensayo de rampa de temperatura que se realizó en un RSA-III Dynamic Mechanical Analyzer (TA Instruments; New Castle, DE) con un dispositivo de sujeción de película. Se troquelaron unas muestras de película de "12,7 mm de ancho" y "63,5 mm de largo" a partir de la muestra de película, ya sea en la dirección de la máquina (MD) o en la dirección transversal (CD), para el ensayo. El espesor de la película se midió mediante un indicador digimático Mitutoyo Absolute (Modelo C112CEXB). Este indicador tenía un rango de medición máximo de 12,7 mm, con una resolución de 0,001 mm. El promedio de tres mediciones de espesor, en diferentes lugares de cada muestra de película, y el ancho de la muestra se utilizaron para calcular el área de sección transversal de la película (A), en la que "A = Ancho x Espesor" de la muestra de película utilizada en los ensayos de película retráctil.

20 Para la medición se usó un dispositivo de sujeción de tensión de película estándar de TA Instruments. El horno del RSA-III se equilibró a 25 °C, durante al menos 30 minutos, antes de poner a cero el espacio y la fuerza axial. El espacio inicial se ajustó a 20 mm. Después, la muestra de la película se unió a los dispositivos de sujeción superior e inferior. Por regla general, las mediciones para MD solo requieren una película de una capa. Dado que la tensión de contracción en la dirección CD es generalmente baja, para cada medición se apilan dos o cuatro capas de películas con el fin de mejorar la relación señal/ruido. En este caso, el espesor de la película es la suma de todas las capas. En este trabajo se usó una sola capa en la dirección MD y dos capas en la dirección CD. Una vez que la película alcanzó la temperatura inicial de 25 °C, el dispositivo de sujeción superior se subió o bajó ligeramente de forma manual para obtener una fuerza axial de -1,0 g. Esto se llevó a cabo para asegurar que no se produjera pandeo ni estiramiento excesivo de la película al comienzo del ensayo. Entonces se inició el ensayo. Durante toda la medición se mantuvo un espacio constante entre los dispositivos de sujeción.

30 La rampa de temperatura comenzó a una velocidad de 90 °C/min, de 25 °C a 80 °C, seguida de una velocidad de 20 °C/min, de 80 °C a 160 °C. Durante la rampa de 80 °C a 160 °C, a medida que la película se contraía, la fuerza de contracción, medida por el transductor de fuerza, se registró como una función de la temperatura para su posterior análisis. La diferencia entre la "fuerza máxima" y el "valor de referencia antes del inicio de la fuerza máxima de contracción" se considera como la fuerza de contracción (F) de la película. La tensión de contracción de la película es la relación entre la fuerza de contracción (F) y el área de la sección transversal inicial (A) de la película.

Experimentación

Preparación de polímeros a base de etileno de la invención

La Figura 4 es un diagrama de bloques del sistema de reacción del proceso utilizado para producir los ejemplos. El sistema de reacción del proceso de la Figura 4 es un sistema de producción de polietileno de baja densidad, alta presión, reciclado doble, en bucle parcialmente cerrado. El sistema de reacción del proceso se compone de una línea [1] de alimentación de etileno fresco, un compresor de refuerzo/primario "BP" (por sus siglas en inglés), un hipercompresor "Hyper" y un tubo de tres zonas. El reactor tubular consiste en una primera zona de alimentación de reacción; una primera línea [3] de iniciador de peróxido conectada a una primera fuente [11] de iniciador de peróxido; una segunda línea [4] de iniciador de peróxido conectada a la segunda fuente 12 de iniciador de peróxido; y una tercera línea [5] de iniciador de peróxido conectada a una tercera fuente 13 de iniciador de peróxido. Alrededor de la carcasa externa del reactor tubular y el precalentador están montadas unas camisas de refrigeración (que usan agua a alta presión). El reactor tubular consiste además en un separador de alta presión "HPS" (por sus siglas en inglés), una línea [7] de reciclaje de alta presión, un separador de baja presión "LPS" (por sus siglas en inglés), una línea [9]

de reciclaje de baja presión y un sistema 13 de alimentación de agente de transferencia de cadena (CTA, por sus siglas en inglés).

El reactor tubular comprende además tres zonas de reacción delimitadas por la ubicación de los puntos de inyección de peróxido. La alimentación de la primera zona de reacción está unida a la parte frontal del reactor tubular e introduce una parte del fluido del proceso en la primera zona de reacción. La primera zona de reacción comienza en el punto de inyección nº 1 [3] y termina en el punto de inyección nº 2 [4]. El primer iniciador de peróxido está conectado al reactor tubular en el punto de inyección nº 1 [3]. La segunda zona de reacción comienza en el punto de inyección nº 2 [4]. La segunda zona de reacción termina en el punto de inyección nº 3 [5]. La tercera zona de reacción comienza en el punto de inyección nº 3 [5]. En todos los ejemplos, el 100 por ciento del etileno y los reciclados de etileno se dirigen a la primera zona de reacción, a través del conducto [1] de alimentación de la primera zona de reacción. Esto se designa como un reactor tubular de gas todo frontal.

Para el Ejemplo de la Invención 1 y el Ejemplo Comparativo 1 se utilizan una mezcla que contiene peroxi-2 etilhexanoato de t-butilo (TBPO), peróxido de di-t-butilo (DTBP) y peroxipivalato de terc-butilo (PIV), y un disolvente de hidrocarburo iso-parafínico (intervalo de ebullición 171-191 °C; por ejemplo, ISOPAR H), como la mezcla de iniciador para el primer punto de inyección. Para los puntos de inyección nº 2 y nº 3 se utilizan una mezcla que contiene solo DTBP, TBPO y el disolvente de hidrocarburo iso-parafínico.

Para el Ejemplo de la Invención 4 se utilizan una mezcla que contiene peroxi-2-etilhexanoato de t-butilo (TBPO), peróxido de di-t-butilo (DTBP) y peroxineodecanoato de terc-butilo (PND), y un disolvente de hidrocarburo iso-parafínico (intervalo de ebullición 171-191 °C; por ejemplo, ISOPAR H), como la mezcla de iniciador para el primer punto de inyección. Para los puntos de inyección nº 2 y nº 3 se utilizan una mezcla que contiene solo DTBP, TBPO y el disolvente de hidrocarburo iso-parafínico. Las condiciones del proceso de tubo de reactor se indican en las Tablas 3, 4 y 5.

Como CTA se utilizó propileno. El propileno se inyectó en la corriente de etileno en el tambor de descarga del refuerzo de la primera etapa. La concentración de la alimentación de CTA para el proceso se ajustó para controlar el índice de fusión del producto.

Para los Ejemplos de la Invención 1 y 4 se descubrió que estas presiones y temperaturas producían una resina LDPE de índice de fusión fraccional con una amplia distribución de peso molecular (MWD). La Tabla 5 muestra que la presión del reactor se redujo y las temperaturas máximas del reactor se elevaron para los Ejemplos de la Invención en comparación con el Ejemplo Comparativo. Esto se llevó a cabo para maximizar la distribución del peso molecular del producto. El peso molecular de los ejemplos también se maximizó reduciendo la concentración de CTA de reciclaje (propileno) introducido en el reactor. Estas condiciones de proceso, junto con otras condiciones de proceso descritas, dan como resultado resinas con las propiedades de la invención descritas en este documento.

Las propiedades de los LDPE de la invención y los LDPE comparativos se enumeran en las Tablas 6-11. La Tabla 6 incluye el índice de fusión (I2), la densidad, la resistencia en estado fundido y la velocidad de rotura de los datos de resistencia en estado fundido. Los polímeros de la invención presentan una buena resistencia en estado fundido, pero no tan alta como algunos de los ejemplos comparativos, y proporcionan un buen equilibrio de estabilidad de burbuja en combinación con geles bajos en la película final, que a menudo se forma a partir de una mezcla de un LDPE con otro material como LLDPE. Si la resistencia en estado fundido es demasiado alta, existe una mayor propensión a formar geles, y además, cuando la resina se usa en aplicaciones de película, puede no ser posible estirar a espesores delgados.

La Tabla 6 también incluye los datos convencionales de TDGPC, que ilustran para los ejemplos de la invención la distribución de peso molecular o MWD o cc-GPC Mw/Mn relativamente amplia, y el peso molecular promedio z, Mz o cc-GPC Mz relativamente alto. La Tabla 7 incluye las propiedades relacionadas con TDGPC derivadas de los detectores de LS y viscosidad, junto con el detector de concentración, que muestra que los ejemplos de la invención tienen un Mw-abs, Mw (LS-abs)/Mw (cc-GPC), y gpcBR intermedios, y un LSP bajo, que refleja la distribución de peso molecular relativamente amplia, junto con un nivel relativamente alto de ramificación de cadena larga, como lo refleja un gpcBR alto. Este diseño está optimizado para proporcionar una resistencia en estado fundido óptima, con el fin de proporcionar un buen equilibrio de propiedades físicas, junto con una buena capacidad de estiramiento, estabilidad de burbuja, rendimiento y procesabilidad, al formar películas o revestimientos con un LDPE de la invención o mezclas con este LDPE.

La Tabla 8 incluye los datos de viscosidad DMS, resumidos por las viscosidades medidas a 0,1, 1, 10 y 100 rad/s, la relación de viscosidad o la relación de viscosidad medida a 0,1 rad/s con respecto a la viscosidad medida a 100 rad/s, todo medido a 190 °C, y la tan delta medida a 0,1 rad/s. La viscosidad de baja frecuencia, la viscosidad a 0,1 rad/s, es relativamente alta en el caso de los Ejemplos de la Invención en comparación con los Ejemplos Comparativos. Una alta "viscosidad de baja frecuencia" se puede correlacionar con una buena resistencia en estado fundido, estabilidad de burbuja y rendimiento de película. La relación de viscosidad, que refleja el cambio en la viscosidad con la frecuencia, es alta en el caso de los Ejemplos de la Invención en comparación con los Ejemplos Comparativos. Esto refleja la procesabilidad potencialmente buena de los Ejemplos de la Invención cuando se procesan películas sopladadas. La tan

delta a 0,1 rad/s es relativamente baja, indicativa de una alta elasticidad en estado fundido, que también se puede correlacionar con una buena estabilidad de burbuja de la película soplada.

5 La Tabla 9 incluye las ramas por 1.000 C medidas por ¹³C RMN. Estos polímeros de LDPE contienen amilo, o ramificaciones C5, que no están contenidas en polietilenos sustancialmente lineales, como los Plastómeros de Poliolefina AFFINITY, o en los LLDPE, como las Resinas de Polietileno DOWLEX, ambos producidos por The Dow Chemical Company. Cada LDPE de la invención y comparativo mostrado en la Tabla 9 contiene 0,5 grupos amilo (ramificaciones) o más por 1.000 átomos de carbono (los Ejemplos de la Invención contienen más de 1 grupo amilo (ramificaciones) por 1.000 átomos de carbono).

10 La Tabla 10 incluye resultados de insaturación por ¹H RMN. La Tabla 11 contiene los resultados DSC del punto de fusión, T_m, el calor de fusión, la cristalinidad porcentual y el punto de cristalización, T_c.

Tabla 3: Caudales de iniciador de peróxido en kilogramos por hora en cada punto de inyección usado para la producción de los Ejemplos 2-5.

		Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
Punto de inyección	Iniciador	PO puro kg/hora (libras/hora)	PO puro kg/hora (libras/hora)	PO puro kg/hora (libras/hora)	PO puro kg/hora (libras /hora)
nº 1	TBPO	1,63 (3,6)	1,72 (3,8)	1,77 (3,9)	1,63 (3,6)
nº 1	DTBP	1,18 (2,6)	1,13 (2,5)	1,09 (2,4)	1,09 (2,4)
nº 1	PND	0,26 (0,58)	0,27 (0,60)	0,25 (0,55)	0,27 (0,60)
nº 2	TBPO	0,43 (0,95)	0,44 (0,96)	0,41 (0,91)	0,41 (0,90)
nº 2	DTBP	1,86 (4,1)	1,81 (4,0)	1,86 (4,1)	1,86 (4,1)
nº 3	TBPO	0,30 (0,66)	0,29 (0,65)	0,29 (0,65)	0,29 (0,65)
nº 3	DTBP	0,59 (1,3)	0,64 (1,4)	0,59 (1,3)	0,59 (1,3)

15 Tabla 4: Caudales de iniciador de peróxido en kilogramos por hora en cada punto de inyección usado para la producción del Ejemplo 1 y el Ejemplo Comparativo 1.

		Ejemplo 1	Ejemplo Comparativo 1
Punto de inyección	Iniciador	(kg/h)	(kg/h)
nº 1	TBPO	3,32	2,67
nº 1	DTBP	0,86	0,69
nº 1	PIV	0,74	0,59
nº 1	Disolvente	19,70	15,83
nº 2	TBPO	0,24	0,21
nº 2	DTBP	0,73	0,63
nº 2	Disolvente	11,23	9,71
nº 3	TBPO	0,30	0,22
nº 3	DTBP	0,90	0,65
nº 3	Disolvente	13,73	9,98

ES 2 818 913 T3

Tabla 5: Condiciones de proceso utilizadas para producir los Ejemplos de la Invención 1-5 y el Ejemplo Comparativo 1.

Variables de proceso	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. Comp. 1
Presión del reactor (MPa) ((Psig))	241 (35.000)	248 (36.000)	248 (36.000)	248 (36.000)	248 (36.000)	262 (38.000)
Iniciación T (°C) Zona 1	132	154	154	154	154	134
Pico T (°C) Zona 1	302	305	305	305	305	298
Iniciación T (°C) Zona 2	251	225	225	224	224	246
Pico T (°C) Zona 2	302	305	305	305	305	298
Iniciación T (°C) Zona 3	255	248	247	247	248	246
Pico T (°C) Zona 3	299	285	285	285	285	292
Caudal de etileno fresco (kg/h) ((libras/h))	11.295 (24.901)	13.381 (29.500)	13.381 (29.500)	13.381 (29.500)	13.381 (29.500)	10.959 (24.160)
Capacidad de etileno al reactor (kg/h) ((libras/h))	45.812 (101.000)	45.359 (100.000)	45.359 (100.000)	45.359 (100.000)	45.359 (100.000)	45.812 (101.000)
Conversión de etileno (%)	23	28	28	28	28	23,6
Tasa de producción de polietileno (kg/h) ((libras/h))	10.524 (23.202)	12.701 (28.000)	12.701 (28.000)	12.701 (28.000)	12.701 (28.000)	10.795 (23.800)
Caudal de propileno (kg/h) ((libras/h))	60,8 (134)	121,6 (268)	120,7 (266)	120,7 (266)	120,7 (260)	105,7 (233)
Caudal de purga de etileno (kg/h) ((libras/h))	221,4 (488)	680,4 (1.500)	680,4 (1.500)	680,4 (1.500)	680,4 (1.500)	222,3 (490)
Prop. conc. de reciclaje (% vol)	0,33	0,63	0,63	0,63	0,63	0,83
Precaentador T (°C)	206	190	190	190	190	206
Sistema de refrigeración del reactor 1 (°C)	183	140	140	140	140	183
Sistema de refrigeración del reactor 2 (°C)	183	N/A	N/A	N/A	N/A	183

Tabla 6: Índice de fusión (I_2), densidad, resistencia en estado fundido (MS) y velocidad de rotura a 190 °C y propiedades relacionadas con TDGPC (calibración convencional) de Ejemplos y Ejemplos Comparativos.

Muestra	I_2 (190 °C)	Densidad (g/cc)	Resistencia en estado de fusión (cN)	Velocidad de rotura (mm/s)	cc-GPC Mn (g/mol)	cc-GPC Mw (g/mol)	cc-GPC Mz (g/mol)	cc-GPC Mw/Mn
Ej. 1	0,15	0,9195	17,0	65,0	18.287	121.843	395.621	6,66
Ej. 2	0,15	0,9183	18,6	62,7	18.726	130.231	387.249	6,95
Ej. 3	0,15	0,9183	18,3	52,9	18.605	130.532	392.440	6,96
Ej. 4	0,15	0,9184	17,8	54,7	18.725	130.255	384.698	6,96
Ej. 5	0,15	0,9185	19,1	59,9	18.736	131.327	392.865	7,01
CE 1	0,25	0,9228	15,0	102,0	20.332	106.549	334.953	5,24

ES 2 818 913 T3

Muestra	l_2 (190 °C)	Densidad (g/cc)	Resistencia en estado de fusión (cN)	Velocidad de rotura (mm/s)	cc-GPC Mn (g/mol)	cc-GPC Mw (g/mol)	cc-GPC Mz (g/mol)	cc-GPC Mw/Mn
CE 2	0,17	0,9184	19,5	54,0	19.835	141.700	451.854	7,18
CE 3	0,38	0,9182	30,0	72,0	24.050	255.596	901.799	10,63
CE 4	0,64	0,9205	12,1	162,0	15.463	101.916	330.862	6,59
CE 5	0,44	0,9244	11,5	172,0	20.044	87.096	262.188	4,35
CE 6	0,37	0,9276	12,6	116,0	20.432	90.529	261.099	4,43
CE 7	0,24	0,9215	15,1	53,0	18.327	108.779	344.274	5,94
CE 8	0,49	0,9274	11,8	91,0	20.111	102.166	345.225	5,08
CE 9	0,63	0,9262	11,6	133,0	18.194	98.424	340.388	5,41
CE 10	0,70	0,9269	11,6	153,0	18.703	100.434	350.396	5,37
CE 11	0,23	0,9189	21,8	54,0	19.504	129.761	405.912	6,65
CE 12	0,26	0,9179	25,8	47,0	18.406	141.179	451.348	7,67
CE 13	0,26	0,9251	18,6	74,0	22.343	106.907	267.377	4,78
CE 14	0,85	0,9240	13,1	237,0	17.895	93.157	293.489	5,21
CE 15	0,17	0,9225	16,6	62,0	19.379	114.951	385.618	5,93
CE 16	0,61	0,9269	13,4	124,0	17.287	101.768	333.400	5,89
CE 17	1,08	0,924	10,2	335	20.412	84.867	192.476	4,16
CE 18	0,82	0,923	16,5	273	20.224	98.856	253.926	4,89
CE 19	0,25	0,9200	17,4	78	17.199	114.533	376.996	6,66
CE 20	0,90	0,9328	6,5	274	24.463	65.652	135.683	2,68
CE 21	0,15	0,9200	19,37	53,3	17.160	125.170	319.287	7,29
CE 22	0,39	0,9190	16,21	74	12.727	112.867	304.980	9,31
CE 23	0,28	0,9278	15,6	70	18.431	109.716	354.514	5,95
CE 24	0,73	0,9236	16,18	183	22.545	105.649	274.411	4,69
CE 25	0,70	0,9235	10,76	132,2	18.535	86.468	280.330	4,67
CE 26	2,12	0,9178	16,5	228,8	18.491	169.817	631.298	9,18

Tabla 7: Propiedades relacionadas con TDGPC (derivadas de detectores de LS y viscosidad junto con el detector de concentración).

Muestra	Mw-abs (g/mol)	Mw(LS-abs)/ Mw(cc-GPC)	IVw (dl/g)	gpcBR	IVcc (dl/g)	IVcc/IVw	LSP = Log LSCDF + 4
Ej. 1	268.302	2,20	1,13	1,80	1,85	1,65	0,36
Ej. 2	273.105	2,10	1,16	1,91	1,95	1,68	1,07
Ej. 3	276.207	2,12	1,16	1,96	1,95	1,68	1,05

ES 2 818 913 T3

Muestra	Mw-abs (g/mol)	Mw(LS-abs)/ Mw(cc-GPC)	IVw (dl/g)	gpcBR	IVcc (dl/g)	IVcc/IVw	LSP = Log LSCDF + 4
Ej. 4	276.601	2,12	1,16	1,96	1,95	1,68	1,30
Ej. 5	281.716	2,15	1,17	1,98	1,96	1,68	0,71
CE 1	225.633	2,12	1,08	1,61	1,70	1,58	1,97
CE 2	336.652	2,34	1,19	2,30	2,08	1,75	1,75
CE 3	951.706	3,72	1,27	5,27	3,04	2,38	2,88
CE 4	211.371	2,07	1,00	1,79	1,63	1,63	2,10
CE 5	164.284	1,89	1,01	1,36	1,49	1,48	2,33
CE 6	184.461	2,04	1,02	1,57	1,54	1,50	2,49
CE 7	225.070	2,07	1,08	1,73	1,72	1,59	2,04
CE 8	180.442	1,77	1,06	1,35	1,63	1,54	2,79
CE 9	181.596	1,85	1,02	1,44	1,58	1,55	2,76
CE 10	190.569	1,90	1,03	1,48	1,60	1,56	2,80
CE 11	290.561	2,24	1,14	2,10	1,94	1,71	2,06
CE 12	316.844	2,24	1,15	2,22	2,05	1,78	1,69
CE 13	184.786	1,73	1,10	1,39	1,74	1,59	3,67
CE 14	195.785	2,10	0,98	1,72	1,55	1,58	1,78
CE 15	257.569	2,24	1,11	1,90	1,78	1,60	2,08
CE 16	182.589	1,79	1,02	1,46	1,63	1,61	2,91
CE 17	124.474	1,47	0,96	1,07	1,49	1,55	4,63
CE 18	154.163	1,56	1,00	1,29	1,64	1,63	4,33
CE 19	266.655	2,33	1,07	2,11	1,77	1,66	1,75
CE 20	97.247	1,48	0,97	0,72	1,27	1,31	4,22
CE 21	278.963	2,23	1,18	1,96	1,93	1,64	4,23
CE 22	275.647	2,33	1,08	2,20	1,81	1,68	4,25
CE 23	208.452	1,90	1,08	1,55	1,72	1,60	3,14
CE 24	199.066	1,88	1,04	1,65	1,72	1,66	3,43
CE 25	148.996	1,72	1,00	1,18	1,46	1,46	2,41
CE 26	514.477	3,03	1,05	3,79	2,26	2,14	2,54

ES 2 818 913 T3

Tabla 8: Viscosidades en Pa•s a 0,1, 1, 10 y 100 rad/s, la relación de viscosidad y la tan delta a 190 °C

Muestra	Visc 0,1 rad/s	Visc 1 rad/s	Visc 10 rad/s	Visc 100 rad/s	Relación Vis. V0,1/V100	Tan Delta 0,1 rad/s
Ej. 1	47.750	15.519	3.989	882	54,1	1,3
Ej. 2	50.932	15.532	3.865	830	61,4	1,2
Ej. 3	52.171	16.046	4.002	861	60,6	1,2
Ej. 4	50.585	15.508	3.864	830	60,9	1,2
Ej. 5	51.410	15.676	3.898	836	61,5	1,2
CE 1	36.053	13.262	3.680	855	42,2	1,6
CE 2	44.635	14.203	3.672	816	54,7	1,2
CE 3	21.127	8.089	2.470	639	33,0	1,6
CE 4	20.309	8.480	2.566	635	32,0	2,0
CE 5	27.013	11.419	3.492	858	31,5	2,0
CE 6	28.266	12.057	3.723	913	31,0	2,1
CE 7	40.705	14.261	3.849	863	47,2	1,5
CE 8	24.204	10.186	3.178	811	29,8	2,0
CE 9	19.811	8.715	2.835	736	26,9	2,1
CE 10	19.105	8.424	2.742	713	26,8	2,1
CE 11	40.473	13.554	3.600	823	49,2	1,3
CE 12	37.944	12.276	3.206	730	52,0	1,3
CE 13	37.164	14.111	4.034	939	39,6	1,7
CE 14	16.593	7.709	2.542	663	25,0	2,4
CE 15	47.127	15.488	4.024	881	53,5	1,3
CE 16	22.066	9.470	2.985	751	29,4	2,1
CE 17	11.627	6.437	2.377	666	17,5	3,8
CE 18	17.063	7.810	2.546	667	25,6	2,3
CE 19	34.788	12.138	3.289	758	45,9	1,4
CE 20	10.755	6.638	2.652	786	13,7	4,8
CE 21	53.524	17.221	4.406	953	56,2	1,3
CE 22	28.178	10.815	3.125	741	38,0	1,7
CE 23	36.174	13.602	3.899	914	39,6	1,6
CE 24	16.153	8.048	2.803	751	21,5	2,9
CE 25	19.388	8.702	2.860	749	25,9	0,7
CE 26	6.250	3.236	1.244	384	16,3	2,9

ES 2 818 913 T3

Tabla 9: Resultados de ramificación en ramas por 1.000 C mediante ¹³C RMN de Ejemplos y Ejemplos Comparativos.

Muestra	C1	Ramas de 1,3 dietilo	C2 en Carbono Cuat.	C4	C5	C6 +
Ej. 1	1,50	3,80	1,30	6,50	2,10	2,90
Ej. 2	1,83	3,76	1,22	6,76	1,78	2,75
Ej. 3	2,06	4,09	1,26	6,86	1,62	2,37
Ej. 4	2,09	4,23	1,29	6,80	1,58	2,11
Ej. 5	2,18	3,97	1,20	6,91	1,60	2,35
CE 1	2,50	3,10	0,80	5,80	2,10	3,10
CE 27 ***	ND	ND	ND	ND	ND	19,5*
CE 28 ****	ND	ND	ND	ND	ND	11,4*

* Los valores en la columna C6+ para las muestras DOWLEX y AFFINITY representan ramas C6 de octeno solamente, y no incluyen los extremos de la cadena.
 ** ND = no detectado. *** AFFINITY PL 1880. **** DOWLEX 2045G

Tabla 10: Resultados de insaturación mediante ¹H RMN de Ejemplos y Ejemplos Comparativos.

Muestra	vinilo/1.000 C	cis y trans/1.000 C	trissub/1.000 C	vinilideno/1.000 C	insaturación total/1.000 C
Ej. 1	0,124	0,044	0,075	0,164	0,41
Ej. 2	0,132	0,042	0,051	0,195	0,42
Ej. 3	0,148	0,049	0,085	0,205	0,49
Ej. 4	0,153	0,052	0,095	0,210	0,51
Ej. 5	0,164	0,060	0,128	0,214	0,57
CE 1	0,147	0,057	0,061	0,089	0,35
CE 27 ***	0,040	0,064	0,123	0,043	0,27
CE 28 ****	0,283	0,049	0,042	0,055	0,43

*** AFFINITY PL 1880
 **** DOWLEX 2045G

Tabla 11: Resultados de DSC de Ejemplos y Ejemplos Comparativos.

Muestra	T _m (°C)	Calor de fusión (J/g)	% de cristalinidad	T _c (°C)
Ej. 1	110,5	141,8	48,6	97,8
Ej. 2	108,7	146,4	50,1	96,0
Ej. 3	108,5	147,9	50,7	96,1
Ej. 4	108,5	147,0	50,3	96,2
Ej. 5	108,8	148,4	50,8	96,2

Formulaciones

Se produjeron películas sopladas y se midieron las propiedades físicas, con diferentes LDPE y un LLDPE (LLDPE1 (DOWLEX 2045G)). LLDPE1 tenía un "índice de fusión de 1,0 (MI o I2) y una densidad de 0,920 g/cc". Las películas se produjeron con el 20% en peso y el 80% en peso del LDPE respectivo, basado en el peso del LDPE y el LLDPE1.

- 5 Cada formulación se formó en un mezclador gravimétrico MAGUIRE. A cada formulación se le añadió un adyuvante de procesamiento de polímero (PPA, por sus siglas en inglés), DYNAMAR FX-5920A. El PPA se añadió en un "1,125% en peso de mezcla madre", basado en el peso total del peso de la formulación. La mezcla madre de PPA (Ingenia AC-01-01, disponible en Ingenia Polymers) contenía un 8% en peso de DYNAMAR FX-5920A en un soporte de polietileno. Esto equivale a 900 ppm de PPA en el polímero.
- 10 El LLDPE1 también se usó como el LLDPE en las películas producidas con el máximo rendimiento. Todas las muestras se produjeron con el 80% en peso de DOWLEX 2045G y el 20% en peso de LDPE.

Producción de películas sopladas

- 15 Las películas sopladas monocapa se produjeron en una "matriz de 20,3 cm (8 pulgadas)" con un "tornillo Davis Standard Barrier II" de polietileno. Se utilizaron refrigeración externa mediante un anillo de aire y refrigeración interna por burbuja. En la Tabla 12 se muestran los parámetros generales de película soplada utilizados para producir cada película soplada. Las temperaturas son las temperaturas más cercanas a la tolva de pelets (Barril 1), y en orden creciente, a medida que el polímero se extruía a través de la matriz.

Tabla 12: Condiciones de fabricación de película soplada para películas.

% LDPE	20	80
Relación de soplado (BUR, por sus siglas en inglés)	2,5	2,5
Espesor de película	2,0	2,0
Distancia de matriz (mm) ((milipulgadas))	1,78 (70)	1,78 (70)
Temperatura del aire (°C) ((°F))	7,22 (45)	7,22 (45)
Perfil de temperatura (°C) ((°F))		
Barril 1	177 (350)	191 (375)
Barril 2	213 (415)	241 (465)
Barril 3	185 (365)	227 (440)
Barril 4	152 (305)	218 (425)
Barril 5	152 (305)	218 (425)
Temperatura de pantalla	210 (410)	238 (460)
Adaptador	210 (410)	238 (460)
Bloque	221 (430)	238 (460)
Matriz inferior	227 (440)	238 (460)
Matriz interior	227 (440)	238 (460)
Matriz superior	227 (440)	238 (460)

20 *Producción de películas para la determinación de la velocidad máxima de salida de la película soplada*

Las muestras de película se produjeron a una velocidad controlada y a una velocidad máxima. La velocidad controlada fue de 113 kg/h (250 libras/h), lo que equivale a una velocidad de salida de 4,54 kg/h/2,54 cm (10,0 libras/h/pulgada) de la circunferencia de matriz. El diámetro de matriz utilizado para los ensayos de salida máxima fue una matriz de 20,32 cm (8 pulgadas), de modo que, para la velocidad controlada, como ejemplo, la conversión entre "libras/h" y "libras/h/pulgada" de circunferencia de la matriz, se muestra en la Ecuación 16. De manera similar, dicha ecuación se

25

ES 2 818 913 T3

puede usar para otras velocidades, como la velocidad máxima, sustituyendo la velocidad máxima en la Ecuación 16 para determinar "libras/h/pulgada" de la circunferencia de matriz.

$$\text{Libras/h/pulgada de la circunferencia de matriz} = (250 \text{ libras/h}) / (8 * \pi) = 10 \quad (\text{Ec. 16})$$

5 La velocidad máxima para una muestra dada se determinó aumentando la velocidad de salida hasta el punto en el que la estabilidad de burbuja era el factor limitante. El perfil de extrusora se mantuvo para ambas muestras (velocidad estándar y velocidad máxima), sin embargo, la temperatura de fusión fue más alta en el caso de las muestras de velocidad máxima, debido al aumento de la velocidad de cizalladura con mayor velocidad del motor (rpm, revoluciones por minuto). La estabilidad máxima de burbuja se determinó llevando la burbuja al punto en el que no permanecería asentada en el anillo de aire. En ese punto, la velocidad se redujo hasta que la burbuja se volvió a asentar en el anillo de aire, y luego se recogió una muestra. El enfriamiento de la burbuja se ajustó ajustando el anillo de aire y manteniendo la burbuja. Esto se tomó como la velocidad de salida máxima, manteniendo la estabilidad de burbuja.

10 En las Tablas 13-14 se enumeran las propiedades de estiramiento de película y revestimiento por extrusión. Como se ve en la Tabla 13, se ha descubierto que los Ejemplos de la Invención tienen una excelente óptica de turbidez, brillo y claridad, en comparación con la mezcla de mayor resistencia en estado fundido (Película nº 1) y (Película nº 5) a velocidades de salida estándar y máxima. Todas las "películas de mezcla de Ejemplo de la Invención" tienen una tenacidad similar en términos de desgarro, dardo y punción, en comparación con las mezclas de Ejemplo Comparativo, a velocidades estándar y máximas, lo que es importante, ya que se desea mantener la tenacidad, mientras se mejora la producción. Los Ejemplos de la Invención Película nº 6 y Película nº 7 han mejorado la producción máxima en comparación con la Película nº 8.

15 Como se ve en la Tabla 14, se ha descubierto que los Ejemplos de la Invención utilizados en las Películas nº 10 y nº 11 tienen una excelente óptica de turbidez, brillo y claridad en comparación con la resistencia en estado de fusión más alta (Película nº 9) a velocidades de salida estándar. Todas las "películas de mezcla de Ejemplo de la Invención" tienen una tenacidad similar o mejorada, en términos de desgarro y punción, en comparación con la resistencia en estado fundido más alta (Película nº 9), a velocidades estándar, lo que es importante, ya que se desea mantener la dureza, mientras se mejora la producción. Además, las Películas de la Invención nº 10 y nº 11 han mejorado significativamente (más del 15%) la resistencia al impacto de dardo en comparación con todas las otras mezclas de películas.

Tabla 13: Propiedades de la película de un 80% LLDPE1/20% LDPE Películas nº 1-8 producidas a 0,051 mm (2 milipulgadas) a una velocidad estándar (est.) de 113,4 kg/h (250 libras/h) y a una velocidad máxima (máx.) (matriz de 20,32 cm (8")).

Película	1	2	3	4	5	6	7	8
Componente 1	LLDPE1							
% en peso del componente 1	80	80	80	80	80	80	80	80
Componente 2	CE 3	Ej. 1	Ej. 3	CE 7	CE 3	Ej. 1	Ej. 3	CE 7
% en peso del componente 2	20	20	20	20	20	20	20	20
Velocidad de película soplada	Est.	Est.	Est.	Est.	Máx.	Máx.	Máx.	Máx.
Turbidez (%)	19,5	8,5	10,2	8,3	17,9	9,1	9,7	8,6
Turbidez, interna (%)	2,7	2,6	2,7	2,6	2,8	2,6	2,7	3,1
Brillo a 45 grados (%)	33,7	63,7	58,1	66,6	37,7	62,4	59,8	65,8
Claridad (%)	75,6	96,2	93,3	97,3	79,2	97,1	94,3	97,6
Desgarro MD (g)	423	376	333	368	365	449	333	436
Desgarro CD (g)	1.254	1.452	1.320	1.467	1.315	1.460	1.437	1.456
Desgarro MD normalizado (g/0,0254 mm) ((g/milipulgada))	210	182	165	183	176	223	165	220

ES 2 818 913 T3

Película	1	2	3	4	5	6	7	8
Desgarro CD normalizado (g/0,0254 mm) ((g/milipulgada))	617	710	669	750	640	725	705	746
Dardo A (g)	253	295	286	286	235	286	268	295
Punción (MPa) ((pies- libra/pulgada ³))	16,4 (198)	18,4 (222)	18,5 (224)	18,5 (223)	17,0 (206)	17,7 (214)	18,2 (220)	18,6 (225)
Módulo Secante MD 2% (MPa) ((psi))	207 (29.964)	201 (29.083)	212 (30.781)	204 (29.656)	209 (30.341)	214 (31.024)	215 (31.193)	201 (29.102)
Módulo Secante CD 2% (MPa) ((psi))	259 (37.613)	229 (33.215)	261 (37.856)	240 (34.758)	259 (37.507)	247 (35.791)	254 (36.828)	233 (33.776)
Tensión de contracción MD (kPa) ((psi))	100 (14,5)	74 (10,8)	102 (14,8)	72 (10,5)	116 (16,8)	83 (12,0)	99 (14,3)	75 (10,9)
Tensión de contracción CD (kPa) ((psi))	1,4 (0,2)	3,4 (0,5)	2,8 (0,4)	2,1 (0,3)	2,8 (0,4)	2,1 (0,3)	2,1 (0,3)	1,4 (0,2)
Espesor (mm) ((milipulgadas))	0,052 (2,06)	0,052 (2,06)	0,050 (1,98)	0,0490 (1,93)	0,053 (2,05)	0,051 (2,02)	0,050 (1,96)	0,049 (1,91)
Altura de línea de helada (cm) ((pulgadas))	83,82 (33)	83,82 (33)	83,82 (33)	83,82 (33)	187,96 (74)	175,26 (69)	170,18 (67)	142,24 (56)
Temperatura de fusión (°C) ((°F))	208 (406)	207 (405)	208 (406)	207 (404)	231 (448)	223 (433)	225 (437)	221 (430)
Velocidad de salida (kg/h) ((libras/h))	113 (249)	114 (251)	115 (253)	115 (253)	223 (491)	188 (415)	191 (422)	184 (405)
Velocidad de salida (kg/h/2,54 cm) ((libras/h/pulgada))	4,5 (9,9)	4,5 (10,0)	4,6 (10,1)	4,6 (10,1)	8,8 (19,5)	7,5 (16,5)	7,6 (16,8)	7,3 (16,1)

Tabla 14: Propiedades de la película del 20% LLDPE1/80% LDPE Películas nº 9 - 13 producidas a 0,0508 cm (2 milipulgadas) a una velocidad estándar (est.) de 113 kg/h (250 libras/h) (matriz de 20,32 cm (8")).

Película	9	10	11	12	13
Componente 1	LLDPE1	LLDPE1	LLDPE1	LLDPE1	LLDPE1
% en peso del componente 1	20	20	20	20	20
Componente 2	CE 3	Ej. 1	Ej. 3	CE 7	CE 5
% en peso del componente 2	80	80	80	80	80
Turbidez (%)	40,0	13,8	16,5	10,7	9,9
Turbidez, interna (%)	1,8	1,7	3,3	1,9	5,1
Brillo a 45 grados (%)	14,5	43,8	39,2	52,5	65,8
Claridad (%)	41,5	83,7	79,3	88,6	94,9
Desgarro MD (g)	158	207	189	240	251
Desgarro CD (g)	329	420	409	410	611

ES 2 818 913 T3

Película	9	10	11	12	13
Desgarro MD normalizado (g/0,0254 mm) (g/milipulgada)	74	98	88	114	125
Desgarro CD normalizado (g/0,0254 mm) (g/milipulgada)	154	196	188	200	303
Dardo A (g)	184	217	220	160	133
Punción (MPa) ((pies-libra _f /pulgada ³)	5,96 (72)	8,94 (108)	8,03 (97)	7,53 (91)	7,20 (87)
Módulo Secante MD 2% (MPa) ((psi))	208 (30.240)	218 (31.574)	208 (30.228)	208 (30.152)	228 (33.134)
Módulo Secante CD 2% (MPa) ((psi))	238 (34.452)	257 (37.313)	244 (35.418)	243 (35.261)	259 (37.587)
Tensión de contracción MD (kPa) ((psi))	263 (38,1)	213 (30,9)	236 (34,3)	263 (28,2)	141 (20,5)
Tensión de contracción CD (kPa) ((psi))	2,75 (0,4)	4,83 (0,7)	3,45 (0,5)	4,14 (0,6)	4,83 (0,7)
Espesor (mm) ((milipulgadas))	0,054 (2,11)	0,054 (2,13)	0,055 (2,17)	0,053 (2,07)	0,051 (2,01)
Altura de línea de helada (cm) ((pulgadas))	76,2 (30)	76,2 (30)	76,2 (30)	76,2 (30)	78,7 (31)
Temperatura de fusión (°C) ((°F))	234 (453)	242 (468)	242 (467)	241 (465)	239 (463)
Velocidad de salida (kg/h) ((libras/h))	113 (250)	113 (249)	113 (249)	115 (254)	114 (251)
Velocidad de salida (kg/h/2,54 cm) (libras/h/pulgada)	4,5 (9,9)	4,5 (9,9)	4,5 (9,9)	4,6 (10,1)	4,5 (10,0)

REIVINDICACIONES

- 1.** Una composición que comprende un polímero a base de etileno, que consiste en un polietileno de baja densidad (LDPE), obtenido mediante polimerización por radicales libres de etileno, y en donde el LDPE tiene un parámetro GPC "LSP" menor que 1,60;
- 5 **2.** en donde el polímero tiene un MWD (conv.) de 5 a 8; y
en donde el polímero tiene un índice de fusión (I2) de 0,01 a 1 g/10 min.
- 3.** La composición de la reivindicación 1, en donde el LDPE tiene un valor gpcBR de 1,50 a 2,25.
- 3.** La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el polímero tiene una resistencia en estado fundido mayor que 15 cN y menor que 25 cN.
- 10 **4.** La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el polímero tiene una densidad de 0,910 a 0,940 g/cc.
- 5.** La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el polímero tiene una resistencia en estado fundido de al menos 15 cN y menor que 21 cN, y una velocidad de rotura superior a 40 mm/s.
- 15 **6.** La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el polímero tiene una relación de viscosidad (V0,1/V100, a 190 °C) mayor que 50.
- 7.** La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el polímero tiene un MWD (conv.) mayor que 6.
- 8.** La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el polímero es un polietileno de baja densidad (LDPE), obtenido mediante la polimerización por radicales libres de etileno a alta presión.
- 20 **9.** Un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de la composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes.
- 10.** El artículo de la reivindicación 9, en donde el artículo consiste en una película.

FIGURA 1

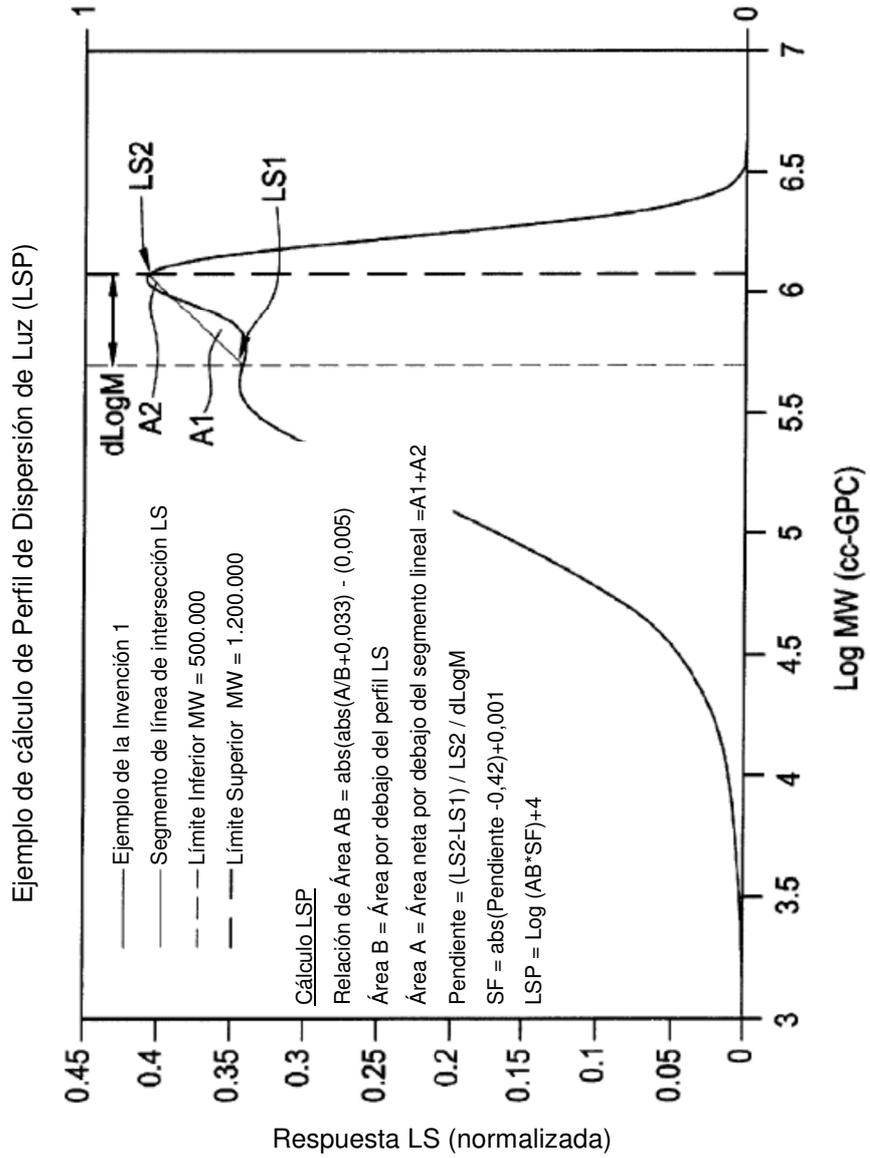


FIGURA 2

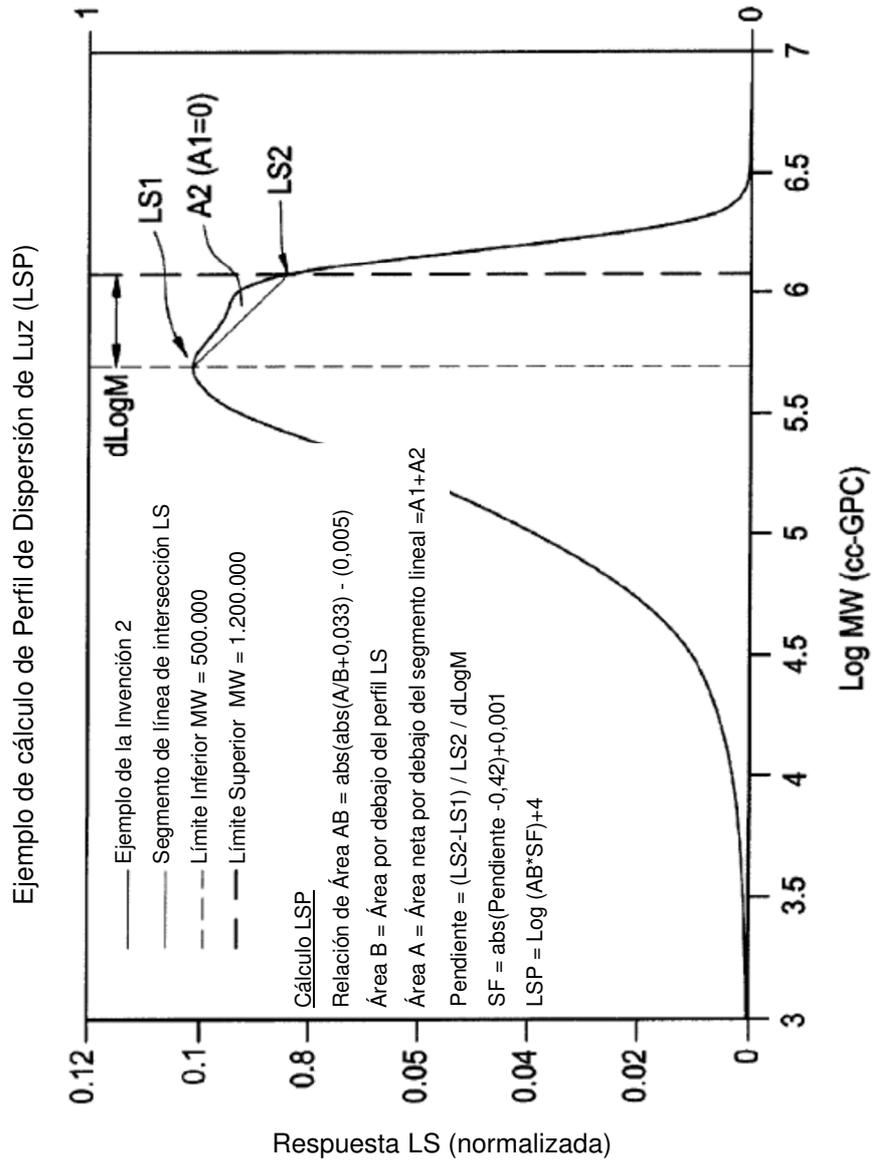


FIGURA 3

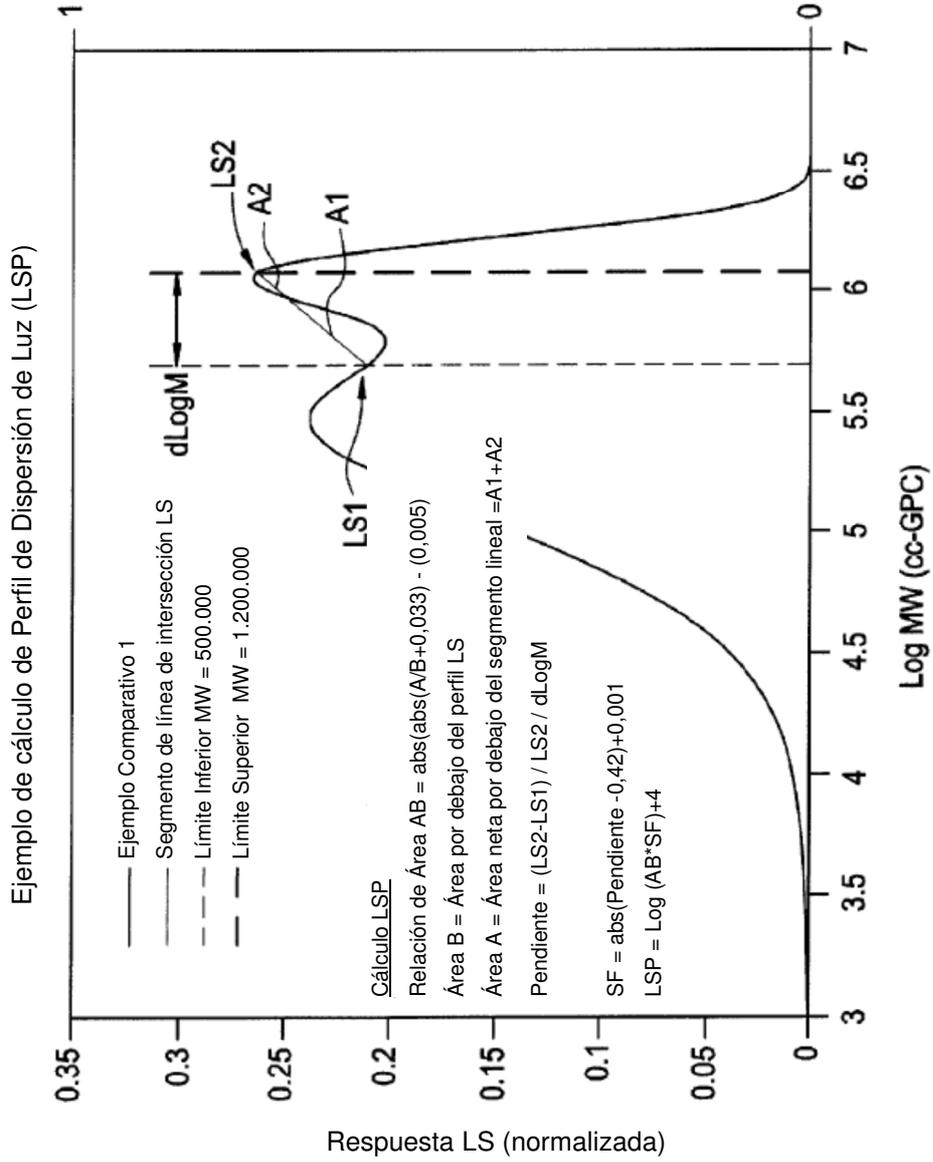


FIGURA 4

