



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 178 232**

⑤① Int. Cl.⁷: C08F 210/02

C08L 23/04

C08J 5/18

B01J 19/24

⑫

TRADUCCION DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧⑥ Número de solicitud europea: **98933129.3**

⑧⑥ Fecha de presentación: **02.07.1998**

⑧⑦ Número de publicación de la solicitud: **0 996 651**

⑧⑦ Fecha de publicación de la solicitud: **03.05.2000**

⑤④ Título: **Composiciones interpolímeras de etileno de amplia distribución de pesos moleculares y composición uniforme, procedimiento para su fabricación y artículos producidos con ellas.**

③⑩ Prioridad: **21.07.1997 US 53263 P**
25.10.1997 US 63390 P

⑦③ Titular/es:
THE DOW CHEMICAL COMPANY
2030 Dow Center
Midland, Michigan 48674, US

④⑤ Fecha de la publicación de la mención BOPI:
16.12.2002

⑦② Inventor/es: **Anderson, Kenneth W.;**
Chum, Pak-Wing Steve;
Eversdyk, David A.;
Hazlitt, Lonnie G.;
Jain, Pradeep;
Sehanobish, Kalyan y
Tau, Li-Min

④⑤ Fecha de la publicación del folleto de patente:
16.12.2002

⑦④ Agente: **Díez de Rivera y Elzaburu, Ignacio**

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).

DESCRIPCION

Composiciones interpolímeras de etileno de amplia distribución de pesos moleculares y composición uniforme, procedimiento para su fabricación y artículos producidos con ellas.

5 Esta invención se refiere a una composición de interpolímero de etileno caracterizada por tener una distribución de peso molecular ancha (MWD) y uniformidad de la composición mejorada. La invención se refiere también a un procedimiento para preparar una composición tal y a los artículos fabricados preparados a partir de la nueva composición. La nueva composición exhibe buena capacidad de tratamiento y propiedades de tenacidad mejoradas, especialmente excelente resistencia al impacto y al desgarramiento de la película, y se adapta particularmente bien para su uso en aplicaciones tales como revestimientos para recipientes de basura con elevadas prestaciones y sacos para el transporte de cargas pesadas.

10 En la fabricación de los interpolímeros de etileno tal como etileno interpolimerizado al menos un comonomero insaturado, se conocen un cierto número de métodos y de procedimientos de polimerización. Por ejemplo, se han descrito sistemas catalíticos de geometría constreñida y de sitio único para la fabricación de polímeros de olefinas con uniformidad de composición elevada y distribuciones de peso molecular relativamente estrechas.

15 Se conocen también variaciones en los sistemas de reactor usados para la fabricación de los interpolímeros de etileno. Por ejemplo, por una parte se describen sistemas catalíticos de sitio único para proporcionar productos de MWD estrecha y de composición uniformes (por ejemplo, los plastómeros EXACT suministrados comercialmente por Exxon Chemical Corporation) cuando se emplean en un sistema de polimerización a presión elevada e inversamente productos con homogeneidad disminuida con respecto a la distribución de la ramificación de cadena corta y una distribución de peso molecular más amplia (por ejemplo, las resinas EXCEED suministradas comercialmente por Exxon Chemical Corporation) cuando se emplean en un procedimiento de polimerización en fase gas a presión baja.

20 Mientras que la técnica está repleta de diversos productos y técnicas de fabricación, el intervalo conocido de capacidades de fabricación todavía no permite la fabricación de composiciones de interpolímero de etileno caracterizadas por tener buena capacidad de tratamiento y excelente propiedades de tenacidad tal como excelente resistencia al impacto y al desgarramiento de la película. Esto es, las composiciones de interpolímero de etileno conocidas (bien como productos de reactor único, productos de reactor múltiple o mezclas de polímeros) no exhiben el equilibrio deseado de buena capacidad de tratamiento (es decir, suficientes características de tratamiento por extrusión para evitar, por ejemplo, la fractura en masa fundida que da lugar a objeciones durante la fabricación de la película soplada con suficiente resistencia en masa fundida para permitir, por ejemplo, una buena estabilidad a la formación de burbujas para hacer máximas las productividades) y excelente tenacidad.

25 La disolución de polietileno tradicional para lograr propiedades de tenacidad mejoradas implica la fabricación de productos con distribuciones de peso molecular estrechas como se conocen las distribuciones de peso molecular amplias para producir propiedades de tenacidad reducidas. Más allá de proporcionar una distribución de peso molecular estrecha, se conocen polietilenos lineales que proporcionan propiedades de tenacidad mejoradas con relación al LDPE (polietileno de baja densidad) altamente ramificado. Más allá de una distribución de peso molecular estrecha y una estructura básica de polímero lineal, la uniformidad de la composición se ha ofrecido para la consecución de propiedades de tenacidad mejoradas. Sin embargo, mientras que la combinación de una distribución de peso molecular estrecha, una estructura básica de polímero lineal y una uniformidad de composición puede proporcionar una tenacidad mejorada, esta combinación de propiedades del polímero proporciona invariablemente una mala capacidad de tratamiento (por ejemplo, la aparición de la fractura en masa fundida).

30 En contraste con la combinación de una distribución de peso molecular estrecha, una uniformidad de composición aumentada y una estructura básica de polímero lineal, para lograr el equilibrio de buena capacidad de tratamiento (es decir, resistencia a la fractura en masa fundida y resistencia en masa fundida mejorada) y de las propiedades de tenacidad, Lai y colaboradores describen en la Patente de EE.UU. Número 5.272.236, polímeros de etileno sustancialmente lineales caracterizados por tener una distribución de peso molecular estrecha, una uniformidad de composición elevada y ramificación de cadena larga.

35 Otras disoluciones propuestas para lograr el equilibrio de propiedades deseado incluyen mezclas de polímeros tales como las descritas por Kale y colaboradores en la Patente de EE.UU. Número 5.210.142 y por Hazlitt y colaboradores en la Patente de EE.UU. Número 5.370.940. Sin embargo, mientras que dichas mezclas de polímeros exhiben buenas propiedades de manejo y de capacidad de tratamiento, las mezclas de polímeros conocidas exhiben inevitablemente una uniformidad de composición insuficiente

para proporcionar las propiedades de tenacidad deseadas.

Puesto que ninguna composición de interpolímero de etileno conocida proporciona el equilibrio deseado de buena a excelente capacidad de tratamiento, resistencia a la fractura en masa fundida, resistencia en masa fundida y tenacidad según se demuestra mediante la resistencia elevada al impacto y al desgarramiento, existe una necesidad para una composición de interpolímero de etileno mejorada. Existe también una necesidad para un procedimiento para la preparación de una composición de interpolímero de etileno mejorada con el equilibrio de propiedades deseado. Existe también una necesidad para un procedimiento para la preparación de una composición de interpolímero de etileno mejorada en el que el procedimiento implica la polimerización usando reactores múltiples y el procedimiento se caracteriza por la flexibilidad mejorada de tal manera que se puede fabricar económicamente un amplio intervalo de pesos moleculares y/o densidades del producto. Existe también una necesidad para una película soplada con buena capacidad de tratamiento por extrusión y con una resistencia elevada al impacto y el desgarramiento. Estos y otros objetos llegarán a ser evidentes a partir de la descripción detallada de la presente invención proporcionada aquí a continuación.

Se ha descubierto una composición de interpolímero de etileno que se caracteriza por una distribución de peso molecular amplia y que todavía posee también una uniformidad de composición relativamente elevada con respecto a su distribución de la ramificación de cadena corta o su cristalinidad fraccionada. Un aspecto de la invención es un procedimiento y un sistema de polimerización de etileno para preparar una composición de polímero de etileno, comprendiendo el sistema al menos dos puntos de inyección y al menos dos reactores de polimerización, teniendo cada reactor una corriente o zona de reacción en la que se inyecta al menos un sistema catalítico y la alimentación de nuevo aporte y en el que la alimentación de nuevo aporte comprende etileno y opcionalmente al menos un comonomero insaturado, comprendiendo el procedimiento la operación en continuo de al menos dos reactores de polimerización y el inyectar por separado el sistema catalítico y la alimentación de nuevo aporte en la corriente o zona de reacción de al menos un reactor, comprendiendo la composición etileno interpolimerizado con al menos un comonomero insaturado y caracterizado por tener:

- a) una relación de fluidez, I_{10}/I_2 , desde 8 a 10,4,
- b) una M_w/M_n superior a 4 según se determina mediante cromatografía de permeabilización a través de gel,
- c) un índice de fluidez, I_2 , desde 0,1 a 10 gramos/10 minutos,
- d) una densidad de la composición inferior a 0,945 gramos/centímetro cúbico, y
- e) basado en el peso total de partes de polímero cristalizables, un porcentaje en peso a la temperatura máxima dominante por encima de 75°C, según se determina usando la técnica del fraccionamiento para el análisis de la cristalización en el intervalo de 20 a 100°C, igual a o superior al producto matemático de $1,7946 \times 10^{-28} \times 10^{(31,839 \times \text{densidad de la composición})}$ con la densidad de la composición expresada en gramos/centímetro cúbico.

Un tercer aspecto de la invención es una composición de polímero que comprende etileno interpolimerizado con al menos un comonomero insaturado, en la que la composición se caracteriza por tener:

- a) una relación de fluidez, I_{10}/I_2 , desde 8 a 10,4,
- b) una M_w/M_n superior a 4 según se determina mediante cromatografía de permeabilización a través de gel,
- c) un índice de fluidez, I_2 , desde 0,1 a 10 gramos/10 minutos,
- d) una densidad de la composición inferior a 0,945 gramos/centímetro cúbico, y
- e) basado en el peso total de partes de polímero cristalizables, un porcentaje en peso a la temperatura máxima dominante por encima de 75°C, según se determina usando la técnica del fraccionamiento para el análisis de la cristalización en el intervalo de 20 a 100°C, igual a o superior al producto matemático de $1,7946 \times 10^{-28} \times 10^{(31,839 \times \text{densidad de la composición})}$ con la densidad de la composición expresada en gramos/centímetro cúbico.

El cuarto aspecto de la invención es un artículo fabricado que comprende una composición de interpolímero de etileno, comprendiendo la composición etileno interpolimerizado con al menos un comonomero insaturado y caracterizada por tener:

ES 2 178 232 T3

- a) una relación de fluidez, I_{10}/I_2 , desde 8 a 10,4,
- b) una M_w/M_n superior a 4 según se determina mediante cromatografía de permeabilización a través de gel,
- 5 c) un índice de fluidez, I_2 , superior a 0,1 gramos/10 minutos,
- d) una densidad de la composición inferior a 0,945 gramos/centímetro cúbico, y
- 10 e) basado en el peso total de partes de polímero cristalizables, un porcentaje en peso a la temperatura máxima dominante por encima de 75°C , según se determina usando la técnica del fraccionamiento para el análisis de la cristalización en el intervalo de 20 a 100°C , igual a o superior al producto matemático de $1,7946 \times 10^{-28} \times 10^{(31,839 \times \text{densidad de la composición})}$ con la densidad de la composición expresada en gramos/centímetro cúbico.

15 En general, la invención representa la capacidad de separar I_{10}/I_2 , MWD y la uniformidad de la composición en propiedades sustancialmente independientes y lograr una combinación desconocida previamente de estas propiedades intrínsecas así como también una combinación desconocida previamente de propiedades de comportamiento.

20 La Figura 1 es un gráfico del porcentaje en peso cristalizado a la temperatura máxima dominante por encima de 75°C , determinado usando una técnica de fraccionamiento para el análisis de la cristalización (es decir, equipo para la separación fraccionada CRYSTAFTM, programa informático y procedimientos según se proporcionan por PolymerChar) en el intervalo de 20 a 100°C y basado en la cantidad total de partes de polímero cristalizables, para las composiciones de la invención y las composiciones comparativas como una función de la densidad de la composición.

25 La Figura 2 es una curva CRYSTAF para la composición 1 de la invención que incluye las asignaciones de temperatura máxima y la integración de la fracción en peso para las áreas correspondientes a las temperaturas máximas respectivas.

30 La Figura 3 es una curva CRYSTAF para la composición 2 de la invención que incluye las asignaciones de temperatura máxima y la integración de la fracción en peso para las áreas correspondientes a las temperaturas máximas respectivas.

35 La Figura 4 es una curva CRYSTAF para la composición comparativa 3 que incluye las asignaciones de temperatura máxima y la integración de la fracción en peso para las áreas correspondientes a las temperaturas máximas respectivas.

40 La Figura 5 es una curva CRYSTAF para la composición comparativa 4 que incluye las asignaciones de temperatura máxima y la integración de la fracción en peso para las áreas correspondientes a las temperaturas máximas respectivas.

45 La Figura 6 es una curva CRYSTAF para la composición comparativa 5 que incluye las asignaciones de temperatura máxima y la integración de la fracción en peso para las áreas correspondientes a las temperaturas máximas respectivas.

50 La Figura 7 es una curva CRYSTAF para la composición comparativa 6 que incluye las asignaciones de temperatura máxima y la integración de la fracción en peso para las áreas correspondientes a las temperaturas máximas respectivas.

La Figura 8 es la curva CRYSTAF para la composición 7 de la invención que incluye las asignaciones de temperatura máxima y la integración de la fracción en peso para las áreas correspondientes a las temperaturas máximas respectivas.

55 La Figura 9 es la curva CRYSTAF para la composición 8 de la invención que incluye las asignaciones de temperatura máxima y la integración de la fracción en peso para las áreas correspondientes a las temperaturas máximas respectivas.

60 La Figura 10 es una curva CRYSTAF para la composición 9 de la invención que incluye las asignaciones de temperatura máxima y la integración de la fracción en peso para las áreas correspondientes a las temperaturas máximas respectivas.

ES 2 178 232 T3

La Figura 11 es una curva CRYSTAF para la composición 10 de la invención que incluye las asignaciones de temperatura máxima y la integración de la fracción en peso para las áreas correspondientes a las temperaturas máximas respectivas.

5 La Figura 12 es una curva de reología con bajo cizallamiento de las composiciones 1 y 2 de la invención y las composiciones comparativas 3 y 4.

La Figura 13 es una curva ATREF-DV que compara la distribución de la ramificación de cadena corta según se relaciona con el peso molecular medio determinado por viscosimetría (M_v) de la composición 1 de la invención y la composición comparativa 3.

La Figura 14 es una curva ATREF-DV que compara la distribución de la ramificación de cadena corta según se relaciona con el peso molecular medio determinado por viscosimetría (M_v) de la composición 2 de la invención y la composición comparativa 3.

15 La Figura 15 es una curva ATREF-DV que compara la distribución de la ramificación de cadena corta según se relaciona con el peso molecular medio determinado por viscosimetría (M_v) de las composiciones 1 y 2 de la invención.

20 La Figura 16 es una curva ATREF-DV que compara la distribución de la ramificación de cadena corta según se relaciona con el peso molecular medio determinado por viscosimetría (M_v) de la composición 2 de la invención y la composición comparativa 4.

La Figura 17 es una comparación de las curvas de cromatografía de permeabilización a través de gel (GPC) de la composición 2 de la invención y la composición comparativa 3.

La Figura 18 es una comparación de las curvas de cromatografía de permeabilización a través de gel (GPC) de la composición 1 de la invención y la composición comparativa 3.

30 La Figura 19 es una comparación de las curvas de cromatografía de permeabilización a través de gel (GPC) de las composiciones 1 y 2 de la invención.

La Figura 20 es una comparación de las curvas de cromatografía de permeabilización a través de gel (GPC) de la composición 2 de la invención y la composición comparativa 4.

35 La Figura 21 es una comparación del peso molecular determinado por GPC frente a la fracción en peso relativa de la composición 1 de la invención y la composición comparativa 3.

La Figura 22 es una comparación del peso molecular elevado determinado por GPC (hasta 5.500.000 g/moles) y la fracción en peso de las composiciones 1 y 2 de la invención y la composición comparativa 3.

La Figura 23 es una comparación del peso molecular elevado determinado por GPC (hasta 1.500.000 g/moles) y la fracción en peso de las composiciones 1 y 2 de la invención y la composición comparativa 3.

La Figura 24 es un gráfico de la resistencia al desgarramiento de la película soplada como una función del porcentaje en peso de la parte de polímero cristalizado a la temperatura máxima dominante por encima de 75°C para las composiciones 1 y 2 de la invención y las composiciones comparativas 3 y 4.

50 La Figura 25 es la curva CRYSTAF para la composición 11 de la invención que incluye las asignaciones de temperatura máxima y la integración de la fracción en peso para las áreas correspondientes a las temperaturas máximas respectivas.

55 La Figura 26 es un diagrama de flujo del procedimiento de uno de los dos reactores usados para la fabricación de la composición 9 de la invención que ilustra la inyección y mezcla simultánea del catalizador y la alimentación de nuevo aporte usando un mezclador mecánico.

La Figura 27 es un diagrama de flujo del procedimiento de uno de los dos reactores usados para la fabricación de las composiciones 1, 2, 7, 8 y 10-15 de la invención que ilustra la inyección y mezcla por separado del catalizador y la alimentación de nuevo aporte usando mezcladores estáticos.

60

La Figura 28 es una curva CRYSTAF para la composición 12 de la invención que incluye las asignaciones de temperatura máxima y la integración de la fracción en peso para las áreas correspondientes a las temperaturas máximas respectivas.

5 La Figura 29 es una curva CRYSTAF para la composición 16 de la invención que incluye las asignaciones de temperatura máxima y la integración de la fracción en peso para las áreas correspondientes a las temperaturas máximas respectivas.

10 La Figura 30 es una curva CRYSTAF para la composición 17 de la invención que incluye las asignaciones de temperatura máxima y la integración de la fracción en peso para las áreas correspondientes a las temperaturas máximas respectivas.

15 La Figura 31 es una curva CRYSTAF para la composición 18 de la invención que incluye las asignaciones de temperatura máxima y la integración de la fracción en peso para las áreas correspondientes a las temperaturas máximas respectivas.

La Figura 32 es una curva CRYSTAF para la composición 19 de la invención que incluye las asignaciones de temperatura máxima y la integración de la fracción en peso para las áreas correspondientes a las temperaturas máximas respectivas.

20 Según se mencionó anteriormente, la Figura 1 es un gráfico del porcentaje en peso cristalizado (basado en la cantidad total de partes de polímero cristizable) a la temperatura máxima dominante por encima de 75°C como una función de la densidad de la composición. El porcentaje en peso cristalizado a la temperatura máxima dominante se determinó mediante la técnica del fraccionamiento para el análisis de la cristalización en el intervalo de 20 a 100°C. En comparación con las composiciones comparativas, la Figura 1 indica que una composición de la presente invención tiene una cantidad más elevada de partes de polímero de cristalización más elevada a densidades de la composición equivalentes. Tales incrementos en las partes de polímero de cristalización más elevada producen una uniformidad de la composición mejorada con respecto a la distribución de la ramificación de cadena corta o la cristalización fraccionada de la nueva composición.

30 Mientras que la curva CRYSTAF de una composición de la invención indica una uniformidad de la composición mejorada, especialmente a densidades de composición global más elevadas, las curvas CRYSTAF para las composiciones conocidas muestran al menos dos partes de polímero diferenciadas. Por ejemplo, según se ilustra en la Figura 8 para la composición 7 de la invención, a una densidad de aproximadamente 0,917 g/cm³, una composición de la invención muestra una parte de polímero liso amplia y una parte de polímero pronunciada. Adicionalmente, las Figuras 2 y 3 ilustran, a una densidad de aproximadamente 0,927 g/cm³ (es decir, las composiciones 1 y 2 de la invención), la curva CRYSTAF de una composición de la invención reflejará esencialmente una parte de polímero pronunciada con una meseta que tiene lugar a una temperatura máxima inferior a la correspondiente a la parte de polímero pronunciada.

40 Inversamente, la curva CRYSTAF de un polímero de etileno heterogéneamente ramificado convencional (Figura 6), tal como la resina de LLDPE (polietileno de baja densidad lineal) DOWLEXTM 2045, un copolímero de etileno/1-octeno de densidad 0,920 g/cm³ y de índice de fluidez I₂ de 1,0 suministrado por The Dow Chemical Company, muestra dos partes de polímero pronunciadas muy diferenciadas.

50 Se ha descubierto que la distinción sustancial entre las partes de polímero dominante de una composición de interpolímero de etileno da lugar a propiedades de desgarramiento reducidas cuando la composición se convierte en forma de película. En particular, se descubrió que sorprendentemente una composición que tiene una distribución de peso molecular amplia para conseguir buena capacidad de tratamiento se puede fabricar con una uniformidad de la composición optimizada y de este modo asegurar que los artículos fabricados preparados a partir de la misma exhibirán una tenacidad mejorada.

55 La expresión “temperatura máxima dominante” según se usa aquí se refiere a la temperatura máxima según se determina a partir de la técnica del fraccionamiento para el análisis de la cristalización en el intervalo de 20 a 100°C que representa y corresponde al porcentaje en peso lo más elevado de parte de polímero cristalizado basado en la cantidad total de partes de polímero cristizable para la composición completa. Cada composición con partes de polímero cristizable tendrá solamente una temperatura máxima dominante aunque la composición se puede caracterizar por tener partes de polímero cristalizado medibles a varias temperaturas máximas diferentes. Cuando una composición tiene más de una temperatura máxima que representa y corresponde al porcentaje en peso lo más elevado de partes de

polímero cristalizado, la temperatura máxima dominante será esa temperatura máxima que tiene lugar a la temperatura más baja. Por ejemplo, para una composición caracterizada por tener una parte de polímero cristalizado del 40 por ciento en peso que tiene lugar a dos temperaturas máximas diferentes, 80°C y 99°C, y en la que todas las otras temperaturas máximas representan y corresponden a porcentajes en peso inferiores de partes de polímero cristalizado de la composición, la temperatura máxima dominante será 80°C (es decir, la más baja de 80°C y 99°C) y el porcentaje en peso de la parte de polímero cristalizado a la temperatura máxima dominante será del 40 por ciento en peso.

La expresión “densidad de la composición” según se usa aquí quiere decir la densidad de un polímero de un sólo componente o una mezcla de polímeros de al menos dos polímeros de etileno medida de acuerdo con ASTM D-792. La expresión “densidad de la composición” se refiere a una medida de la densidad en estado sólido de gránulos, película o una pieza moldeada según se distingue de una determinación de la densidad en masa fundida.

El término “polímero”, según se usa aquí, se refiere a un compuesto polimérico preparado mediante la polimerización de monómeros, ya sea del mismo o un tipo diferente. El término genérico “polímero” abarca así los términos “homopolímero”, “copolímero”, “terpolímero” así como también “interpolímero”.

El término “interpolímero”, según se usa aquí, se refiere a los polímeros preparados mediante la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. El término genérico “interpolímero” incluye así el término “copolímeros” (que se emplea usualmente para referirse a los polímeros preparados a partir de dos monómeros diferentes) así como también el término “terpolímeros” (que se emplea usualmente para referirse a los polímeros preparados a partir de tres tipos diferentes de monómeros).

La expresión “polímero de etileno lineal heterogéneamente ramificado” se usa aquí en el sentido convencional en referencia a un interpolímero de etileno lineal que tiene un índice de distribución de la ramificación de cadena corta comparativamente bajo. Esto es, el interpolímero tiene una distribución de la ramificación de cadena corta relativamente amplia. Los polímeros de etileno lineales heterogéneamente ramificados tienen un SCBDI (índice de distribución de la ramificación de cadena corta) inferior a 50 por ciento y más típicamente inferior a 30 por ciento.

La expresión “polímero de etileno lineal homogéneamente ramificado” se usa aquí en el sentido convencional para referirse a un interpolímero de etileno lineal en el que el comonomero se distribuye al azar dentro de una molécula de polímero dada y en el que sustancialmente todas las moléculas de polímero tienen la misma relación molar de etileno a comonomero. El término se refiere a un interpolímero de etileno que se caracteriza por un índice de distribución de la ramificación de cadena corta (SCBDI) o índice de ramificación de la distribución de la composición (CDBI) relativamente elevado. Esto es, el interpolímero tiene un SCBDI superior a o igual a 50 por ciento, preferiblemente superior a o igual a 70 por ciento, y más preferiblemente superior a o igual a 90 por ciento. A grados superiores de uniformidad de la composición, los polímeros de etileno homogéneamente ramificados se pueden caracterizar además por carecer esencialmente de una parte de polímero de cristalinidad elevada y de densidad elevada medible según se determina usando una técnica de fraccionamiento por elución con aumento de la temperatura (abreviado aquí como “TREF”).

El SCBDI se define como el porcentaje en peso de las moléculas de polímero que tienen un contenido en comonomero dentro del 50 por ciento de la mediana del contenido en comonomero molar total y representa una comparación de la distribución del monómero en el interpolímero con la distribución del monómero esperada para una distribución tipo Bernoulli. El SCBDI de un interpolímero se puede calcular fácilmente a partir del TREF según se describe, por ejemplo, por Wild y colaboradores, *Journal of Polymer Science, Poly. Phys. Ed.*, Volumen 20, página 441 (1982), ó en las Patentes de EE.UU. 4.798.081; 5.008.204; ó por L.D. Cady, “The Role of Comonomer Type and Distribution in LLDPE Product Performance”, SPE Regional Technical Conference, Quaker Square Hilton, Akron, Ohio, 1-2 de Octubre, páginas 107-119 (1985), las descripciones de todas las cuales se incorporan aquí como referencia. Sin embargo, la técnica de TREF preferida no incluye las cantidades de purga en los cálculos del SCBDI. Más preferiblemente, la distribución de monómero del interpolímero y el SCBDI se determinan usando el análisis por RMN (resonancia magnética nuclear) ^{13}C de acuerdo con las técnicas descritas en la Patente de EE.UU. Número 5.292.845; la Patente de EE.UU. Número 4.798.081; la Patente de EE.UU. Número 5.089.321 y por J. C. Randall en *Rev. Macromol. Chem. Phys.*, C29, páginas 201-317, las descripciones de ambas de las cuales se incorporan aquí como referencia.

En el análisis por fraccionamiento por elución con aumento de la temperatura analítico (según se describe en la Patente de EE.UU. Número 5.008.204 y abreviado aquí como “ATREF”), la película o la

composición a analizar se disuelve en un disolvente caliente adecuado (por ejemplo, triclorobenceno) y se permite cristalizar en una columna que contiene un soporte inerte mediante la reducción lenta de la temperatura. A continuación se genera una curva de cromatograma ATREF mediante la elución de la muestra de polímero cristalizado de la columna mediante el aumento lento de la temperatura del disolvente eluyente (triclorobenceno). La curva ATREF se denomina también frecuentemente la distribución de la ramificación de cadena corta (SCBD), ya que indica como se distribuye uniformemente el comonomero (por ejemplo, octeno) a lo largo de la muestra porque a medida que disminuye la temperatura de elución, aumenta el contenido en comonomero.

La distribución de la ramificación de cadena corta y otra información de la composición se pueden determinar también usando la técnica del fraccionamiento para el análisis de la cristalización tal como el paquete para la separación por fraccionamiento CRYSTAF disponible comercialmente de PolymerChar, Valencia, España. Los especialistas apreciarán que la técnica de separación por fraccionamiento CRYSTAF es más conveniente que las técnicas TREF. La unidad de separación por fraccionamiento CRYSTAF consiste en cinco (5) recipientes de acero inoxidable, cada uno con un volumen de 60 mililitros, instalados en un horno de un cromatógrafo de gas HP5800 II. Se usa un infradector óptico-electrónico para medir la concentración de polímero de la disolución que permanece en cada etapa de toma de muestra durante el procedimiento de cristalización. Se usa 1,2,4-tricloro-benceno de calidad reactivo como el disolvente. Se programa un dispensador Hamilton para llenar los recipientes con disolvente y tomar muestras del reactor-reactores para determinar la concentración de polímero.

La separación por fraccionamiento comienza con la adición de 21 miligramos de composición de polímero a 30 mililitros de 1,2,4-triclorobenceno (0,07 % peso-/peso). La etapa de disolución se realiza a 140°C durante 45 minutos. Después de la disolución, la temperatura de la disolución se disminuye a 100°C a un ritmo de 40°C/minuto y se permite que repose a 100°C durante 30 minutos para equilibrarse. El detector se ajusta a lectura cero con el 1,2,4-triclorobenceno puro y la cristalización se inicia mediante el establecimiento de un ritmo de enfriamiento de 0,3°C/minuto hasta 30°C. Para las composiciones que tienen densidades inferiores a 0,89 g/cm³, se requiere típicamente el enfriamiento criogénico con CO₂ a 20°C para cuantificar el intervalo completo de partes de polímero cristizable.

A intervalos regulares durante la cristalización, se transporta automáticamente 1,3 mililitros de la disolución filtrada por el dispensador al detector. La lectura del detector es el promedio durante 10 segundos y 0,8 mililitros de disolución se devuelven al recipiente. La tubería de transporte entre el recipiente y el detector se purga con 2 mililitros de 1,2,4-triclorobenceno puro que se elimina para su desecho. La secuencia de muestreo se repite hasta que se obtienen 32 puntos de datos del detector para cada recipiente a lo largo de todo el intervalo de temperatura de cristalización. Al final de la secuencia o programa de toma de muestras, se realizan medidas adicionales con el fin de medir la fracción soluble de la composición de polímero.

Una vez que se completa el análisis, la temperatura de cada uno de los recipientes se aumenta a 140°C con el fin de volver a disolver cualquier polímero que permanece en el filtro. Los recipientes se vacían y se limpian con 35 mililitros de 1,2,4-triclorobenceno puro a 140°C. La primera derivada de la curva de concentración frente a la temperatura obtenida se toma como la distribución de la ramificación de cadena corta de la composición de polímero. La integración específica de las áreas bajo las temperaturas máximas puede cuantificar la cantidad de partes de polímero cristizable asociada con las temperaturas máximas específicas. La temperatura máxima que es una temperatura en la que una cantidad significativa de polímero cristaliza en la medida de un "máximo" se ilustra por la derivada de la curva de concentración frente a la temperatura.

Los especialistas apreciarán que el nivel de precisión para la separación por fraccionamiento CRYSTAF es típicamente muy elevado. Esto es, la determinación del porcentaje en peso a la temperatura máxima dominante por encima de 75°C es reproducible dentro de ± 2 puntos en porcentaje o \pm inferior a 5 % bajo los métodos y procedimientos estándar recomendados por PolymerChar. Los detalles adicionales con respecto a la técnica del fraccionamiento para el análisis de la cristalización se proporcionan por Benjamin Monrabal en "Crystallization Analysis Fraction: A New Technique for the Analysis of Branching Distribution in Polyolefins", *Journal of Applied Polymer Science*, Volumen 52, páginas 491-499 (1994), la descripción de la cual se incorpora aquí como referencia.

Basado en el peso total de partes de polímero cristizable, la nueva composición se caracteriza generalmente por tener un porcentaje en peso a la temperatura máxima dominante por encima de 75°C, según se determina usando la técnica del fraccionamiento para el análisis de la cristalización en el intervalo de 20 a 100°C, igual a o superior al producto matemático de $1,7946 \times 10^{-28}$

ES 2 178 232 T3

x $10^{(31,839 \times \text{densidad de la composición})}$ con la densidad de la composición expresada en gramos/centímetro cúbico, preferiblemente igual a o superior al producto matemático de $1,7946 \times 10^{-28} \times 10^{(31,839 \times \text{densidad de la composición})}$ con la densidad de la composición expresada en gramos/centímetro cúbico e inferior a o igual a 90, y más preferiblemente igual a o superior al producto matemático de $1,7946 \times 10^{-28} \times 10^{(31,839 \times \text{densidad de la composición})}$ con la densidad de la composición expresada en gramos/centímetro cúbico e inferior a o igual a 80.

También, según se indica en la Figura 1, la composición de la invención se puede caracterizar generalmente por tener un porcentaje en peso de parte de polímero cristalizado a la temperatura máxima dominante por encima de 75°C , según se determina usando una técnica de fraccionamiento para el análisis de la cristalización en el intervalo de 20 a 100°C , esto es al menos 10 por ciento, preferiblemente al menos 30 por ciento y más preferiblemente al menos 40 por ciento más elevado que el porcentaje en peso de parte de polímero cristalizado a la temperatura máxima dominante por encima de 75°C de una composición de comparación que tiene esencialmente los mismos I_2 y densidad de la composición.

Mediante la frase “esencialmente los mismos” se quiere significar que los valores medidos para el I_2 de la composición de la invención y la composición de comparación (no de la invención) están dentro del 10 por ciento la una de la otra y los valores medidos para la densidad de la composición de la composición de la invención y la composición de comparación (no de la invención) están dentro del 0,3% la una de la otra. Puesto que la frase tiene por fin establecer un requisito importante, las composiciones que no están dentro de este requisito no se deben comparar para los propósitos de determinar las diferencias de fracciones cristalizadas relativas según se define en la presente invención.

La expresión “composición de comparación” se refiere a cualquier composición que no cumpla completamente los requisitos definidos para la composición de la invención (aunque puede tener esencialmente el mismo I_2 y densidad de la composición que la composición de la invención) que se compara con la composición de la invención para determinar las diferencias de fracciones cristalizadas relativas. Por ello, si una composición es una composición de la invención o una composición de comparación se puede deducir a partir de dichas determinaciones comparativas.

La densidad de la composición de la nueva composición es generalmente inferior a $0,945 \text{ g/cm}^3$, preferiblemente inferior a $0,935 \text{ g/cm}^3$ y más preferiblemente inferior a $0,93 \text{ g/cm}^3$, y está generalmente en el intervalo desde 0,90 a $0,945 \text{ g/cm}^3$, especialmente en el intervalo desde 0,91 a $0,935 \text{ g/cm}^3$ y lo más especialmente en el intervalo desde 0,915 a $0,93 \text{ g/cm}^3$ (según se mide de acuerdo con ASTM D-792).

El peso molecular de los polímeros de poliolefinas se indica convenientemente usando una medida del índice de fluidez de acuerdo con ASTM D-1238, Condición $190^\circ\text{C}/2,16 \text{ kg}$ (anteriormente conocido como “Condición E” y también conocido como I_2). El índice de fluidez es inversamente proporcional al peso molecular del polímero. Así, cuanto más elevado es el peso molecular, más bajo es el índice de fluidez, aunque la interrelación no es lineal. El índice de fluidez I_2 global de la nueva composición está en el intervalo desde 0,01 a 1000 g/10 minutos, preferiblemente superior a 0,1 g/10 minutos en el intervalo desde 0,1 a 50, especialmente desde 0,1 a 10, más especialmente desde 0,1 a 5 g/10 minutos, y lo más especialmente en el intervalo entre 0,2 y 1,75 g/10 minutos.

Otras medidas útiles en la caracterización del peso molecular de composiciones de interpolímero de etileno implican las determinaciones del índice de fluidez con pesos más elevados, tales como, por ejemplo común, ASTM D-1238, Condición $190^\circ\text{C}/10 \text{ kg}$ (anteriormente conocido como “Condición N” y también conocido como I_{10}). La relación de una determinación del índice de fluidez de peso más elevado a una determinación de peso más bajo se conoce como una relación de fluidez en masa fundida, y para el I_{10} medido y los valores del índice de fluidez I_2 la relación de fluidez en masa fundida se designa convenientemente como I_{10}/I_2 . La nueva composición tiene una relación de fluidez en masa fundida I_{10}/I_2 desde 8 a 30. En las realizaciones específicamente preferidas, la relación de fluidez en masa fundida I_{10}/I_2 es desde 8 a 10,4 y especialmente desde 8,2 a 10,3 y más especialmente desde 8,2 a 8,6.

Las distribuciones de peso molecular de los polímeros de etileno se determinan mediante cromatografía de permeabilización a través de gel (GPC) sobre una unidad cromatográfica a temperatura elevada Waters 150C equipada con un refractómetro diferencial y tres columnas de porosidad mixta. Las columnas son suministradas por Polymer Laboratories y son comúnmente de relleno con tamaños de poro de 10^3 , 10^4 , 10^5 y 10^6 \AA . El disolvente es 1,2,4-tricloro-benceno, a partir del cual se preparan disoluciones 0,3 por ciento en peso de las muestras para su inyección. El caudal es aproximadamente de 1,0 mililitros/minuto, la temperatura de operación de la unidad es de aproximadamente 140°C y el tamaño de la inyección es

de 100 microlitros.

La determinación del peso molecular con respecto a la estructura básica del polímero se deduce mediante el uso de unos patrones de poliestireno con distribución de peso molecular estrecha (de Polymer Laboratories) en conjunción con sus volúmenes de elución. Los pesos moleculares de polietileno equivalentes se determinan mediante el uso de los coeficientes de Mark-Houwink apropiados para el polietileno y el poliestireno (según se describe por Williams y Ward en *Journal of Polymer Science*, Polymer Letters, Volumen 6, página 621, 1968) para obtener la siguiente ecuación:

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

En esta ecuación, $a = 0,4316$ y $b = 1,0$. El peso molecular medio ponderado, M_w , se calcula de la manera usual de acuerdo con la siguiente fórmula: $M_j = (\sum w_i (M_i^j))^j$; en la que w_i es la fracción en peso de las moléculas con peso molecular M_i que eluyen desde la columna GPC en la fracción i y $j = 1$ cuando se calcula M_w y $j = -1$ cuando se calcula M_n . La nueva composición tiene una M_w/M_n superior a o igual a 4, preferiblemente superior a o igual a 4,5, y más preferiblemente superior a o igual a 4,75, y especialmente en el intervalo desde 4 a 8 y lo más especialmente en el intervalo desde 4 a 7. Sin embargo, cuando se optimiza la I_{10}/I_2 , preferiblemente la M_w/M_n está en el intervalo de 4 a 4,5.

La reología en placa paralela se puede usar convenientemente para predecir la facilidad de la capacidad de tratamiento por extrusión mediante la indicación de sí una composición de interpolímero de etileno en particular se diluye por cizallamiento o no. En comparaciones con composiciones conocidas que tienen pesos moleculares y distribuciones de peso molecular similares, la Figura 12 indica que la nueva composición tiene una reología en placa paralela altamente favorable. La fabricación de la película soplada real confirma la reología favorable de la nueva composición y también indica que la nueva composición tiene una resistencia relativamente elevada al comienzo de la fractura en masa fundida y excelente resistencia en masa fundida. La excelente resistencia en masa fundida de la nueva composición da lugar a una excelente estabilidad a la formación de burbujas durante, por ejemplo, las investigaciones para la fabricación de la película soplada.

Las determinaciones de la resistencia en masa fundida se realizan a 190°C usando un Goettfert Rheotens y un reómetro capilar Instron. El reómetro capilar está alineado y situado por encima de la unidad Rheotens y suministra, a una velocidad de émbolo constante de $25,4 \text{ mm/min}$, un filamento de polímero fundido a la unidad Rheotens. El Instron está equipado con una boquilla capilar estándar de $2,1 \text{ mm}$ de diámetro y 42 mm de longitud ($L/D 20:1$) y suministra el filamento a las ruedas dentadas de recogida de la unidad Rheotens que rotan a 10 mm/s . La distancia entre la salida de la boquilla capilar del Instron y el punto de estrechamiento sobre las ruedas de recogida del Rheotens era de 100 mm . El experimento para determinar la resistencia en masa fundida comienza mediante la aceleración de las ruedas de recogida sobre la unidad Rheotens a $2,4 \text{ mm/s}^2$, la unidad Rheotens es capaz de intensidades de aceleración desde $0,12$ a 120 mm/s^2 . A medida que la velocidad de las ruedas de recogida del Rheotens aumenta con el tiempo, se registra la fuerza de estiramiento en centiNewtons (cN) usando el Transductor de Desplazamiento Variable Lineal (LVDT) sobre la unidad Rheotens. El sistema de adquisición de datos computerizado de la unidad Rheotens registra la fuerza de estiramiento como una función de la velocidad de la rueda de recogida. El valor real de la resistencia en masa fundida se toma a partir del período de estabilización de la fuerza de estiramiento registrada.

La nueva composición se puede formar mediante cualquier método conveniente, incluyendo la mezcla en seco de los componentes polímeros seleccionados juntos y posteriormente la mezcla en masa fundida de los polímeros componentes en un mezclador o mediante la mezcla de los componentes polímeros juntos directamente en un mezclador (por ejemplo, un mezclador Banbury, un mezclador Haake, un mezclador interno Brabender, o un extrusor de husillo único o doble que incluye un extrusor de mezclado y un extrusor tipo revolver empleado directamente aguas abajo de un procedimiento de polimerización).

Preferiblemente, la nueva composición se fabrica in-situ usando cualquier método y procedimiento de polimerización conocido en la técnica (incluyendo los procedimientos de polimerización en disolución, en suspensión o en fase gas a presiones elevadas o bajas) a condición de que las operaciones, las configuraciones del reactor, los sistemas catalíticos y los semejantes se seleccionen, empleen y realicen para proporcionar verdaderamente la nueva composición con su combinación definida de características. Un método preferido de fabricación de la nueva composición implica la utilización de un sistema de polimerización de reactor múltiple con los diversos reactores operados en una configuración en serie o en paralelo o una combinación de ambos cuando se emplean más de dos reactores. Más preferiblemente, la nueva composición se fabrica usando un sistema de dos reactores en el que los dos reactores se operan en una configuración en serie. En un sistema de polimerización de reactor múltiple (y especialmente en

un sistema de dos reactores) con reactores configurados en serie, la fracción del polímero es generalmente desde 5 a 60 por ciento en peso, preferiblemente desde 10 a 40 por ciento en peso y más preferiblemente desde 15 a 35 por ciento en peso en el primer reactor. En las realizaciones particularmente preferidas de la invención, la fracción del polímero en el primer reactor será inferior a 36 por ciento en peso, espe-
 5 cialmente inferior a 31 por ciento en peso y lo más especialmente inferior a o igual a 27 por ciento en peso. El primer reactor es una configuración de reactor múltiple (por ejemplo reactores dispuestos en serie) que típicamente será ese reactor situado lo más lejos de la salida del producto para las operaciones de acabado. Se prefiere en la presente invención la configuración en serie de al menos dos reactores de polimerización.

10 También, en una realización preferida de la invención, se emplea un sistema de polimerización que consiste en al menos un reactor de circuito cerrado de flujo de recirculación y especialmente un sistema de polimerización que consiste en al menos dos reactores de circuito cerrado de recirculación no operado adiabáticamente para fabricar la nueva composición. Dichos sistemas de polimerización preferidos son
 15 según se describen por Kao y colaboradores en la Solicitud de Patente en tramitación número 08/831172, presentada el 1 de Abril de 1997, la descripción de la cual se incorpora aquí como referencia.

La polimerización no adiabática se consigue preferiblemente a un régimen de separación térmica volumétrica igual a o superior a $7,4 \text{ kw/m}^3 \cdot ^\circ\text{K}$, más preferiblemente, igual a o superior a $11,1 \text{ kw/m}^3 \cdot ^\circ\text{K}$,
 20 más especialmente igual a o superior a $22,2 \text{ kw/m}^3 \cdot ^\circ\text{K}$ y lo más especialmente igual a o superior a $37 \text{ kw/m}^3 \cdot ^\circ\text{K}$.

La expresión "régimen de separación térmica volumétrica" según se usa aquí es el coeficiente de transferencia térmica del procedimiento, U, en $\text{kw/metro cuadrado} \cdot ^\circ\text{K}$, multiplicado por el área de cambio de calor, A, en metros cuadrados, del aparato de cambio de calor dividido por el volumen total del sistema de reactores, en metros cúbicos. Una persona medianamente especializada reconocerá que debe haber consistencia con respecto a si se usan los parámetros interiores o exteriores del procedimiento en cuanto a los cálculos y determinaciones de U y del área de la superficie. Los cálculos contenidos aquí se basan en las áreas de las superficies externas y los diámetros externos de los tubos de cambio de calor, serpentines, etc. ya fluya la mezcla del reactor a través de dichos tubos, serpentines, etc. o no.
 30

Para efectuar la polimerización no adiabática, se puede usar cualquier aparato de cambio de calor adecuado, en cualquier configuración, incluyendo, por ejemplo, un serpentín de refrigeración colocado en un reactor o reactores de polimerización, un cambiador de calor de tipo casco y tubo colocado en un reactor o reactores de polimerización en el que la corriente(s) de flujo del reactor (también denominada en la técnica "mezcla de reacción") pasa a través de los tubos, o un reactor de circuito cerrado de flujo de recirculación entero que se diseña como un aparato de cambio de calor al proporcionar enfriamiento vía una camisa o doble tubería. En un diseño adecuado, se puede usar una forma de un cambiador de calor de tipo casco y tubo en el que la carcasa del cambiador tiene una entrada y una salida para la corriente de flujo del reactor y una entrada y salida para el medio de transferencia térmica (por ejemplo agua, agua/glicol, vapor de agua, material o medios SYLTHERMOTM suministrado por The Dow Chemical Company bajo la designación DOWTHERM[®]). En otro diseño, la corriente de flujo del reactor fluye a través de una pluralidad de tubos de transferencia de calor dentro de la carcasa del cambiador de calor mientras que el medio de transferencia térmica fluye sobre las superficies exteriores de los tubos que transfieren el calor de reacción o de polimerización a partir de la corriente de flujo del reactor. Alternativamente, la corriente de reacción fluye a través de la carcasa y el medio de transferencia térmica fluye a través de los tubos. Los aparatos de cambio de calor adecuados para su uso en la fabricación de la nueva composición son artículos disponibles comercialmente (tales como, por ejemplo, un mezclador estático/cambiador de calor suministrado por Koch) que tiene un recorrido tortuoso enteramente definido por las paredes tubulares de los tubos y/o que tiene elementos interiores estáticos sólidos que forman una banda interior a través de la cual fluye la mezcla de reacción.
 40
 45
 50

Se contempla generalmente que cualquier sistema catalítico conocido útil para la polimerización de olefinas se puede usar para fabricar la nueva composición incluyendo los sistemas catalíticos tipo Ziegler-Natta convencionales, sistemas catalíticos de cromo, los denominados sistemas catalíticos de sitio único descritos, por ejemplo, los catalizadores de polimerización de olefinas de monociclopentadienil-metal de transición descritos por Canich en la Patente de EE.UU. 5.026.798 o por Canich en la Patente de EE.UU. 5.055.438, las descripciones de las cuales se incorporan aquí como referencia) y los sistemas catalíticos de geometría constreñida (por ejemplo, según se describe por Stevens y colaboradores en la Patente de EE.UU. 5.064.802, la descripción de la cual se incorpora aquí como referencia). Sin embargo, en las realizaciones preferidas, se usa un sistema catalítico tipo Ziegler-Natta convencional para fabricar la nueva composición. Para las realizaciones preferidas que utilizan un sistema de polimerización que consiste en
 55
 60

al menos dos reactores, se emplea preferiblemente un sistema catalítico tipo Ziegler-Natta convencional en cada uno de los al menos dos reactores.

Los catalizadores tipo Ziegler-Natta preferidos para su uso en la fabricación de la nueva composición son aquellos que son útiles a temperaturas de polimerización relativamente elevadas. Ejemplos de dichas composiciones son las obtenidas a partir de compuestos orgánicos de magnesio, haluros de alquilo o haluros de aluminio o cloruro de hidrógeno, y un compuesto de metal de transición. Ejemplos de dichos catalizadores se describen en las Patentes de EE.UU. N^{os} 4.314.912 (Lowery, Jr y colaboradores), 4.547.473 (Glass y colaboradores), y 4.612.300 (Coleman, III), las descripciones de las cuales se incorporan aquí como referencia.

Los compuestos orgánicos de magnesio particularmente adecuados incluyen, por ejemplo, dihidrocarbilo-magnesios solubles en hidrocarburos tales como los dialquil-magnesios y los diaril-magnesios. Ejemplos de dialquil-magnesios adecuados incluyen particularmente n-butyl-sec-butyl-magnesio, di-isopropil-magnesio, di-n-hexil-magnesio, iso-propil-n-butyl-magnesio, etil-n-hexil-magnesio, etil-n-butyl-magnesio, di-n-octil-magnesio, y otros en los cuales el alquilo tiene desde 1 a 20 átomos de carbono. Los ejemplos de diaril-magnesios adecuados incluyen el difenil-magnesio, dibencil-magnesio, y ditolil-magnesio. Los compuestos orgánicos de magnesio adecuados incluyen alcóxidos y aril-óxidos de alquil y aril-magnesio y haluros de aril y alquil-magnesio siendo los compuestos orgánicos de magnesio libres de halógeno los más deseables.

Entre las fuentes de haluros que se pueden emplear aquí están los haluros no metálicos activos, los haluros metálicos, y el cloruro de hidrógeno.

Se puede usar cualquier método y procedimiento conocidos en la técnica para preparar un catalizador tipo Ziegler-Natta adecuado para su uso en la presente invención. Un método y procedimiento adecuado se describe en la Patente de EE.UU. Número 4.612.300, la descripción de la cual se incorpora aquí como referencia (Ejemplo P). El método y procedimiento descrito implica añadir secuencialmente a un volumen de hidrocarburo IsoparTM E, una suspensión de cloruro de magnesio anhidro en hidrocarburo IsoparTM, una disolución de EtAlCl₂ en n-hexano, y una disolución de Ti(O-iPr)₄ en hidrocarburo IsoparTM, para producir una suspensión que contiene una concentración de magnesio de 0,166 M y una relación de Mg/Al/Ti de 20,0:12,5:3,0. Una parte alícuota de esta suspensión y una disolución diluida de Et₃Al (TEA) se bombean independientemente en dos corrientes separadas y se combinan inmediatamente antes de su introducción en el sistema de reactor de polimerización para dar un catalizador activo con una relación molar final de TEA:Ti de 6,2:1.

Los comonomeros insaturados adecuados útiles para su polimerización con etileno incluyen, por ejemplo, monómeros etilénicamente insaturados, dienos conjugados o no conjugados, polienos, etc. Ejemplos de dichos monómeros incluyen α -olefinas C₃-C₂₀ tales como propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, y los semejantes. Los comonomeros preferidos incluyen propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno, y el 1-octeno se prefiere especialmente. Otros monómeros adecuados incluyen estireno, estirenos sustituidos con halógeno o con alquilo, tetrafluoroetileno, vinilbenzociclobutano, 1,4-hexadieno, 1,7-octadieno y cicloalquenos, por ejemplo, ciclopenteno, ciclohexeno y cicloocteno.

Aditivos, tales como los antioxidantes (por ejemplo compuestos fenólicos con impedimento estérico) tales como el IRGANOXTM 1010 ó el IRGANOXTM 1075 suministrados por Ciba Geigy, fosfitos (por ejemplo IRGAFOSTM 168 suministrado también por Ciba Geigy, aditivos de adherencia (por ejemplo PIB), SANDOSTAB PEPQTM (suministrado por Sandoz), pigmentos, colorantes, cargas, agentes antiestáticos, coadyuvantes de tratamiento y los semejantes se pueden incluir también en la nueva composición de artículos fabricados. Aunque generalmente no se requiere, las películas, revestimientos y artículos moldeados formados a partir de la nueva composición pueden contener también aditivos para mejorar las características anti-adherentes, de liberación del molde y el coeficiente de fricción incluyendo pero no limitado a, dióxido de silicio tratado y sin tratar, talco, carbonato de calcio, y arcilla, así como también amidas de ácidos grasos primarias, secundarias y sustituidas, agentes de liberación, revestimientos de silicona, etc. Todavía otros aditivos, tales como compuestos de amonio cuaternario solos o en combinación con copolímeros de etileno-ácido acrílico (EAA) u otros polímeros funcionales, se pueden añadir también para mejorar las características antiestáticas de las películas, revestimientos y artículos moldeados formados a partir de la nueva composición y permitir el uso de la composición en, por ejemplo, el embalaje de alta resistencia de artículos sensibles electrónicamente.

Los artículos fabricados de la invención (tales como, por ejemplo, pero no limitado a, películas, capa

para películas, fibras, artículos moldeados y revestimientos) pueden incluir además materiales de reciclaje y de desecho y polímeros diluyentes, en la medida que se mantengan equilibradas las propiedades de capacidad de tratamiento, resistencia al impacto y resistencia al desgarramiento. Ejemplos de materiales diluyentes incluyen, por ejemplo, elastómeros, cauchos y polietilenos modificados con anhídrido (por ejemplo, LLDPE y HDPE injertado con polibuteno y anhídrido maleico) así como también con polietilenos de alta presión tales como, por ejemplo, polietileno de baja densidad (LDPE), interpolímeros de etileno/ácido acrílico (EAA), interpolímeros de etileno/acetato de vinilo (EVA) e interpolímeros de etileno/metacrilato de metilo (EMA), y combinaciones de los mismos.

Los artículos fabricados de la invención pueden encontrar utilidad en una diversidad de aplicaciones. Las aplicaciones adecuadas se piensa que incluyen, por ejemplo, pero no se limitan a, películas monocapa para envase y embalaje; estructuras multicapas para envase y embalaje que constan de otros materiales tales como, por ejemplo, polipropileno orientado biaxialmente o polímero de etileno orientado biaxialmente para película retráctil y aplicaciones retráctiles barrera; envases y embalajes formados vía maquinaria de conformar/llenar/sellar; estructuras de envase y embalaje de cierre hermético pelables; envases para alimentos cocinados; envases llenados por compresión; película para envase y embalaje de envoltura estirada de cierre hermético tal como, por ejemplo, envase y embalaje de productos frescos y envase y embalaje para venta al mercado de carne roja fresca; revestimientos y bolsas tales como, por ejemplo, revestimiento protector para cereales, bolsas para comestibles/artículos comerciales, y especialmente sacos de gran contenido para el transporte y revestimientos (bolsas) de recipientes para basuras de elevadas características en los que son ahora posible niveles más elevados de reducción del espesor debido a las propiedades de tenacidad mejorada exhibida por el artículo fabricado de la invención.

El artículo fabricado de la invención se puede preparar mediante cualquier método conocido en la técnica. Los métodos adecuados incluyen, por ejemplo, técnicas de estratificación y coextrusión o combinaciones de las mismas, película soplada, película colada, revestimiento por extrusión, moldeo por inyección, moldeo por soplado, termoconformado, extrusión de perfiles, pultrusión, moldeo por compresión, moldeo rotacional, u operaciones de moldeo por soplado o inyección o combinaciones de las mismas y las semejantes.

El artículo fabricado de la invención puede ser de cualquier espesor requerido o deseado para su aplicación de uso final. En particular, la nueva película de la invención puede ser de cualquier espesor de película adecuado, sin embargo, los especialistas apreciarán que puede ser posible una reducción significativa del espesor debido a las propiedades de tenacidad mejorada exhibida por la nueva película.

Ejemplos

Los ejemplos siguientes se proporcionan para el propósito de explicación más bien que el de limitación.

En una evaluación para investigar la resistencia al desgarramiento de diversas composiciones de interpolímeros de etileno, se obtuvieron diversas composiciones. Para esta investigación, las composiciones 1 y 2 de la invención se fabricaron usando un sistema de polimerización no adiabática que consiste en dos reactores de circuito cerrado de recirculación configurados en serie. Las condiciones de procedimiento empleadas en la fabricación de los dos ejemplos de la invención se proporcionan en la Tabla 1.

También para la investigación, la composición comparativa 3 se fabricó de acuerdo con los métodos y procedimientos descritos en la Patente de EE.UU. Número 5.370.940 usando un sistema de polimerización adiabática que consiste en dos reactores esféricos configurados en serie. Las condiciones de procedimiento empleadas en la fabricación de la composición comparativa 3 se proporcionan en la Tabla 2.

La composición comparativa 4 se fabricó usando el mismo sistema de polimerización y condiciones de procedimiento similares a las empleadas en la fabricación de las composiciones comparativas 1 y 2, excepto que se utilizó un sistema catalítico de geometría constreñida en un reactor Rx1 de circuito cerrado de flujo en vez de un sistema catalítico de coordinación de titanio tipo Ziegler-Natta heterogéneo.

ES 2 178 232 T3

TABLA 1

Ejemplo 1 de la Invención			Ejemplo 2 de la Invención	
	Rx1 de circuito cerrado de flujo	Rx2 de circuito cerrado de flujo	Rx1 de circuito cerrado de flujo	Rx2 de circuito cerrado de flujo
5				
10	Temperatura del procedimiento, °C	161	190	161
15	Presión del procedimiento, kPa manométricos	3620	3620	3620
20	Concentración del polímero, % en peso	10,6	19,5	10,6
25	Conversión de C ₂ , % (global)	73,6	89,3 (92,4)	73,5
30	Relación disolvente/-alimentación de C ₂	6,82	2,80	6,80
35	Flujo de C ₂ (kg/h)	40	64	40
40	Flujo de C ₈ de nuevo aporte (kg/h)	0	8,6	7,8
45	Flujo de hidrógeno puro, sccm (cm ³ estándar)	1021	3255	950
50	Temperatura de la alimentación °C	40	15	40
55	Relación de reciclo	17,7	7,6	17,7
60	Fracción del polímero, % en peso	30,4	69,6	30,4
	Tiempo de residencia, min	20,6	9,9	20,6

ES 2 178 232 T3

TABLA 1 Continuación

Ejemplo 1 de la Invención			Ejemplo 2 de la Invención	
	Rx1 de circuito cerrado de flujo	Rx2 de circuito cerrado de flujo	Rx1 de circuito cerrado de flujo	Rx2 de circuito cerrado de flujo
Tipo de catalizador	Sistema catalítico de coordinación de titanio tipo Ziegler-Natta heterogéneo	Sistema catalítico de coordinación de titanio tipo Ziegler-Natta heterogéneo	Sistema catalítico de coordinación de titanio tipo Ziegler-Natta heterogéneo	Sistema catalítico de coordinación de titanio tipo Ziegler-Natta heterogéneo
Eficacia del catalizador, Tm de producto/kg de titanio	1300	490	1400	560
Intensidad de separación térmica volumétrica (kW/m ³ .°K)	~ 18,5	11,5	~ 26	10,8
Régimen de producción, (kg/h) (Global)	33	76 (240)	33	75 (239)

TABLA 2

Ejemplo comparativo 3		
	Rx1 esférico	Rx2 esférico
Temperatura del procedimiento, °C	159	197
Concentración del polímero, % en peso	6,7	12,2
Conversión de C ₂ , % (global)	80	90,5 (92,9)
Relación disolvente/-alimentación de C ₂	13	5,36
Flujo de disolvente (kg/h)	57,057	52,716

ES 2 178 232 T3

TABLA 2 Continuación

Ejemplo comparativo 3		
	Rx1 esférico	Rx2 esférico
5	Flujo de C ₂ (kg/h)	4389 9854
10	Flujo de C ₈ de nuevo aporte (kg/h)	1100
15	Flujo de hidrógeno puro, sccm (cm ³ estándar)	0 ~ 700.000
20	Relación de reciclo	No disponible No disponible
25	Temperatura de la alimentación, °C	76 22
30	Fracción del polímero, % en peso	27,4 72,6
35	Tiempo de residencia, min	No disponible No disponible
40	Tipo de catalizador	Sistema catalítico de coordinación de titanio tipo Ziegler-Natta heterogéneo Sistema catalítico de coordinación de titanio tipo Ziegler-Natta heterogéneo
45	Eficacia del catalizador, Tm de producto/kg de titanio (global)	180
50	Intensidad de separación térmica volumétrica (kW/m ³ .°K)	No disponible No disponible
55		
60	Régimen de producción, (kg/h) (Global)	4136 10956 (15092)

ES 2 178 232 T3

Con respecto al sistema de polimerización usado para fabricar las composiciones 1 y 2 de la invención, el sistema de dos reactores usado para fabricar la composición comparativa 3 requiere temperaturas de la alimentación significativamente más elevadas para evitar niveles objetables de geles en el producto acabado. El control independiente de la concentración de polímero y de la temperatura del procedimiento que es característico de los reactores de circuito cerrado de flujo de recirculación no adiabático prueba ser de un tremendo beneficio económico con respecto a los requerimientos para una calidad de gel buena, particularmente a índices de fluidez del producto más bajos.

La película soplada de 0,025 milímetros nominales se fabricó a partir de las composiciones 1 y 2 de la invención y de las composiciones comparativas 3 y 4 sobre una unidad de fabricación de película soplada Egan equipada con un extrusor de relación L/D de 32:1 y 5,1 cm de diámetro y una boquilla anular de 7,6 cm. Las condiciones de extrusión de la película soplada para cada película se proporciona en la Tabla 3.

TABLA 3

Ejemplo	Ejemplo 1 de la invención	Ejemplo 2 de la invención	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4
Separación de la boquilla, mm	0,89	0,89	0,89	0,89
Temperatura de fusión, °C	232	229	230	228
Presión de la boquilla	4000	4400	4200	3750
Producción (kg/h)	14	13	14	8,5*
Altura de la línea de cristalización (cm)	17,8	17,8	17,8	25,4**
Husillo, rpm	41	41	41	25
Amperaje del extrusor	43	44	43	39
Relación de soplado	2,7	2,7	2,7	2,7

En la fabricación real de la película soplada de las composiciones 1 y 2 de la invención y de la composición comparativa 3 exhibían buena capacidad de tratamiento y excelente estabilidad en masa fundida como se indica por los rendimientos de producción relativamente elevados y alturas de la línea de cristalización relativamente bajas (es decir, buena estabilidad a la formación de burbujas), respectivamente. Inversamente, la composición comparativa 4 exhibió un rendimiento de producción relativamente bajo y una altura de la línea de cristalización relativamente elevada.

La tabla 4 lista algunas propiedades físicas y propiedades de comportamiento de la película para las composiciones 1 y 2 de la invención y las composiciones comparativas 3 y 4.

La Tabla 4 indica que las composiciones 1 y 2 de la invención tienen excelente resistencia al desgarramiento, buenas propiedades de manejo (es decir, adherencia de la película baja) y distribuciones de peso molecular regularmente anchas. La resistencia al desgarramiento de las composiciones 1 y 2 de la invención era un 33-46 por ciento y un 34-37 por ciento, respectivamente, más elevada que la resistencia al desgarramiento de la composición comparativa 4.

TABLA 4

Ejemplo	Ejemplo 1 de la invención	Ejemplo 2 de la invención	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4
Densidad de la composición, g/cm ³	0,9271	0,9271	0,9262	0,9263
I ₂ g/10 minutos	0,44	0,42	0,55	0,54
I ₁₀ g/10 minutos	4,51	3,96	5,01	3,77
I ₁₀ /I ₂	10,45	9,47	9,03	6,98
M _w /M _n mediante GPC	4,74	5,37	5,53	2,72
Peso molecular medio ponderado	170700	173000	169300	142000

TABLA 4 Continuación

Ejemplo	Ejemplo 1 de la invención	Ejemplo 2 de la invención	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4
Peso molecular medio numérico	36000	32200	30600	52200
Resistencia en masa fundida Rheotens, fuerza en centiNewtons	8,3	9,45	7,75	7,3
Adherencia de la película, gramos	5,50	5,72	7,95	6,40
Elmendorf medio tipo B CD	526	486	573	429
Elmendorf normalizado, B CD	591	541	556	405
Elmendorf dispositivo estándar B CD	34	65	51	47
Elmendorf medio tipo B MD	490	430	477	339
Elmendorf normalizado B MD	476	494	459	369
Elmendorf dispositivo estándar B MD	78	55	35	34

La adherencia de la película se determinó de acuerdo con ASTM D3354.

La resistencia al desgarramiento Elmendorf se determinó de acuerdo con ASTM D1922 y la normalización era a un espesor de 25 mm.

En una investigación para determinar la uniformidad de la composición relativa de diversos interpolímeros de etileno, se obtuvieron y se analizaron composiciones adicionales usando la técnica de separación fraccionada CRYSTAF descrita anteriormente. Las composiciones adicionales para esta investigación incluían las composiciones comparativas 5 y 6 y las composiciones 7-10 de la invención.

La composición comparativa 5 era una resina de polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) suministrada por The Dow Chemical Company bajo la designación comercial de resina LLDPE DOWLEX 2045. La composición comparativa 6 era una resina de polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) experimental suministrada por The Dow Chemical Company.

Las composiciones 7-10 de la invención se fabricaron usando el mismo sistema de polimerización descrito anteriormente según se usa para fabricar las composiciones 1 y 2 de la invención. Las condiciones del procedimiento usadas para las composiciones 7-10 de la invención fueron esencialmente similares a las empleadas para las composiciones 1 y 2 de la invención excepto que el flujo de octeno de nuevo aporte eran más elevados para las composiciones 7-10 de la invención y los flujos de hidrógeno de nuevo aporte a cada reactor se ajustaron para proporcionar relaciones más elevadas de I_{10}/I_2 para las composiciones 7-10 de la invención. La composición 7 de la invención se fabricó usando una fracción del polímero de 30 por ciento en peso en el reactor Rx1 (es decir, el primer reactor). Las composiciones 8-10 de la invención se fabricaron usando una fracción del polímero de 25 por ciento en peso en el reactor Rx1.

Las curvas CRYSTAF (Figuras 2-11) se generaron para las diversas composiciones y sus respectivos porcentajes en peso de parte de polímero cristalizado a sus respectivas temperaturas máximas dominantes por encima de 75°C se dedujeron a partir de las curvas CRYSTAF. La Tabla 5 resume las propiedades físicas y los datos de cristalización para las diversas composiciones.

TABLA 5

Ejemplo	Densidad g/cm ³	I ₂ , g/10 min.	I ₁₀ , g/10 min.	I ₁₀ /I ₂	M _w /M _n	% en peso cristalizado a DPT (temperatura máxima dominante) por encima de 75°C
Ejemplo 1 de la invención	0,9271	0,44	4,61	10,45	4,74	58,7
Ejemplo 2 de la invención	0,9271	0,42	4,30	10,25	5,37	95,7

TABLA 5 Continuación

Ejemplo	Densidad g/cm ³	I ₂ , g/10 min.	I ₁₀ , g/10 min.	I ₁₀ /I ₂	M _w /M _n	% en peso cristalizado a DPT (temperatura máxima dominante) por encima de 75°C
Ejemplo comparativo 3	0,9262	0,55	5,01	9,03	5,53	53,0
Ejemplo comparativo 4	0,9263	0,54	3,77	6,98	2,72	40,8
Ejemplo comparativo 5	0,920	1,0	ND	ND	ND	26,6
Ejemplo comparativo 6	0,922	0,50	ND	ND	ND	29,6
Ejemplo 7 de la invención	0,917	0,58	6,84	11,9	6,42	28,2
Ejemplo 8 de la invención	0,917	0,64	6,85	10,7	5,5	31,2
Ejemplo 9 de la invención	0,917	0,48	5,0	10,5	5,69	31,8
Ejemplo 10 de la invención	0,917	ND	ND	NA	5,44	31,8

ND denota "no determinado".

NA denota "no aplicable".

La Figura 1, que es un gráfico del porcentaje en peso de la parte de polímero cristalizado a la temperatura máxima dominante por encima de 75°C como una función de la densidad de la composición para las composiciones de la invención y las composiciones comparativas, se generó usando los datos de la Tabla 5. Usando los datos de cristalización para las composiciones 1 y 2 de la invención y las composiciones comparativas 3 y 4, la Figura 24 se generó para ilustrar la interrelación entre la resistencia al desgarramiento y el porcentaje en peso de la parte de polímero cristalizado a la temperatura máxima dominante por encima de 75°C para las respectivas composiciones. La Figura 24 muestra con respecto al comportamiento de resistencia al desgarramiento que existe un óptimo evidente a aproximadamente 75 por ciento en peso para la parte de polímero cristalizado a la temperatura máxima dominante por encima de 75°C.

El ATREF se realizó para las composiciones 1 y 2 de la invención y las composiciones comparativas 3 y 4. Las Figuras 13-16 proporcionan diversas comparaciones entre las cuatro composiciones. En general, las diversas comparaciones ATREF complementan los datos CRYSTAF al indicar que a densidades de composición globales equivalentes las composiciones de la invención poseen más polímero que cristaliza a temperaturas más elevadas, y esta distinción llega a ser incluso más prominente a densidades de composición equivalentes más elevadas. Sin embargo, aunque su cantidad de partes de polímero que cristalizan a temperaturas más elevadas difieren sustancialmente, las composiciones de la invención y las composiciones comparativas tienen esencialmente el peso molecular equivalente según se indica mediante los resultados de M_v.

Los datos moleculares no depurados obtenidos mediante GPC para las composiciones 1 y 2 de la invención y las composiciones comparativas 3 y 4 se proporcionan en la Tabla 6. Las Figuras 17-23 son comparaciones mediante GPC entre las composiciones de la invención y las composiciones comparativas.

Tabla 6

Peso molecular	Ejemplo 1 de la invención			Ejemplo 2 de la invención			Ejemplo comparativo 3			Ejemplo comparativo 4		
	Fracción relativa	Porcentaje por encima del peso molecular	Porcentaje por debajo del peso molecular	Fracción relativa	Porcentaje por encima del peso molecular	Porcentaje por debajo del peso molecular	Fracción relativa	Porcentaje por encima del peso molecular	Porcentaje por debajo del peso molecular	Fracción relativa	Porcentaje por encima del peso molecular	Porcentaje por debajo del peso molecular
6649990							$0,00 \times 10^{-06}$	0,000%	100,000%			
6218706							$5,43 \times 10^{-09}$	0,004%	99,996%			
5819638							$1,29 \times 10^{-01}$	0,015%	99,985%			
5450006							$1,98 \times 10^{-04}$	0,031%	99,969%			
5107319							$2,14 \times 10^{-04}$	0,049%	99,951%			
4782289							$2,10 \times 10^{-04}$	0,066%	99,934%			
4493865							$2,39 \times 10^{-04}$	0,086%	99,914%			
4219189							$2,81 \times 10^{-04}$	0,109%	99,891%			
3963593							$3,57 \times 10^{-01}$	0,139%	99,861%			
3725529							$4,08 \times 10^{-04}$	0,172%	99,828%			
3503612	$0,0 \times 10^{-06}$	0,000%	100,000%				$4,73 \times 10^{-04}$	0,211%	99,789%			
3296583	$7,14 \times 10^{-05}$	0,006%	99,994%				$4,78 \times 10^{-04}$	0,251%	99,749%			
3103295	$1,78 \times 10^{-04}$	0,021%	99,979%				$4,96 \times 10^{-04}$	0,292%	99,708%			
2922685	$3,15 \times 10^{-01}$	0,047%	99,953%				$5,00 \times 10^{-01}$	0,323%	99,667%			
2753797	$4,15 \times 10^{-04}$	0,081%	99,919%				$5,67 \times 10^{-03}$	0,380%	99,620%			
2595769	$5,31 \times 10^{-04}$	0,125%	99,875%				$6,28 \times 10^{-04}$	0,432%	99,568%			
2447769	$6,63 \times 10^{-04}$	0,179%	99,821%				$6,97 \times 10^{-04}$	0,489%	99,511%			
2309128	$8,19 \times 10^{-04}$	0,247%	99,753%				$7,74 \times 10^{-04}$	0,553%	99,447%			
2179119	$9,70 \times 10^{-04}$	0,327%	99,673%				$8,65 \times 10^{-04}$	0,624%	99,376%			

Tabla 6 (Continuación)

Peso molecular	Ejemplo 1 de la invención			Ejemplo 2 de la invención			Ejemplo comparativo 3			Ejemplo comparativo 4		
	Fracción relativa	Porcentaje por encima del peso molecular	Porcentaje por debajo del peso molecular	Fracción relativa	Porcentaje por encima del peso molecular	Porcentaje por debajo del peso molecular	Fracción relativa	Porcentaje por encima del peso molecular	Porcentaje por debajo del peso molecular	Fracción relativa	Porcentaje por encima del peso molecular	Porcentaje por debajo del peso molecular
2057136	$1,09 \times 10^{-03}$	0,417%	99,583%	$1,16 \times 10^{-03}$	0,404%	99,596%	$9,43 \times 10^{-04}$	0,702%	99,298%	$0,0 \times 10^{-03}$	0,000%	100,000%
1942621	$1,18 \times 10^{-03}$	0,515%	99,485%	$1,35 \times 10^{-03}$	0,515%	99,485%	$9,64 \times 10^{-04}$	0,782%	99,218%	$4,91 \times 10^{-05}$	0,004%	99,996%
1835050	$1,29 \times 10^{-03}$	0,621%	99,379%	$1,48 \times 10^{-03}$	0,637%	99,363%	$9,92 \times 10^{-04}$	0,864%	99,136%	$1,50 \times 10^{-04}$	0,016%	99,984%
1733948	$1,43 \times 10^{-03}$	0,739%	99,261%	$1,58 \times 10^{-03}$	0,767%	99,233%	$1,05 \times 10^{-03}$	0,950%	99,050%	$2,65 \times 10^{-04}$	0,038%	99,962%
1638872	$1,61 \times 10^{-03}$	0,872%	99,128%	$1,69 \times 10^{-03}$	0,906%	99,094%	$1,16 \times 10^{-03}$	1,046%	98,954%	$3,53 \times 10^{-04}$	0,067%	99,933%
1549416	$1,78 \times 10^{-03}$	1,019%	98,981%	$1,82 \times 10^{-03}$	1,056%	98,944%	$1,25 \times 10^{-03}$	1,149%	98,851%	$3,87 \times 10^{-04}$	0,099%	99,901%
1465207	$1,93 \times 10^{-03}$	1,179%	98,821%	$1,95 \times 10^{-03}$	1,217%	98,783%	$1,34 \times 10^{-03}$	1,260%	98,740%	$4,46 \times 10^{-04}$	0,136%	99,864%
1385900	$2,07 \times 10^{-03}$	1,350%	98,650%	$2,12 \times 10^{-03}$	1,393%	98,607%	$1,44 \times 10^{-03}$	1,378%	98,622%	$5,35 \times 10^{-04}$	0,180%	99,820%
1311173	$2,26 \times 10^{-03}$	1,536%	98,464%	$2,28 \times 10^{-03}$	1,581%	98,419%	$1,59 \times 10^{-03}$	1,509%	98,491%	$6,71 \times 10^{-04}$	0,236%	99,764%
1240729	$2,49 \times 10^{-03}$	1,742%	98,258%	$2,48 \times 10^{-03}$	1,785%	98,215%	$1,75 \times 10^{-03}$	1,654%	98,346%	$7,85 \times 10^{-04}$	0,301%	99,698%
1174297	$2,70 \times 10^{-03}$	1,969%	98,035%	$2,64 \times 10^{-03}$	2,003%	97,997%	$1,94 \times 10^{-03}$	1,814%	98,186%	$8,69 \times 10^{-04}$	0,372%	99,628%
1111624	$2,87 \times 10^{-03}$	2,202%	97,798%	$2,90 \times 10^{-03}$	2,242%	97,758%	$2,08 \times 10^{-03}$	1,986%	98,014%	$9,53 \times 10^{-04}$	0,451%	99,549%
1052471	$3,00 \times 10^{-03}$	2,450%	97,550%	$3,17 \times 10^{-03}$	2,504%	97,496%	$2,25 \times 10^{-03}$	2,172%	97,828%	$1,08 \times 10^{-03}$	0,540%	99,460%

Tabla 5 (Continuación)

Peso molecular	Ejemplo 1 de la invención			Ejemplo 2 de la invención			Ejemplo comparativo 3			Ejemplo comparativo 4		
	Fracción relativa	Porcen- taje por encima del peso molecu- lar	Porcen- taje por debajo del peso molecu- lar	Fracción relativa	Porcen- taje por encima del peso molecu- lar	Porcen- taje por debajo del peso molecu- lar	Fracción relativa	Porcen- taje por encima del peso molecu- lar	Porcen- taje por debajo del peso molecu- lar	Fracción relativa	Porcen- taje por encima del peso molecu- lar	Porcen- taje por debajo del peso molecu- lar
996621	3,20 x 10 ⁻⁰³	2,714%	97,286%	3,50 x 10 ⁻⁰³	2,793%	97,207%	2,40 x 10 ⁻⁰³	2,370%	97,630%	1,24 x 10 ⁻⁰³	0,643%	99,357%
943874	3,45 x 10 ⁻⁰³	2,999%	97,001%	3,77 x 10 ⁻⁰³	3,103%	96,897%	2,62 x 10 ⁻⁰³	2,586%	97,414%	1,40 x 10 ⁻⁰³	0,758%	99,242%
894038	3,75 x 10 ⁻⁰³	3,308%	96,692%	3,98 x 10 ⁻⁰³	3,432%	96,568%	2,83 x 10 ⁻⁰³	2,819%	97,181%	1,55 x 10 ⁻⁰³	0,886%	99,114%
846937	4,04 x 10 ⁻⁰³	3,641%	96,359%	4,17 x 10 ⁻⁰³	3,776%	96,224%	3,06 x 10 ⁻⁰³	3,072%	96,928%	1,75 x 10 ⁻⁰³	1,030%	98,970%
802411	4,29 x 10 ⁻⁰³	3,995%	96,005%	4,37 x 10 ⁻⁰³	4,136%	95,864%	3,28 x 10 ⁻⁰³	3,342%	96,658%	1,98 x 10 ⁻⁰³	1,194%	98,806%
760305	4,54 x 10 ⁻⁰³	4,370%	95,630%	4,61 x 10 ⁻⁰³	4,516%	95,484%	3,52 x 10 ⁻⁰³	3,633%	96,367%	2,22 x 10 ⁻⁰³	1,377%	98,623%
720475	4,80 x 10 ⁻⁰³	4,766%	95,234%	4,84 x 10 ⁻⁰³	4,916%	95,084%	3,81 x 10 ⁻⁰³	3,947%	96,053%	2,49 x 10 ⁻⁰³	1,582%	98,418%
682791	5,11 x 10 ⁻⁰³	5,188%	94,812%	5,13 x 10 ⁻⁰³	5,339%	94,661%	4,15 x 10 ⁻⁰³	4,290%	95,710%	2,81 x 10 ⁻⁰³	1,815%	98,185%
647131	5,40 x 10 ⁻⁰³	5,634%	94,366%	5,44 x 10 ⁻⁰³	5,788%	94,212%	4,48 x 10 ⁻⁰³	4,660%	95,340%	3,23 x 10 ⁻⁰³	2,081%	97,919%
613373	5,71 x 10 ⁻⁰³	6,105%	93,895%	5,82 x 10 ⁻⁰³	6,269%	93,731%	4,81 x 10 ⁻⁰³	5,056%	94,944%	3,68 x 10 ⁻⁰³	2,385%	97,615%
581415	5,97 x 10 ⁻⁰³	6,598%	93,402%	6,14 x 10 ⁻⁰³	6,775%	93,225%	5,13 x 10 ⁻⁰³	5,479%	94,521%	4,12 x 10 ⁻⁰³	2,725%	97,275%
551152	6,24 x 10 ⁻⁰³	7,113%	92,887%	6,42 x 10 ⁻⁰³	7,305%	92,695%	5,42 x 10 ⁻⁰³	5,827%	94,073%	4,55 x 10 ⁻⁰³	3,101%	96,899%
522488	6,49 x 10 ⁻⁰³	7,649%	92,351%	6,65 x 10 ⁻⁰³	7,853%	92,147%	5,70 x 10 ⁻⁰³	6,397%	93,603%	4,98 x 10 ⁻⁰³	3,512%	96,488%
495336	6,78 x 10 ⁻⁰³	8,208%	91,792%	6,93 x 10 ⁻⁰³	8,425%	91,575%	5,93 x 10 ⁻⁰³	6,886%	93,114%	5,47 x 10 ⁻⁰³	3,964%	96,036%
469612	7,06 x 10 ⁻⁰³	8,791%	91,209%	7,19 x 10 ⁻⁰³	9,018%	90,982%	6,24 x 10 ⁻⁰³	7,401%	92,599%	5,99 x 10 ⁻⁰³	4,459%	95,541%
445238	7,34 x 10 ⁻⁰³	9,397%	90,603%	7,46 x 10 ⁻⁰³	9,634%	90,366%	6,60 x 10 ⁻⁰³	7,945%	92,055%	6,59 x 10 ⁻⁰³	5,002%	94,998%
422138	7,63 x 10 ⁻⁰³	10,026%	89,974%	7,74 x 10 ⁻⁰³	10,272%	89,728%	7,04 x 10 ⁻⁰³	8,526%	91,474%	7,21 x 10 ⁻⁰³	5,598%	94,402%
400243	7,94 x 10 ⁻⁰³	10,882%	89,318%	8,03 x 10 ⁻⁰³	10,935%	89,065%	7,44 x 10 ⁻⁰³	9,140%	90,860%	7,86 x 10 ⁻⁰³	6,247%	93,753%
379491	8,28 x 10 ⁻⁰³	11,365%	88,635%	8,33 x 10 ⁻⁰³	11,622%	88,378%	7,87 x 10 ⁻⁰³	9,789%	90,211%	8,52 x 10 ⁻⁰³	6,951%	93,049%

Tabla 6 (Continuación)

Peso molecular	Ejemplo 1 de la invención			Ejemplo 2 de la invención			Ejemplo comparativo 3			Ejemplo comparativo 4		
	Fracción relativa	Porcen- taje por encima del peso molecu- lar	Porcen- taje por debajo del peso molecu- lar	Fracción relativa	Porcen- taje por encima del peso molecu- lar	Porcen- taje por debajo del peso molecu- lar	Fracción relativa	Porcen- taje por encima del peso molecu- lar	Porcen- taje por debajo del peso molecu- lar	Fracción relativa	Porcen- taje por encima del peso molecu- lar	Porcen- taje por debajo del peso molecu- lar
359818	8,62 x 10 ⁻⁰³	12,077%	87,923%	6,65 x 10 ⁻⁰³	12,336%	87,664%	6,30 x 10 ⁻⁰³	10,474%	89,526%	9,27 x 10 ⁻⁰³	7,716%	92,284%
341168	8,98 x 10 ⁻⁰³	12,818%	87,182%	8,99 x 10 ⁻⁰³	13,078%	86,922%	8,82 x 10 ⁻⁰³	11,201%	88,799%	1,01 x 10 ⁻⁰²	8,550%	91,450%
323483	9,35 x 10 ⁻⁰³	13,590%	86,410%	9,38 x 10 ⁻⁰³	13,852%	86,148%	9,32 x 10 ⁻⁰³	11,970%	88,030%	1,11 x 10 ⁻⁰²	9,463%	90,537%
306715	9,71 x 10 ⁻⁰³	14,391%	85,609%	9,78 x 10 ⁻⁰³	14,659%	85,341%	9,83 x 10 ⁻⁰³	12,781%	87,219%	1,20 x 10 ⁻⁰²	10,452%	89,548%
290814	1,01 x 10 ⁻⁰²	15,223%	84,777%	1,02 x 10 ⁻⁰²	15,503%	84,497%	1,03 x 10 ⁻⁰²	13,630%	86,370%	1,29 x 10 ⁻⁰²	11,519%	88,481%
275736	1,05 x 10 ⁻⁰²	16,086%	83,914%	1,07 x 10 ⁻⁰²	16,386%	83,614%	1,08 x 10 ⁻⁰²	14,520%	85,480%	1,39 x 10 ⁻⁰²	12,664%	87,336%
251437	1,09 x 10 ⁻⁰²	16,986%	83,014%	1,12 x 10 ⁻⁰²	17,312%	82,688%	1,13 x 10 ⁻⁰²	15,449%	84,551%	1,49 x 10 ⁻⁰²	13,891%	86,109%
247876	1,14 x 10 ⁻⁰²	17,926%	82,074%	1,17 x 10 ⁻⁰²	18,277%	81,723%	1,18 x 10 ⁻⁰²	16,421%	83,579%	1,59 x 10 ⁻⁰²	15,203%	84,797%
235014	1,19 x 10 ⁻⁰²	18,908%	81,092%	1,21 x 10 ⁻⁰²	19,278%	80,722%	1,23 x 10 ⁻⁰²	17,437%	82,563%	1,70 x 10 ⁻⁰²	16,604%	83,396%
222816	1,24 x 10 ⁻⁰²	19,931%	80,069%	1,26 x 10 ⁻⁰²	20,316%	79,684%	1,29 x 10 ⁻⁰²	18,501%	81,499%	1,80 x 10 ⁻⁰²	18,092%	81,908%
211247	1,29 x 10 ⁻⁰²	20,992%	79,008%	1,30 x 10 ⁻⁰²	21,391%	78,609%	1,35 x 10 ⁻⁰²	19,612%	80,388%	1,91 x 10 ⁻⁰²	19,655%	80,335%
200274	1,33 x 10 ⁻⁰²	22,091%	77,909%	1,35 x 10 ⁻⁰²	22,504%	77,496%	1,40 x 10 ⁻⁰²	20,765%	79,235%	2,00 x 10 ⁻⁰²	21,315%	78,685%
189867	1,38 x 10 ⁻⁰²	23,228%	76,772%	1,40 x 10 ⁻⁰²	23,656%	76,344%	1,45 x 10 ⁻⁰²	21,961%	78,039%	2,09 x 10 ⁻⁰²	23,042%	76,958%
179996	1,42 x 10 ⁻⁰²	24,401%	75,599%	1,44 x 10 ⁻⁰²	24,847%	75,153%	1,50 x 10 ⁻⁰²	23,198%	76,802%	2,18 x 10 ⁻⁰²	24,845%	75,155%
170635	1,47 x 10 ⁻⁰²	25,613%	74,387%	1,49 x 10 ⁻⁰²	26,080%	73,920%	1,55 x 10 ⁻⁰²	24,479%	75,521%	2,27 x 10 ⁻⁰²	26,718%	73,282%

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60

Tabla 6 (Continuación)

Peso molecular	Ejemplo 1 de la invención			Ejemplo 2 de la invención			Ejemplo comparativo 3			Ejemplo comparativo 4		
	Fracción relativa	Porcen- taje por encima del peso molecu- lar	Porcen- taje por debajo del peso molecu- lar	Fracción relativa	Porcen- taje por encima del peso molecu- lar	Porcen- taje por debajo del peso molecu- lar	Fracción relativa	Porcen- taje por encima del peso molecu- lar	Porcen- taje por debajo del peso molecu- lar	Fracción relativa	Porcen- taje por encima del peso molecu- lar	Porcen- taje por debajo del peso molecu- lar
161757	1,52 x 10 ⁻⁰²	26,864%	73,136%	1,54 x 10 ⁻⁰²	27,350%	72,650%	1,60 x 10 ⁻⁰²	25,799%	74,201%	2,35 x 10 ⁻⁰²	28,656%	71,344%
153336	1,56 x 10 ⁻⁰²	28,155%	71,845%	1,59 x 10 ⁻⁰²	28,658%	71,342%	1,65 x 10 ⁻⁰²	27,160%	72,840%	2,41 x 10 ⁻⁰²	30,649%	69,351%
145351	1,61 x 10 ⁻⁰²	29,485%	70,515%	1,63 x 10 ⁻⁰²	30,001%	69,999%	1,70 x 10 ⁻⁰²	28,558%	71,442%	2,47 x 10 ⁻⁰²	32,691%	67,309%
137777	1,66 x 10 ⁻⁰²	30,854%	69,146%	1,67 x 10 ⁻⁰²	31,382%	68,618%	1,74 x 10 ⁻⁰²	29,995%	70,005%	2,52 x 10 ⁻⁰²	34,773%	65,227%
130595	1,70 x 10 ⁻⁰²	32,261%	67,739%	1,72 x 10 ⁻⁰²	32,801%	67,199%	1,78 x 10 ⁻⁰²	31,462%	68,538%	2,57 x 10 ⁻⁰²	36,895%	63,105%
123785	1,75 x 10 ⁻⁰²	33,704%	66,296%	1,76 x 10 ⁻⁰²	34,253%	65,747%	1,82 x 10 ⁻⁰²	32,961%	67,039%	2,61 x 10 ⁻⁰²	39,050%	60,950%
117326	1,79 x 10 ⁻⁰²	35,180%	64,820%	1,80 x 10 ⁻⁰²	35,742%	64,258%	1,85 x 10 ⁻⁰²	34,489%	65,511%	2,64 x 10 ⁻⁰²	41,232%	58,768%
111203	1,83 x 10 ⁻⁰²	36,689%	63,311%	1,84 x 10 ⁻⁰²	37,264%	62,736%	1,89 x 10 ⁻⁰²	36,047%	63,953%	2,66 x 10 ⁻⁰²	43,432%	56,568%
105396	1,87 x 10 ⁻⁰²	38,230%	61,770%	1,89 x 10 ⁻⁰²	38,821%	61,179%	1,92 x 10 ⁻⁰²	37,631%	62,369%	2,68 x 10 ⁻⁰²	45,644%	54,356%
99890	1,91 x 10 ⁻⁰²	39,804%	60,196%	1,92 x 10 ⁻⁰²	40,407%	59,593%	1,96 x 10 ⁻⁰²	39,244%	60,756%	2,69 x 10 ⁻⁰²	47,862%	52,138%
94670	1,94 x 10 ⁻⁰²	41,409%	58,591%	1,96 x 10 ⁻⁰²	42,025%	57,975%	1,99 x 10 ⁻⁰²	40,885%	59,115%	2,69 x 10 ⁻⁰²	50,079%	49,921%
89722	1,98 x 10 ⁻⁰²	43,047%	56,953%	2,00 x 10 ⁻⁰²	43,672%	56,328%	2,02 x 10 ⁻⁰²	42,555%	57,445%	2,67 x 10 ⁻⁰²	52,284%	47,716%
85030	2,02 x 10 ⁻⁰²	44,712%	55,288%	2,03 x 10 ⁻⁰²	45,347%	54,653%	2,05 x 10 ⁻⁰²	44,245%	55,755%	2,65 x 10 ⁻⁰²	54,474%	45,526%
80582	2,05 x 10 ⁻⁰²	46,402%	53,598%	2,05 x 10 ⁻⁰²	47,042%	52,958%	2,07 x 10 ⁻⁰²	45,953%	54,047%	2,63 x 10 ⁻⁰²	56,641%	43,359%
76366	0,0207	48,111%	51,889%	2,07 x 10 ⁻⁰²	48,753%	51,247%	2,09 x 10 ⁻⁰²	47,676%	52,324%	2,59 x 10 ⁻⁰²	58,777%	41,223%
72370	0,020925	49,838%	50,162%	2,09 x 10 ⁻⁰²	50,475%	49,525%	2,10 x 10 ⁻⁰²	49,410%	50,590%	2,54 x 10 ⁻⁰²	60,872%	39,128%
68582	2,11 x 10 ⁻⁰²	51,581%	48,419%	2,10 x 10 ⁻⁰²	52,209%	47,791%	2,11 x 10 ⁻⁰²	51,152%	48,848%	2,49 x 10 ⁻⁰²	62,925%	37,075%
64992	2,13 x 10 ⁻⁰²	53,336%	46,664%	2,11 x 10 ⁻⁰²	53,949%	46,051%	2,12 x 10 ⁻⁰²	52,897%	47,103%	2,43 x 10 ⁻⁰²	64,931%	35,069%
61589	2,13 x 10 ⁻⁰²	55,084%	44,906%	2,11 x 10 ⁻⁰²	55,690%	44,310%	2,12 x 10 ⁻⁰²	54,642%	45,358%	2,37 x 10 ⁻⁰²	66,887%	33,113%

Tabla 6 (Continuación)

Peso molecular	Ejemplo 1 de la invención			Ejemplo 2 de la invención			Ejemplo comparativo 3			Ejemplo comparativo 4		
	Fracción relativa	Porcen- taje por encima del peso molecu- lar	Porcen- taje por debajo del peso molecu- lar	Fracción relativa	Porcen- taje por encima del peso molecu- lar	Porcen- taje por debajo del peso molecu- lar	Fracción relativa	Porcen- taje por encima del peso molecu- lar	Porcen- taje por debajo del peso molecu- lar	Fracción relativa	Porcen- taje por encima del peso molecu- lar	Porcen- taje por debajo del peso molecu- lar
58364	0,02129	56,851%	43,149%	2,10 x 10 ⁻⁰²	57,422%	42,578%	2,11 x 10 ⁻⁰²	56,383%	43,617%	2,30 x 10 ⁻⁰⁴	68,787%	31,213%
55308	2,13 x 10 ⁻⁰²	58,605%	41,395%	2,08 x 10 ⁻⁰²	59,142%	40,858%	2,10 x 10 ⁻⁰²	59,113%	41,887%	2,23 x 10 ⁻⁰²	70,625%	29,375%
52412	2,12 x 10 ⁻⁰²	60,354%	39,646%	2,07 x 10 ⁻⁰²	60,850%	39,150%	2,08 x 10 ⁻⁰²	59,828%	40,172%	2,15 x 10 ⁻⁰²	72,400%	27,600%
49668	2,11 x 10 ⁻⁰²	62,094%	37,906%	2,05 x 10 ⁻⁰²	62,545%	37,455%	2,06 x 10 ⁻⁰²	61,527%	38,473%	2,07 x 10 ⁻⁰²	74,107%	25,893%
47067	2,09 x 10 ⁻⁰²	63,818%	36,182%	2,03 x 10 ⁻⁰²	64,219%	35,781%	2,03 x 10 ⁻⁰²	63,205%	36,795%	1,98 x 10 ⁻⁰²	75,743%	24,257%
44603	2,06 x 10 ⁻⁰²	65,521%	34,479%	2,00 x 10 ⁻⁰²	65,865%	34,135%	2,01 x 10 ⁻⁰²	64,863%	35,137%	1,90 x 10 ⁻⁰²	77,308%	22,692%
42269	2,03 x 10 ⁻⁰²	67,194%	32,806%	1,95 x 10 ⁻⁰²	67,478%	32,522%	1,97 x 10 ⁻⁰²	66,491%	33,509%	1,81 x 10 ⁻⁰²	78,800%	21,200%
40057	1,98 x 10 ⁻⁰²	68,831%	31,169%	1,91 x 10 ⁻⁰²	69,056%	30,944%	1,93 x 10 ⁻⁰²	68,066%	31,914%	1,72 x 10 ⁻⁰²	80,222%	19,778%
37961	1,93 x 10 ⁻⁰²	70,426%	29,574%	1,87 x 10 ⁻⁰²	70,597%	29,403%	1,88 x 10 ⁻⁰²	69,640%	30,360%	1,64 x 10 ⁻⁰⁴	81,574%	18,426%
35976	1,88 x 10 ⁻⁰²	71,980%	28,020%	1,82 x 10 ⁻⁰²	72,086%	27,904%	1,83 x 10 ⁻⁰²	71,150%	28,850%	1,55 x 10 ⁻⁰²	82,855%	17,145%
34095	0,01835	73,495%	26,505%	1,76 x 10 ⁻⁰²	73,549%	26,451%	1,77 x 10 ⁻⁰²	72,614%	27,386%	1,46 x 10 ⁻⁰²	84,062%	15,938%
32314	1,78 x 10 ⁻⁰²	74,967%	25,033%	1,70 x 10 ⁻⁰²	74,952%	25,048%	1,71 x 10 ⁻⁰²	74,027%	25,973%	1,37 x 10 ⁻⁰²	85,197%	14,803%
30626	0,01723	76,389%	23,611%	1,64 x 10 ⁻⁰²	76,306%	23,694%	1,65 x 10 ⁻⁰²	75,387%	24,613%	1,29 x 10 ⁻⁰²	86,261%	13,739%
29027	1,65 x 10 ⁻⁰²	77,754%	22,246%	1,58 x 10 ⁻⁰²	77,606%	22,394%	1,58 x 10 ⁻⁰²	76,691%	23,309%	1,21 x 10 ⁻⁰²	87,260%	12,740%
27513	0,01578	79,056%	20,944%	1,51 x 10 ⁻⁰²	78,851%	21,149%	1,51 x 10 ⁻⁰²	77,940%	22,060%	1,14 x 10 ⁻⁰²	88,198%	11,802%

Tabla 6 (Continuación)

Peso molecular	Ejemplo 1 de la invención			Ejemplo 2 de la invención			Ejemplo comparativo 3			Ejemplo comparativo 4		
	Fracción relativa	Porcentaje por encima del peso molecular	Porcentaje por debajo del peso molecular	Fracción relativa	Porcentaje por encima del peso molecular	Porcentaje por debajo del peso molecular	Fracción relativa	Porcentaje por encima del peso molecular	Porcentaje por debajo del peso molecular	Fracción relativa	Porcentaje por encima del peso molecular	Porcentaje por debajo del peso molecular
26078	1,51 x 10 ⁻⁰²	80,300%	19,700%	1,44 x 10 ⁻⁰²	80,041%	19,959%	1,45 x 10 ⁻⁰²	79,137%	20,863%	1,06 x 10 ⁻⁰⁵	89,076%	10,924%
24719	1,44 x 10 ⁻⁰²	81,490%	18,510%	1,38 x 10 ⁻⁰²	81,180%	18,820%	1,39 x 10 ⁻⁰²	80,283%	19,717%	9,94 x 10 ⁻⁰³	89,896%	10,104%
23432	1,38 x 10 ⁻⁰²	82,631%	17,369%	1,33 x 10 ⁻⁰²	82,273%	17,727%	1,33 x 10 ⁻⁰²	81,380%	18,620%	9,27 x 10 ⁻⁰³	90,661%	9,339%
22213	1,33 x 10 ⁻⁰²	83,727%	16,273%	1,27 x 10 ⁻⁰²	83,322%	16,678%	1,28 x 10 ⁻⁰²	82,435%	17,565%	8,69 x 10 ⁻⁰³	91,378%	8,622%
21058	1,28 x 10 ⁻⁰²	84,782%	15,218%	1,22 x 10 ⁻⁰²	84,328%	15,672%	1,23 x 10 ⁻⁰²	83,451%	16,549%	8,16 x 10 ⁻⁰³	92,051%	7,949%
19964	1,23 x 10 ⁻⁰²	85,796%	14,204%	1,17 x 10 ⁻⁰²	85,293%	14,707%	1,18 x 10 ⁻⁰²	84,422%	15,578%	7,70 x 10 ⁻⁰³	92,687%	7,313%
18928	1,18 x 10 ⁻⁰²	86,767%	13,233%	1,12 x 10 ⁻⁰²	86,220%	13,780%	1,12 x 10 ⁻⁰²	85,347%	14,653%	7,24 x 10 ⁻⁰³	93,284%	6,716%
17946	1,12 x 10 ⁻⁰²	87,694%	12,306%	1,07 x 10 ⁻⁰²	87,106%	12,894%	1,06 x 10 ⁻⁰²	86,224%	13,776%	6,77 x 10 ⁻⁰³	93,843%	6,157%
17016	1,07 x 10 ⁻⁰²	88,575%	11,425%	1,02 x 10 ⁻⁰²	87,949%	12,051%	1,02 x 10 ⁻⁰²	87,062%	12,938%	6,30 x 10 ⁻⁰³	94,363%	5,637%
16136	1,01 x 10 ⁻⁰²	89,412%	10,588%	9,64 x 10 ⁻⁰³	88,744%	11,256%	9,67 x 10 ⁻⁰³	87,860%	12,140%	5,88 x 10 ⁻⁰³	94,849%	5,151%
15301	9,59 x 10 ⁻⁰³	90,203%	9,797%	9,09 x 10 ⁻⁰³	89,494%	10,506%	9,21 x 10 ⁻⁰³	88,619%	11,381%	5,50 x 10 ⁻⁰³	95,303%	4,697%
14511	9,01 x 10 ⁻⁰³	90,947%	9,053%	8,54 x 10 ⁻⁰³	90,198%	9,801%	8,70 x 10 ⁻⁰³	89,337%	10,663%	5,12 x 10 ⁻⁰³	95,725%	4,275%
13763	8,42 x 10 ⁻⁰³	91,642%	8,358%	8,03 x 10 ⁻⁰³	90,861%	9,139%	8,21 x 10 ⁻⁰³	90,014%	9,986%	4,75 x 10 ⁻⁰³	96,117%	3,883%
13053	7,85 x 10 ⁻⁰³	92,290%	7,710%	7,49 x 10 ⁻⁰³	91,479%	8,521%	7,77 x 10 ⁻⁰³	90,655%	9,345%	4,36 x 10 ⁻⁰³	96,477%	3,523%
12381	7,35 x 10 ⁻⁰³	92,896%	7,104%	7,00 x 10 ⁻⁰³	92,057%	7,943%	7,34 x 10 ⁻⁰³	91,261%	8,739%	3,97 x 10 ⁻⁰³	96,804%	3,196%
11745	6,89 x 10 ⁻⁰³	93,465%	6,535%	6,56 x 10 ⁻⁰³	92,598%	7,402%	6,94 x 10 ⁻⁰³	91,834%	8,166%	3,60 x 10 ⁻⁰³	97,101%	2,899%
11142	6,45 x 10 ⁻⁰³	93,998%	6,002%	6,21 x 10 ⁻⁰³	93,110%	6,890%	6,54 x 10 ⁻⁰³	92,373%	7,627%	3,33 x 10 ⁻⁰³	97,376%	2,624%
10571	6,04 x 10 ⁻⁰³	94,497%	5,503%	5,85 x 10 ⁻⁰³	93,593%	6,407%	6,19 x 10 ⁻⁰³	92,884%	7,116%	3,12 x 10 ⁻⁰³	97,633%	2,367%
10029	5,67 x 10 ⁻⁰³	94,965%	5,035%	5,54 x 10 ⁻⁰³	94,050%	5,950%	5,86 x 10 ⁻⁰³	93,367%	6,633%	2,92 x 10 ⁻⁰³	97,874%	2,126%

Tabla 6 (Continuación)

Peso molecular	Ejemplo 1 de la invención			Ejemplo 2 de la invención			Ejemplo comparativo 3			Ejemplo comparativo 4		
	Fracción relativa	Porcen- taje por encima del peso molecu- lar	Porcen- taje por debajo del peso molecu- lar	Fracción relativa	Porcen- taje por encima del peso molecu- lar	Porcen- taje por debajo del peso molecu- lar	Fracción relativa	Porcen- taje por encima del peso molecu- lar	Porcen- taje por debajo del peso molecu- lar	Fracción relativa	Porcen- taje por encima del peso molecu- lar	Porcen- taje por debajo del peso molecu- lar
9516	$5,34 \times 10^{-03}$	95,406%	4,594%	$5,19 \times 10^{-02}$	94,478%	5,522%	$5,60 \times 10^{-01}$	93,829%	6,171%	$2,71 \times 10^{-03}$	98,098%	1,902%
9030	$5,04 \times 10^{-03}$	95,822%	4,178%	$4,88 \times 10^{-03}$	94,880%	5,120%	$5,31 \times 10^{-03}$	94,268%	5,732%	$2,49 \times 10^{-03}$	98,304%	1,696%
8569	$4,67 \times 10^{-03}$	96,207%	3,793%	$4,51 \times 10^{-03}$	95,253%	4,747%	$5,04 \times 10^{-03}$	94,684%	5,316%	$2,27 \times 10^{-03}$	98,491%	1,509%
8133	$4,28 \times 10^{-03}$	96,561%	3,439%	$4,16 \times 10^{-03}$	95,596%	4,404%	$4,73 \times 10^{-03}$	95,074%	4,928%	$2,03 \times 10^{-03}$	98,658%	1,342%
7719	$3,90 \times 10^{-03}$	96,883%	3,117%	$3,82 \times 10^{-03}$	95,911%	4,089%	$4,41 \times 10^{-03}$	95,437%	4,563%	$1,83 \times 10^{-03}$	98,809%	1,191%
7327	$3,61 \times 10^{-03}$	97,180%	2,820%	$3,59 \times 10^{-03}$	96,207%	3,793%	$4,07 \times 10^{-03}$	95,773%	4,227%	$1,67 \times 10^{-03}$	98,947%	1,053%
6955	$3,35 \times 10^{-03}$	97,456%	2,544%	$3,42 \times 10^{-03}$	96,489%	3,511%	$3,77 \times 10^{-03}$	96,084%	3,916%	$1,59 \times 10^{-03}$	99,078%	0,922%
6602	$3,12 \times 10^{-03}$	97,714%	2,286%	$3,29 \times 10^{-03}$	96,761%	3,239%	$3,54 \times 10^{-03}$	96,375%	3,625%	$1,50 \times 10^{-03}$	99,202%	0,788%
6268	$2,87 \times 10^{-03}$	97,951%	2,049%	$3,12 \times 10^{-03}$	97,018%	2,982%	$3,33 \times 10^{-03}$	96,650%	3,350%	$1,38 \times 10^{-03}$	99,316%	0,684%
5951	$2,65 \times 10^{-03}$	98,169%	1,831%	$2,91 \times 10^{-03}$	97,258%	2,742%	$3,13 \times 10^{-03}$	96,909%	3,091%	$1,20 \times 10^{-03}$	99,415%	0,585%
5651	$2,42 \times 10^{-03}$	98,369%	1,631%	$2,65 \times 10^{-03}$	97,478%	2,524%	$2,92 \times 10^{-03}$	97,150%	2,850%	$1,01 \times 10^{-03}$	99,498%	0,502%
5366	$2,23 \times 10^{-03}$	98,553%	1,447%	$2,43 \times 10^{-03}$	97,677%	2,323%	$2,74 \times 10^{-03}$	97,376%	2,624%	$8,50 \times 10^{-04}$	99,569%	0,431%
5096	$2,05 \times 10^{-03}$	98,722%	1,278%	$2,25 \times 10^{-03}$	97,863%	2,137%	$2,58 \times 10^{-03}$	97,588%	2,412%	$7,38 \times 10^{-04}$	99,629%	0,371%
4839	$1,90 \times 10^{-03}$	98,878%	1,122%	$2,10 \times 10^{-03}$	98,036%	1,964%	$2,44 \times 10^{-03}$	97,789%	2,211%	$6,92 \times 10^{-04}$	99,687%	0,313%
4596	$1,76 \times 10^{-03}$	99,023%	0,977%	$1,97 \times 10^{-03}$	98,199%	1,801%	$2,29 \times 10^{-03}$	97,979%	2,021%	$7,12 \times 10^{-04}$	99,745%	0,255%

Tabla 6 (Continuación)

Peso molecular	Ejemplo 1 de la invención			Ejemplo 2 de la invención			Ejemplo comparativo 3			Ejemplo comparativo 4		
	Fracción relativa	Porcen- taje por encima del peso molecu- lar	Porcen- taje por debajo del peso molecu- lar	Fracción relativa	Porcen- taje por encima del peso molecu- lar	Porcen- taje por debajo del peso molecu- lar	Fracción relativa	Porcen- taje por encima del peso molecu- lar	Porcen- taje por debajo del peso molecu- lar	Fracción relativa	Porcen- taje por encima del peso molecu- lar	Porcen- taje por debajo del peso molecu- lar
4366	1,61 x 10 ⁻⁰³	99,156%	0,844%	1,86 x 10 ⁻⁰³	98,352%	1,648%	2,15 x 10 ⁻⁰³	98,156%	1,844%	7,16 x 10 ⁻⁰⁴	99,804%	0,196%
4147	1,48 x 10 ⁻⁰³	99,278%	0,722%	1,77 x 10 ⁻⁰³	98,498%	1,502%	1,98 x 10 ⁻⁰³	98,319%	1,681%	6,53 x 10 ⁻⁰⁴	99,858%	0,142%
3929	1,33 x 10 ⁻⁰³	99,388%	0,612%	1,66 x 10 ⁻⁰³	98,635%	1,365%	1,80 x 10 ⁻⁰³	98,468%	1,532%	5,06 x 10 ⁻⁰⁴	99,900%	0,100%
3742	1,19 x 10 ⁻⁰³	99,487%	0,513%	1,53 x 10 ⁻⁰³	98,761%	1,239%	1,65 x 10 ⁻⁰³	98,604%	1,396%	3,83 x 10 ⁻⁰⁴	99,932%	0,068%
3555	1,04 x 10 ⁻⁰³	99,573%	0,427%	1,38 x 10 ⁻⁰³	98,875%	1,125%	1,53 x 10 ⁻⁰³	98,730%	1,270%	2,94 x 10 ⁻⁰⁴	99,956%	0,044%
3378	9,02 x 10 ⁻⁰⁴	99,647%	0,353%	1,23 x 10 ⁻⁰³	98,977%	1,023%	1,43 x 10 ⁻⁰³	98,849%	1,151%	2,72 x 10 ⁻⁰⁴	99,978%	0,022%
3209	7,86 x 10 ⁻⁰⁴	99,712%	0,288%	1,10 x 10 ⁻⁰³	99,068%	0,932%	1,31 x 10 ⁻⁰³	98,956%	1,044%	1,72 x 10 ⁻⁰⁴	99,993%	0,007%
3049	6,96 x 10 ⁻⁰⁴	99,770%	0,230%	9,81 x 10 ⁻⁰⁴	99,149%	0,851%	1,20 x 10 ⁻⁰³	99,055%	0,945%	8,91 x 10 ⁻⁰⁵	100,000%	0,000%
2897	6,06 x 10 ⁻⁰⁴	99,820%	0,180%	9,10 x 10 ⁻⁰⁴	99,224%	0,776%	1,11 x 10 ⁻⁰³	99,147%	0,853%	0,0 x 10 ⁻⁰⁶		
2753	5,24 x 10 ⁻⁰⁴	99,863%	0,137%	9,03 x 10 ⁻⁰⁴	99,296%	0,702%	1,07 x 10 ⁻⁰³	99,236%	0,764%			
2616	4,33 x 10 ⁻⁰⁴	99,899%	0,101%	9,05 x 10 ⁻⁰⁴	99,373%	0,627%	1,04 x 10 ⁻⁰³	99,322%	0,678%			
2486	3,85 x 10 ⁻⁰⁴	99,930%	0,070%	8,80 x 10 ⁻⁰⁴	99,445%	0,555%	1,00 x 10 ⁻⁰³	99,404%	0,596%			
2362	3,20 x 10 ⁻⁰⁴	99,957%	0,043%	7,90 x 10 ⁻⁰⁴	99,511%	0,489%	8,96 x 10 ⁻⁰⁴	99,478%	0,522%			
2244	2,81 x 10 ⁻⁰⁴	99,980%	0,020%	7,19 x 10 ⁻⁰⁴	99,570%	0,430%	7,58 x 10 ⁻⁰⁴	99,541%	0,459%			
2133	1,63 x 10 ⁻⁰⁴	99,993%	0,007%	6,93 x 10 ⁻⁰⁴	99,627%	0,373%	6,20 x 10 ⁻⁰⁴	99,592%	0,408%			
2027	8,04 x 10 ⁻⁰⁵	100,000%	0,000%	6,67 x 10 ⁻⁰⁴	99,682%	0,318%	5,96 x 10 ⁻⁰⁴	99,641%	0,359%			
1926	0,0 x 10 ⁻⁰⁰			6,13 x 10 ⁻⁰⁴	99,733%	0,267%	6,05 x 10 ⁻⁰⁴	99,691%	0,309%			
1830				5,05 x 10 ⁻⁰⁴	99,774%	0,226%	6,21 x 10 ⁻⁰⁴	99,742%	0,258%			
1739				4,33 x 10 ⁻⁰⁴	99,810%	0,190%	5,64 x 10 ⁻⁰⁴	99,789%	0,211%			

Tabla 6 (Continuación)

Peso molecular	Ejemplo 1 de la invención		Ejemplo 2 de la invención		Ejemplo comparativo 3		Ejemplo comparativo 4	
	Fracción relativa	Porcentaje por encima del peso molecular	Fracción relativa	Porcentaje por encima del peso molecular	Fracción relativa	Porcentaje por encima del peso molecular	Fracción relativa	Porcentaje por encima del peso molecular
1652			$3,79 \times 10^{-04}$	99,841%	$5,07 \times 10^{-04}$	99,831%		
1570			$3,62 \times 10^{-04}$	99,871%	$4,67 \times 10^{-04}$	99,869%		
1491			$3,45 \times 10^{-04}$	99,900%	$4,43 \times 10^{-04}$	99,906%		
1416			$3,19 \times 10^{-04}$	99,926%	$3,86 \times 10^{-04}$	99,937%		
1346			$2,84 \times 10^{-04}$	99,949%	$3,21 \times 10^{-04}$	99,964%		
1278			$2,21 \times 10^{-04}$	99,968%	$2,40 \times 10^{-04}$	99,984%		
1214			$1,59 \times 10^{-04}$	99,981%	$1,44 \times 10^{-04}$	99,996%		
1153			$1,15 \times 10^{-04}$	99,990%	$5,57 \times 10^{-05}$	100,000%		
1094			$7,16 \times 10^{-05}$	99,996%	$0,00 \times 10^{00}$			
1039			$3,91 \times 10^{-05}$	99,999%				
986			$6,32 \times 10^{-06}$	100,000%				
936			$0,00 \times 10^{+00}$	0,000%				

A partir de los datos de peso molecular no depurados obtenidos mediante GPC en la Tabla 6, se generaron las Figuras 21-22 para proporcionar comparaciones de peso molecular elevado/fracción en peso entre las composiciones de la invención y la composición comparativa 3. Estas comparaciones de peso molecular indican que la composición comparativa 3 incluye una cantidad significativa de material de peso molecular ultra elevado (es decir, aproximadamente 0,2 por ciento en peso de la composición tiene un peso molecular superior a o igual a 3,5 millones de gramos/mol), mientras que ninguno de este material de peso molecular ultra elevado está presente para los ejemplos de la invención. Sorprendentemente, sin embargo, aunque la composición comparativa 3 contiene una cantidad significativa de material de peso molecular ultra elevado y exhibe buena capacidad de tratamiento, no se traduce ello en una mejor resistencia al desgarramiento. Esto es, las composiciones de la invención tienen resistencia al desgarramiento equivalente a o superior con respecto a la composición comparativa 3 aunque las composiciones de la invención no contienen dichas partes de polímero de peso molecular ultra elevado. Así, inesperadamente, los ejemplos de la invención representan la capacidad de usar una uniformidad de la composición más elevada para compensar el peso molecular inferior y todavía lograr una excelente resistencia al desgarramiento de la película y por ello no se requieren pesos moleculares ultra elevados para obtener excelente resistencia al desgarramiento de la película soplada.

En otra evaluación, se investigaron el efecto sobre el producto de la I_{10}/I_2 y las variaciones específicas del procedimiento a una densidad de composición nominal de $0,918 \text{ g/cm}^3$. En esta evaluación, la composición 9 de la invención se comparó con otras cuatro composiciones de la invención, las composiciones 11-14 de la invención. Las composiciones 11-14 de la invención se fabricaron usando esencialmente el mismo sistema de polimerización según se describió aquí anteriormente para la composición 2 de la invención. Mientras que el comonomero de nuevo aporte (es decir, el 1-octeno) se alimentó solamente al primer reactor para toda la composición de la invención en la evaluación, la Tabla 7 muestra la variación específica en la fracción del porcentaje en peso de la producción de polímero entre el primer y el segundo reactor así como también una variación en cuanto a la inyección del sistema catalítico y la alimentación (es decir, el etileno y el comonomero de nuevo aporte). Las Figuras 26 y 27 ilustran además la variación de inyección en esta evaluación. La Figura 26 muestra la inyección simultánea del sistema catalítico Ziegler-Natta y la alimentación de nuevo aporte usando un agitador mecánico (es decir, un mezclador de aligeramiento) y la Figura 27 muestra la inyección separada del sistema catalítico Ziegler-Natta y la alimentación de nuevo aporte así como también dos puntos de inyección de la alimentación de nuevo aporte.

Se fabricó una película soplada de 0,02 mm nominales a partir de las composiciones de la invención usando una unidad de película soplada Sterling equipada con un extrusor de L/D 30:1 de 8,9 cm de diámetro y una boquilla anular de 20,3 cm. Se midieron la densidad, I_2 , I_{10}/I_2 así como también el comportamiento al desgarramiento y al impacto de la composición y se informan también en la Tabla 7.

La Tabla 7 muestra que las composiciones 12-14 de la invención exhiben un mejor equilibrio de propiedades con respecto a las composiciones 9 y 11 de la invención, y por ello las composiciones 12-14 de la invención representan las realizaciones especialmente preferidas de la presente invención. Esta preferencia del producto se atribuye a una combinación de preferencias del producto y de procedimiento o sistema ya que la Tabla 7 indica que las composiciones 12-14 de la invención se distinguen por (1) tener una I_{10}/I_2 en el intervalo de 8 a 10,4, (2) una fracción en el primer reactor de menos de 36 por ciento y (3) una inyección separada del sistema catalítico y la alimentación de nuevo aporte como opuesta a la introducción simultánea (tal como, por ejemplo, como en la composición 9 de la invención en la que el catalizador y la alimentación de nuevo aporte se inyectan juntos y se mezclan con los contenidos de la corriente de reacción en un mezclador mecánico) o la mezcla previa del sistema catalítico y la alimentación de nuevo aporte.

Dentro del alcance de la presente invención, parece que se logra el equilibrio de propiedades lo más mejorado cuando la fracción del polímero en el primer reactor es inferior a 36 por ciento en peso, preferiblemente inferior a 31 por ciento en peso, más preferiblemente inferior a o igual a 27 por ciento y cuando la alimentación de nuevo aporte (pura) se inyecta en la corriente de reacción y se permite algún tiempo para mezclarse con los contenidos de la corriente de reacción antes de su puesta en contacto con el catalizador de nuevo aporte. En un procedimiento de polimerización en continuo, el retraso entre la inyección de la alimentación de nuevo aporte y la inyección del catalizador de nuevo aporte se establece por el diseño del inyector, el tamaño del sistema de polimerización (longitudes, diámetros, etc. de las tuberías y del equipo) y la velocidad de la corriente de reacción. Lo más preferiblemente, en la presente invención, el retraso en el tiempo de inyección o el tiempo de puesta en contacto es preferiblemente de al menos 2 segundos y más preferiblemente de al menos 5 segundos.

La inyección separada o la puesta en contacto y mezcla retrasada del catalizador de nuevo aporte y la alimentación de nuevo aporte se puede lograr con cualquier medio conveniente conocido en la técnica, incluyendo el uso de un mezclador mecánico para cada punto de inyección por separado o una combinación de un mezclador mecánico en un punto de inyección y un mezclador estático (por ejemplo, un mezclador Kenix) en el otro punto de inyección. Sin embargo, preferiblemente, se emplean mezcladores estáticos en los diversos puntos de inyección; esto es, la inyección se consigue sin el uso de un mezclador mecánico o de dispositivos de agitación. También, preferiblemente, el sistema de polimerización se proporciona con al menos dos puntos de inyección de la alimentación de nuevo aporte separados (puntos de inyección múltiples) en al menos un reactor.

TABLA 7

Ejemplo	Densidad de la composición	I ₂ , g/10 min.	I ₁₀ /I ₂	Fracción del polímero*	Nuevo aporte de comonomero al reactor N°	Mezclador en el punto de inyección	Desgarramiento MD Elmendorf, g/mm	Impacto por dardo, gramos
Ejemplo 9 de la invención	0,9188	0,5	10,32	25,6	1	Mecánico	20039	250
Ejemplo 11 de la invención	0,9182	0,54	10,63	37	1	Estático	23780	312
Ejemplo 12 de la invención	0,918	0,48	8,38	30,5	1	Estático	17677	> 850
Ejemplo 13 de la invención	0,9182	0,51	10,17	30,7	1	Estático	19252	620
Ejemplo 14 de la invención	0,9179	0,47	10,18	25,6	1	Estático	23543	722

El desgarramiento MD Elmendorf se midió como Tipo B y se determinó de acuerdo con ASTM D1922.

El impacto por dardo se midió como el Método A y se determinó de acuerdo con ASTM D1709.

* La fracción del polímero se refiere al porcentaje en peso de producción de polímero que tuvo lugar en el primer reactor del sistema de polimerización de dos reactores usado para fabricar las composiciones de la invención.

En otra evaluación, se investigaron el efecto sobre el producto de la I₁₀/I₂ y las variaciones específicas del procedimiento a una densidad de composición nominal de 0,927 g/cm³. En esta evaluación, las composiciones 1 y 2 de la invención se compararon con la composición 15 de la invención. La composición 15 de la invención se fabricó usando esencialmente el mismo sistema de polimerización que se describió aquí anteriormente para la composición 2 de la invención. Se usaron mezcladores estáticos Kenix en los diversos puntos de inyección según se muestra en la Figura 27 para todas de las tres composiciones de la invención. La Tabla 8 muestra que la fracción del polímero fue esencialmente la misma para todas las tres composiciones de la invención, sin embargo, la composición 1 de la invención difería de las otras dos por tener el comonomero de nuevo aporte inyectado en el segundo reactor como opuesto al primer reactor.

Se fabricó una película soplada de 0,08 mm nominales a partir de estas composiciones de la invención usando una unidad de película soplada Macro equipada con una boquilla anular de 15,2 cm a una separación de la boquilla de 1 mm. Se midieron la densidad, I₂, I₁₀/I₂ así como también el comportamiento al desgarramiento y al impacto de las diversas composiciones y se informan también en la Tabla 8.

TABLA 8

Ejemplo	Densidad de la composición	I ₂ , g/10 min.	I ₁₀ /I ₂	Fracción del polímero*	Nuevo aporte de comonomero al reactor N°	Mezclador en el punto de inyección	Desgarramiento MD Elmendorf, g/mm	Impacto por dardo, gramos
Ejemplo 1 de la invención	0,927	0,46	10,46	30,4	2	estático	9488	313
Ejemplo 2 de la invención	0,9274	0,39	10,25	30,3	1	estático	10394	457
Ejemplo 15 de la invención	0,9275	0,5	11,67	30,3	1	estático	9685	394

El desgarramiento MD Elmendorf se midió como Tipo B y se determinó de acuerdo con ASTM D1922.

El impacto por dardo se midió como el Método A y se determinó de acuerdo con ASTM D1709.

* La fracción del polímero se refiere al porcentaje en peso de producción de polímero que tuvo lugar en el primer reactor del sistema de polimerización de dos reactores usado para fabricar las composiciones de la invención.

Con respecto a las composiciones 1 y 15 de la invención, la Tabla 8 muestra que la composición 2 de la invención exhibe un mejor equilibrio de propiedades, y por ello (como las composiciones 12-14 de la invención anteriores) la composición 2 de la invención representa una realización especialmente preferida de la presente invención. El equilibrio mejorado de propiedades incorporadas por la composición 2 de la invención se atribuye también a una combinación de preferencias del producto y del procedimiento o sistema. Esto es, la Tabla 8 indica que la composición 2 de la invención se distingue por (1) tener una I₁₀/I₂ en el intervalo de 8 a 10,4, (2) inyección separada del sistema catalítico y la alimentación de nuevo aporte y (3) alimentación de comonomero de nuevo aporte (puro) en el primer reactor (como opuesto a las relaciones I₁₀/I₂ superiores a 10,4 tanto para las composiciones 1 y 15 de la invención como a la inyección de comonomero de nuevo aporte en el segundo reactor en lo que se refiere a la composición 1 de la invención). Por ello, en las realizaciones especialmente preferidas, el comonomero de nuevo aporte se inyecta separadamente al principio en el sistema de polimerización, por ejemplo, pero no limitado a, en el primer reactor de un sistema de reactores múltiple, en el que el primer reactor se refiere al reactor lo más alejado de la salida del producto.

En otra evaluación, se investigaron el efecto del índice de fluidez y de la conversión de etileno en porcentaje del procedimiento a una densidad de composición nominal de 0,916 g/cm³ - 0,918 g/cm³. En esta evaluación, se fabricaron las composiciones 16-19 de la invención usando esencialmente el mismo sistema de polimerización que se describió aquí anteriormente para la composición 12 de la invención. En particular, se emplearon mezcladores estáticos y el nuevo aporte de comonomero se dirigió al primer reactor del sistema de polimerización de dos reactores y se inyectó por separado de la alimentación del catalizador, el flujo de comonomero se ajustó para proporcionar la densidad de composición por muestra listada en la Tabla 9, el flujo de hidrógeno se controló en cada reactor para proporcionar los valores del índice de fluidez y de la I₁₀/I₂ listados por muestra en la Tabla 9 y la fracción del polímero en el primer reactor era según se indica por muestra en la Tabla 9. Se varió la conversión de etileno en porcentaje en el primer reactor mediante técnicas conocidas (por ejemplo mediante el control del régimen de alimentación del catalizador a la corriente de reacción).

Se fabricó una película soplada de 0,08 mm nominales a partir de estas composiciones de la invención usando una unidad de película soplada Macro equipada con una boquilla anular de 15,2 cm con una separación de la boquilla de 1 mm. Se midieron la densidad, I₂, I₁₀/I₂ así como también el comportamiento al desgarramiento y al impacto de las diversas composiciones. El impacto por dardo se determinó usando una modificación de ASTM D-1709 Método A (es decir se usó un peso de 3 kg) puesto que las muestras de película no se rompieron bajo el ensayo estándar (es decir los valores fueron todos superiores a 850 gramos). Además del procedimiento y de los detalles del producto, la Tabla proporciona también las propiedades de comportamiento al desgarramiento y al impacto de la composición 16-19 de la invención según se compara con la composición 12 de la invención.

TABLA 9

Ejemplo	Densidad de la composición	I ₂ , g/10 min.	I ₁₀ /I ₂	Fracción del polímero*	Conversión de C ₂ en porcentaje	M _w /M _n	W _{crítico} [†]	W _{medido} ^{††}	T _{DPT} por encima de 75°C	Desgarramiento MD Elmendorf, g/mm	Impacto por dardo, gramos
Ejemplo 12 de la invención	0,9180	0,48	8,38	30,5	75	≥ 4	30,4	36,1	81,4	17677	742
Ejemplo 16 de la invención	0,9183	0,48	8,39	25,7	76	4,0	31,0	32,4	80,8	14331	816
Ejemplo 17 de la invención	0,9156	0,50	8,06	25,6	76	4,1	25,5	28,3	80,8	18701	924
Ejemplo 18 de la invención	0,9185	0,44	8,10	25,6	89	4,1	31,5	35,9	80,4	17992	897
Ejemplo 19 de la invención	0,9175	0,72	8,33	25,7	89	4,2	29,3	30,2	80,9	19094	1004

El desgarramiento MD Elmendorf se midió como Tipo B y se determinó de acuerdo con ASTM D1922.

El impacto por dardo se midió usando una modificación de ASTM D1709 Método A (es decir la distancia del trayecto del dardo después de la ruptura de la película se aumentó a 61 cm y el peso total se aumentó a 1500 gramos).

* La fracción del polímero se refiere al porcentaje en peso de producción de polímero que tuvo lugar en el primer reactor del sistema de polimerización de dos reactores usado para fabricar las composiciones de la invención.

† W_{crítico} denota el porcentaje en peso de las partes de polímero cristalizado a la temperatura máxima dominante por encima de 75°C según se calcula a partir de la ecuación $1,7946 \times 10^{(31,839 \times \text{densidad de la composición})}$ en la que la densidad de la composición está en gramos/centímetros cúbico y la temperatura máxima dominante se determina usando la técnica del fraccionamiento para el análisis de la cristalización a través del intervalo de 20 a 100°C.

†† W_{medido} denota el porcentaje en peso de las partes de polímero cristalizado a la temperatura máxima dominante por encima de 75°C, según se determina usando la técnica del fraccionamiento para el análisis de la cristalización en el intervalo de 20 a 100°C.

Los resultados en la Tabla 9 muestran que la composición 19 de la invención exhibe un equilibrio de propiedades sobresaliente, ya que sorprendentemente tenía la resistencia al desgarramiento y la resistencia al impacto las más elevadas de todas las muestras evaluadas incluso aunque su índice de fluidez era relativamente elevado. Por ello, la composición 19 de la invención representa la realización lo más preferida de la presente invención en la que, además de estar caracterizada por tener una I₁₀/I₂ en el intervalo de 8 a 10,4 y de que se fabrica usando la inyección separada del sistema catalítico y de la alimentación de nuevo aporte y por inyectar la alimentación de comonomero de nuevo aporte (puro) en el primer reactor, esta realización lo más preferida de la presente invención se caracteriza además por tener una I₁₀/I₂ en el intervalo de 8 a 8,5, fabricándose usando una fracción del polímero en el primer reactor que es relativamente baja (es decir inferior a o igual a 27 por ciento en peso) y por controlar

ES 2 178 232 T3

el porcentaje en peso de la conversión de comonomero para el primer reactor en un nivel relativamente elevado (es decir en superior a 75 por ciento en peso, más preferiblemente en superior a o igual a 80 por ciento en peso y lo más preferiblemente en superior a o igual a 87 por ciento en peso).

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento y sistema de polimerización de etileno para preparar una composición de polímero de etileno, comprendiendo el sistema al menos dos puntos de inyección y al menos dos reactores de polimerización, teniendo cada reactor una corriente o zona de reacción en la que al menos se inyecta un sistema catalítico y la alimentación de nuevo aporte y en el que la alimentación de nuevo aporte comprende etileno y opcionalmente al menos un comonomero insaturado, comprendiendo el procedimiento operar en continuo los al menos dos reactores de polimerización e inyectar separadamente el sistema catalítico y la alimentación de nuevo aporte en la corriente o zona de reacción de al menos un reactor, comprendiendo la composición etileno interpolimerizado con al menos un comonomero insaturado y **caracterizada** por tener:

- a) una relación de fluidez, I_{10}/I_2 , desde 8 a 10,4,
- b) una M_w/M_n de superior a 4 según se determina mediante cromatografía de permeabilización a través de gel,
- c) un índice de fluidez, I_2 , desde 0,1 a 10 gramos/10 minutos,
- d) una densidad de la composición inferior a 0,945 gramos/centímetro cúbico, y
- e) basado en el peso total de partes de polímero cristalizable, un porcentaje en peso a la temperatura máxima dominante por encima de 75°C, según se determina usando la técnica del fraccionamiento para el análisis de la cristalización en el intervalo de 20 a 100°C, igual a o superior al producto matemático de $1,7946 \times 10^{-28} \times 10^{(31,839 \times \text{densidad de la composición})}$ con la densidad de la composición expresada en gramos/centímetro cúbico.

2. Una composición de polímero que comprende etileno interpolimerizado con al menos un comonomero insaturado, en la que la composición se **caracteriza** por tener:

- a) una relación de fluidez, I_{10}/I_2 , desde 8 a 10,4,
- b) una M_w/M_n de superior a 4 según se determina mediante cromatografía de permeabilización a través de gel,
- c) un índice de fluidez, I_2 , desde 0,1 a 10 gramos/10 minutos,
- d) una densidad de la composición inferior a 0,945 gramos/centímetro cúbico, y
- e) basado en el peso total de partes de polímero cristalizable, un porcentaje en peso a la temperatura máxima dominante por encima de 75°C, según se determina usando la técnica del fraccionamiento para el análisis de la cristalización en el intervalo de 20 a 100°C, igual a o superior al producto matemático de $1,7946 \times 10^{-28} \times 10^{(31,839 \times \text{densidad de la composición})}$ con la densidad de la composición expresada en gramos/centímetro cúbico.

3. Un artículo fabricado que comprende la composición de interpolímero de etileno definida en la reivindicación 2.

4. El artículo fabricado de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el artículo es una película, capa de película, revestimiento, pieza moldeada, bolsa, saco, parche o lámina.

5. El artículo fabricado de acuerdo con la reivindicación 4, en el que la película es una película monocapa.

6. El artículo fabricado de acuerdo con la reivindicación 4, en el que la película es una película multicapa.

7. El artículo fabricado de acuerdo con la reivindicación 4, en el que la película es una película soplada.

8. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el al menos un comonomero insaturado es una α -olefina seleccionada del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-isobutileno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-penteno, 1-hepteno y 1-octeno.

ES 2 178 232 T3

9. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el al menos un comonomero insaturado es una α -olefina C_3 - C_{20} .

10. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el interpolímero es un copolímero de etileno y 1-octeno.

11. El procedimiento y el sistema de acuerdo con la reivindicación 1, en el que uno de los al menos dos reactores es un reactor de circuito cerrado de recirculación.

12. El procedimiento y el sistema de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los al menos dos reactores son reactores de circuito cerrado de recirculación.

13. El procedimiento y el sistema de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el procedimiento no se opera adiabáticamente.

14. El procedimiento y el sistema de acuerdo con la reivindicación 13, en el que el sistema comprende además al menos un aparato de cambio de calor que separa el calor de reacción o de polimerización de la corriente de reacción del procedimiento a una intensidad de al menos $7,4 \text{ kw/m}^3 \cdot ^\circ\text{K}$.

15. El procedimiento y el sistema de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la inyección separada proporciona un retraso en la puesta en contacto y mezcla entre el catalizador inyectado y la alimentación de nuevo aporte inyectada de al menos 2 segundos.

16. El procedimiento y el sistema de acuerdo con la reivindicación 1, en el que se emplean mezcladores estáticos en los puntos de inyección de la alimentación de nuevo aporte.

17. El procedimiento y el sistema de acuerdo con la reivindicación 1, en el que se emplean mezcladores estáticos en los puntos de inyección del catalizador y de la alimentación de nuevo aporte.

18. El procedimiento y el sistema de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el sistema comprende además al menos dos puntos de inyección de alimentación de nuevo aporte.

19. El procedimiento y el sistema de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el comonomero de nuevo aporte se inyecta en el primer reactor.

NOTA INFORMATIVA: Conforme a la reserva del art. 167.2 del Convenio de Patentes Europeas (CPE) y a la Disposición Transitoria del RD 2424/1986, de 10 de octubre, relativo a la aplicación del Convenio de Patente Europea, las patentes europeas que designen a España y solicitadas antes del 7-10-1992, no producirán ningún efecto en España en la medida en que confieran protección a productos químicos y farmacéuticos como tales.

Esta información no prejuzga que la patente esté o no incluida en la mencionada reserva.

FIG.1

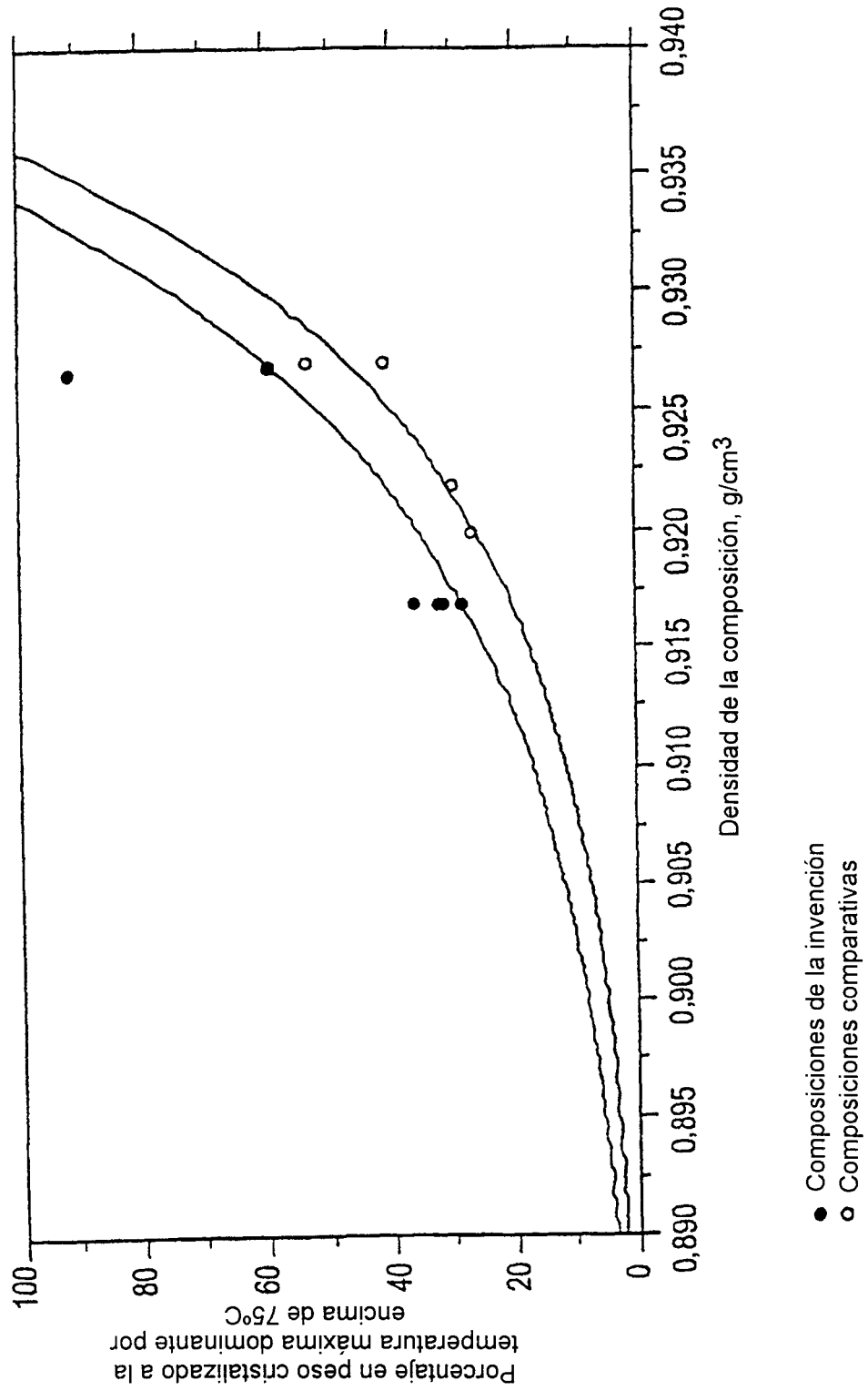


FIG.2

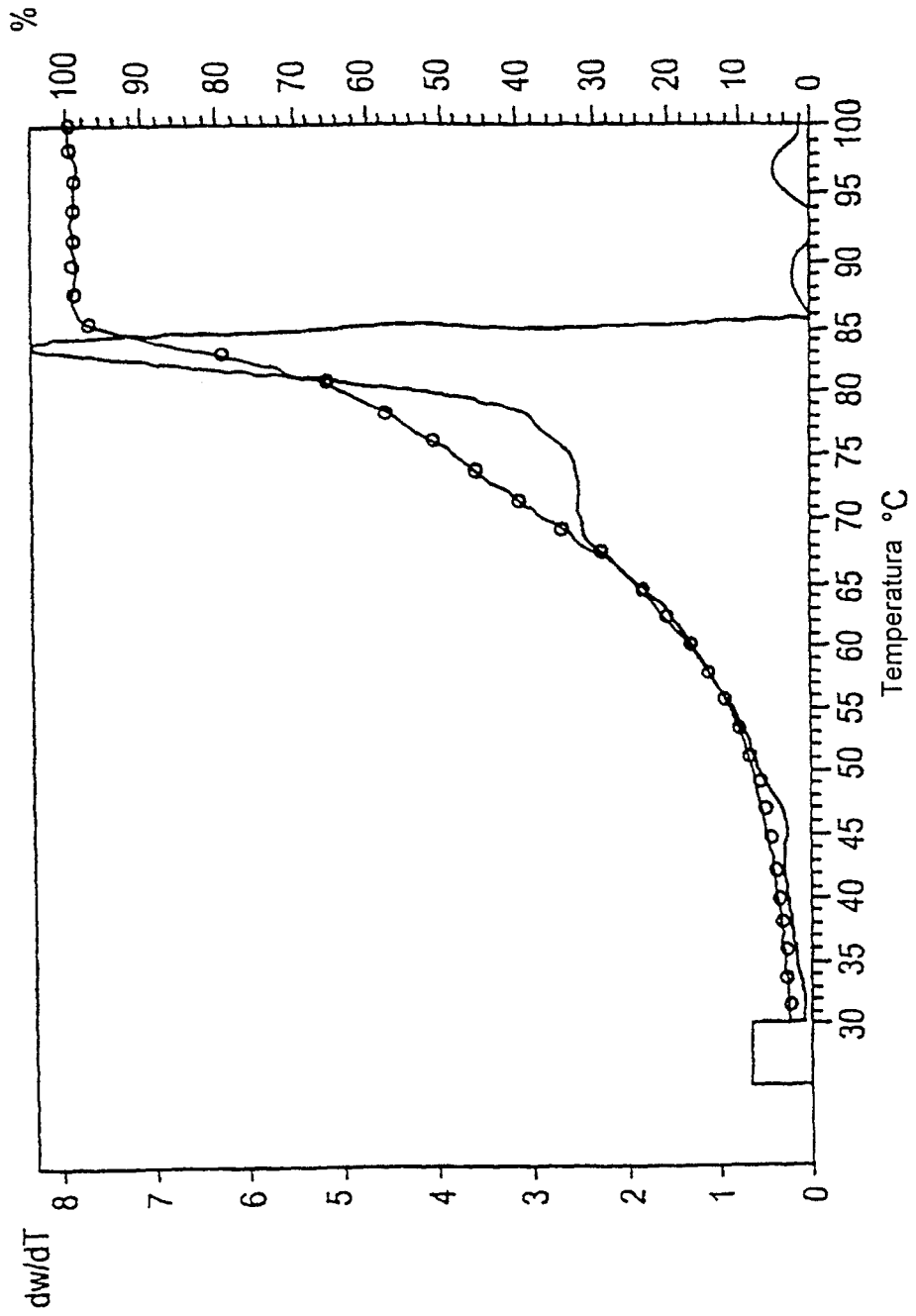


FIG.3

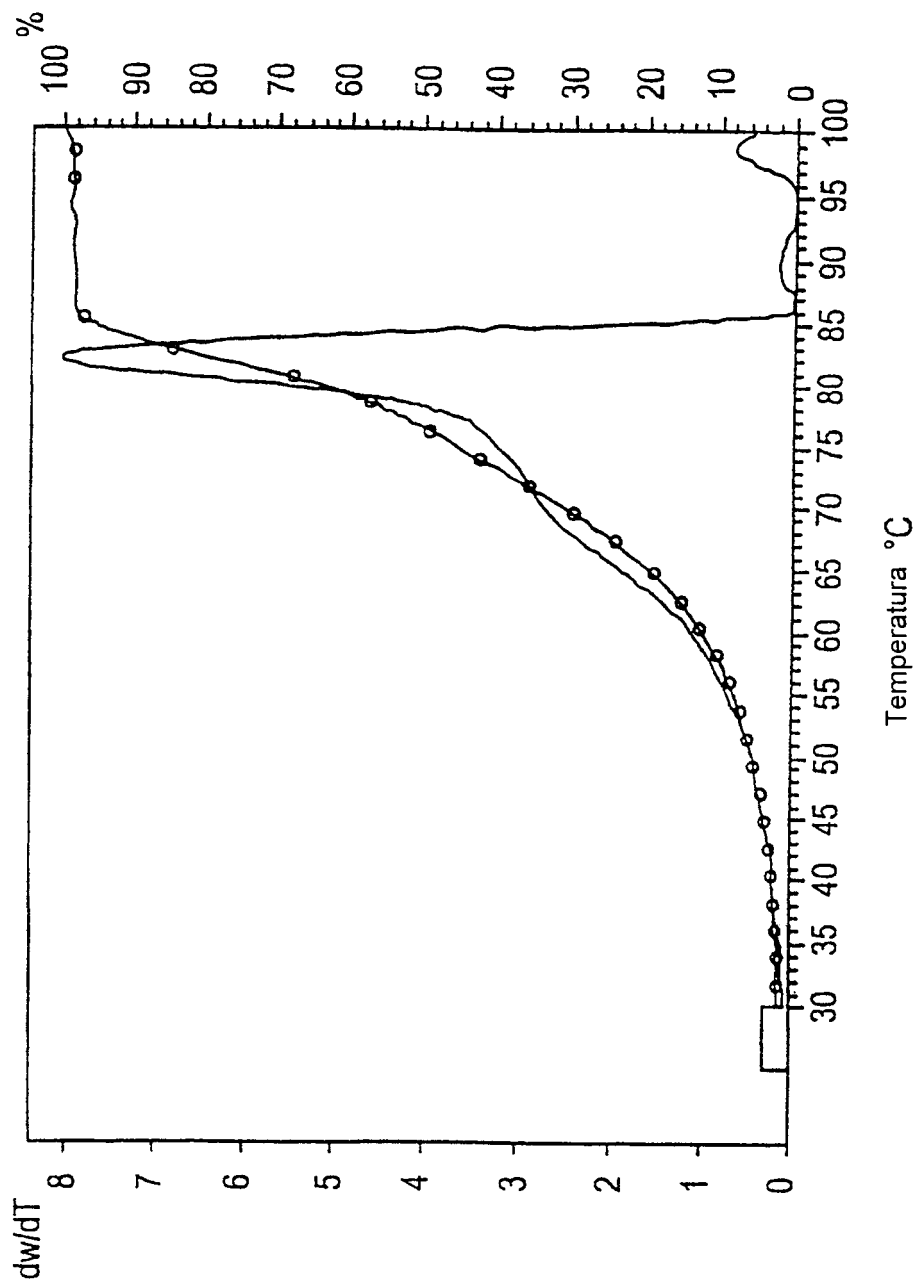


FIG.4

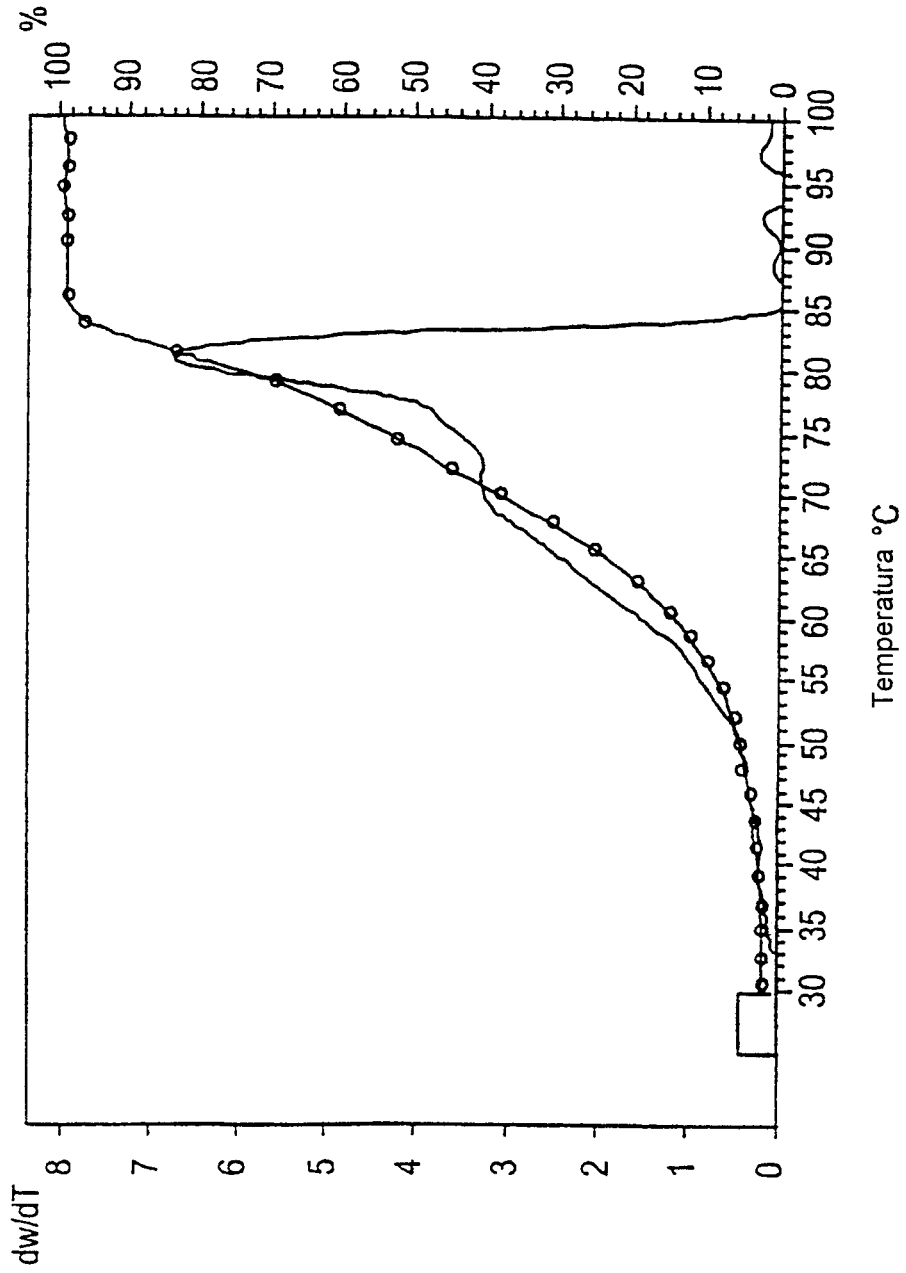


FIG.5

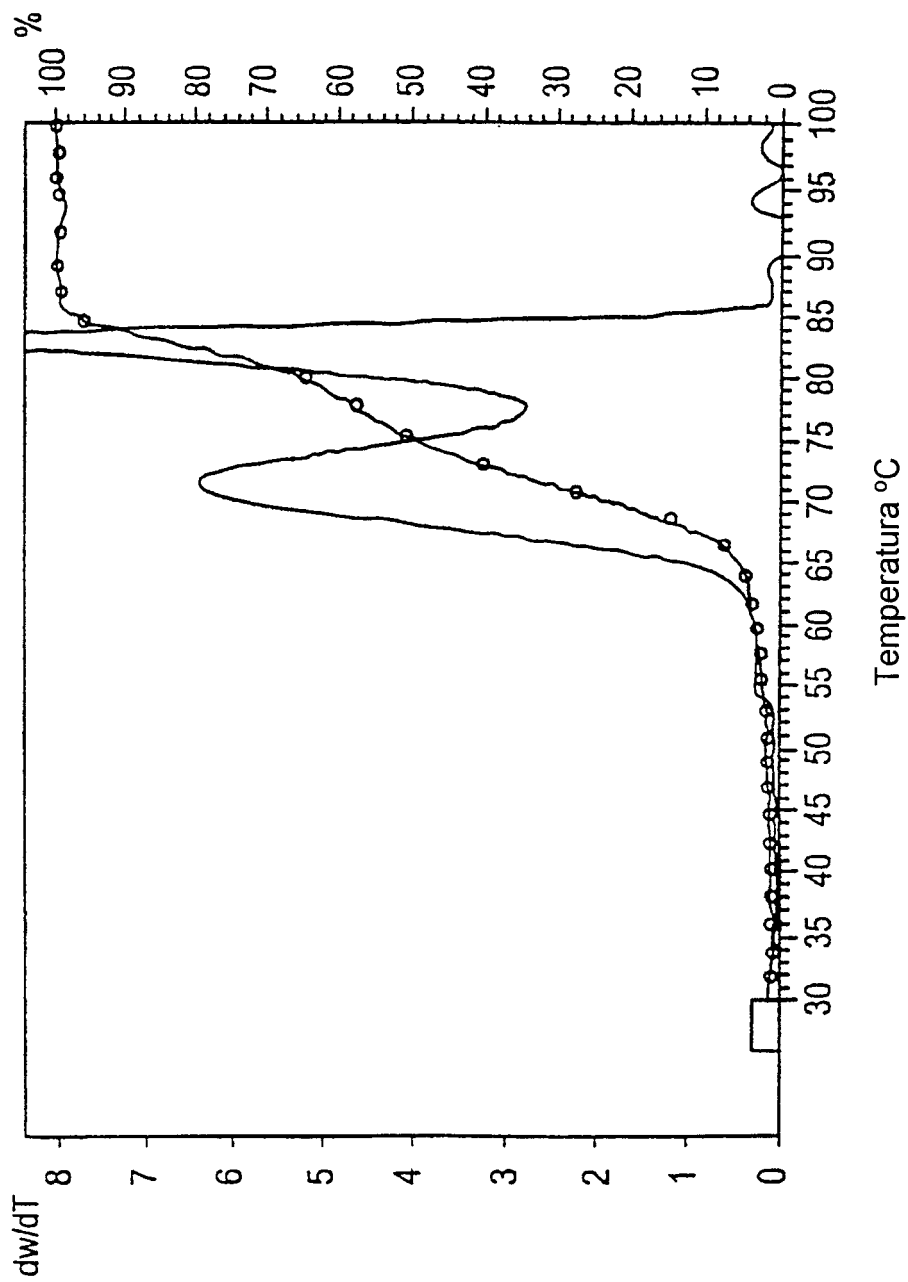


FIG.6

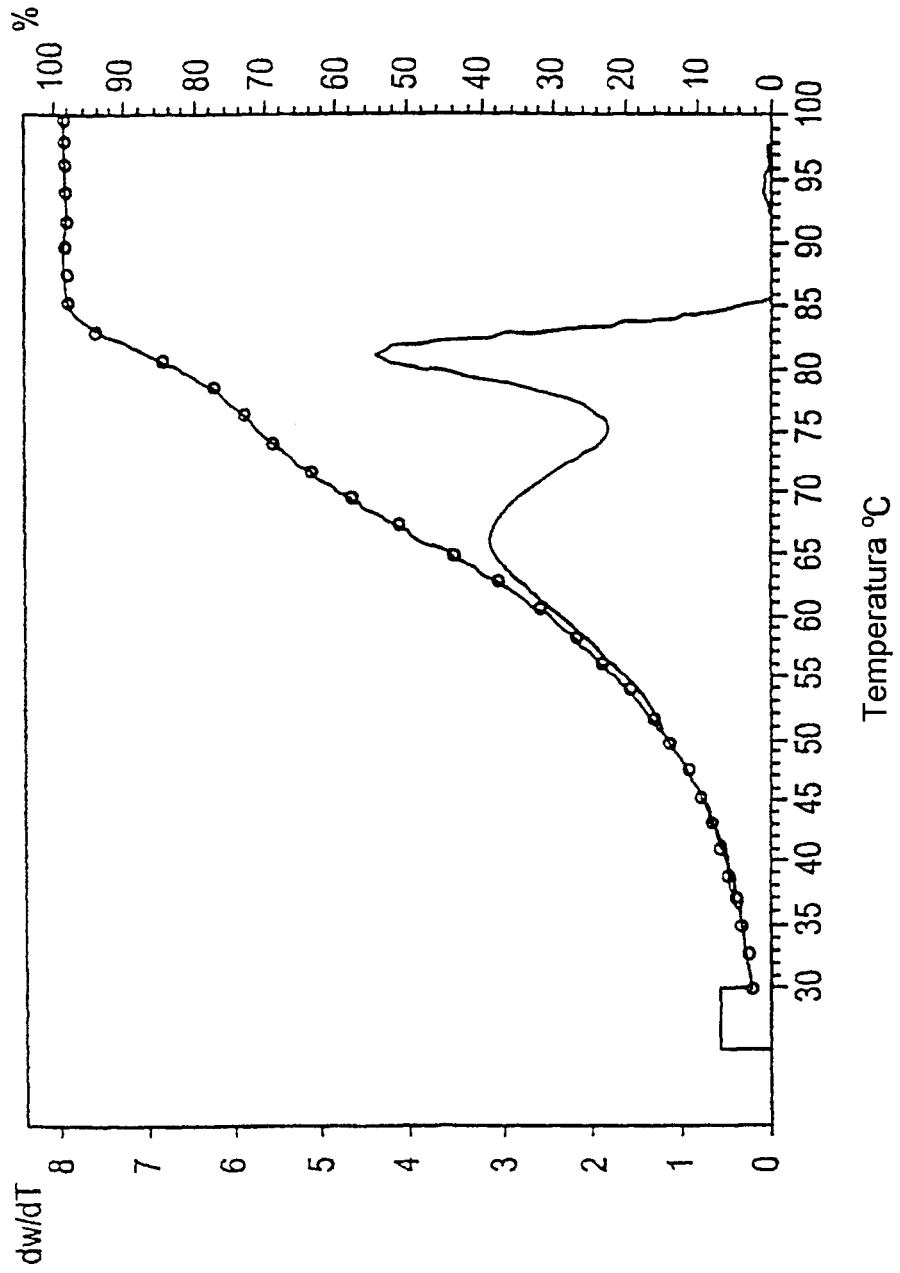


FIG.7

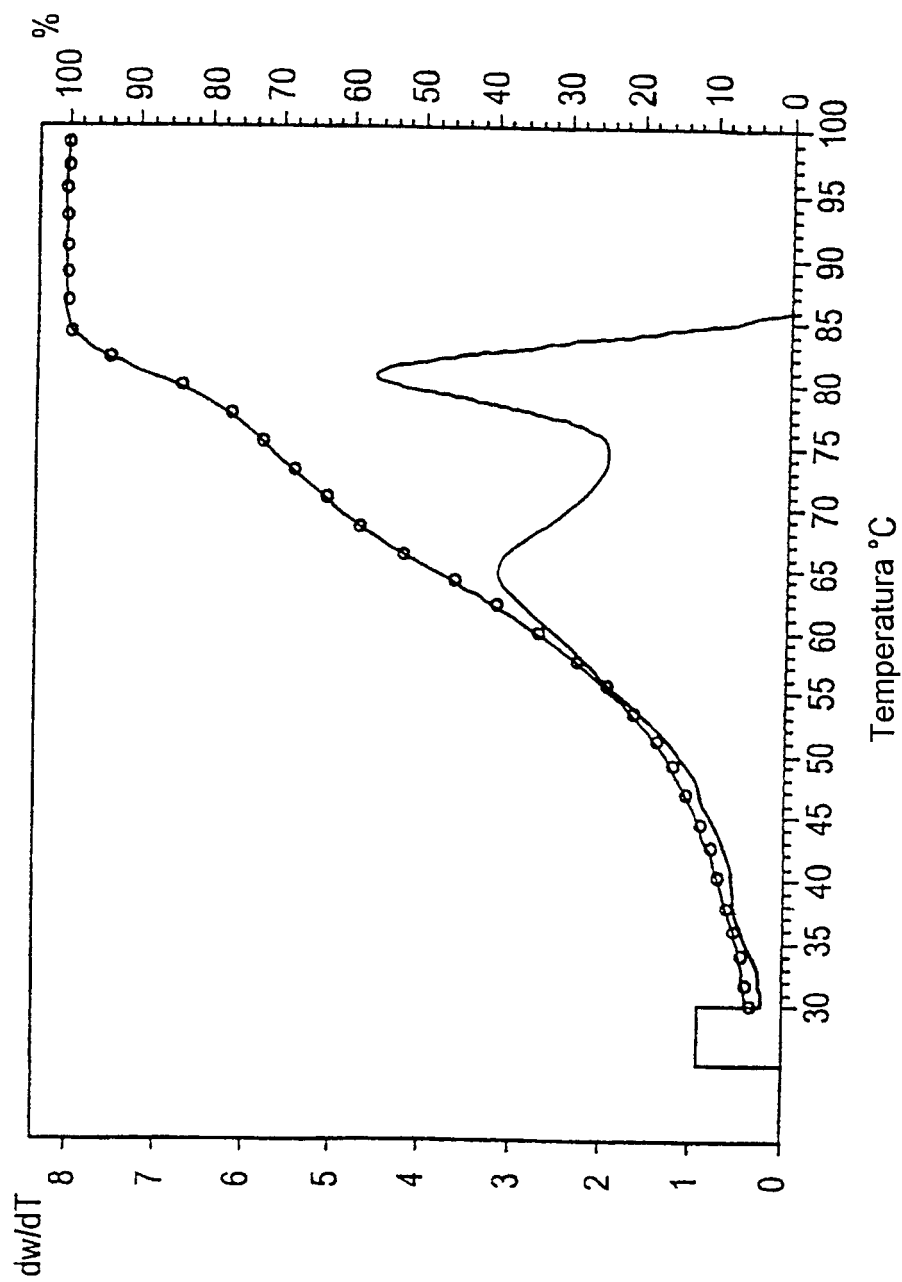


FIG.8

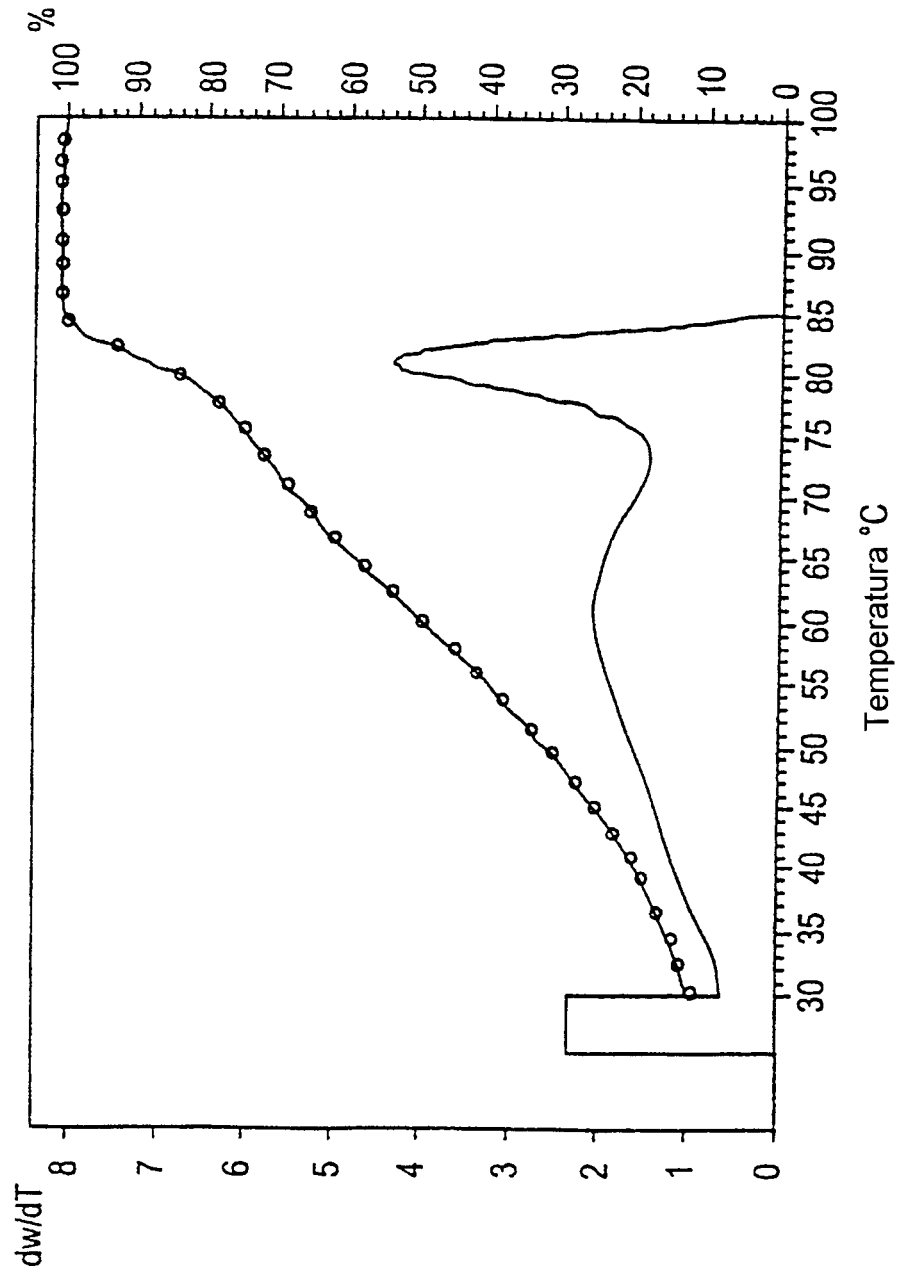


FIG.9

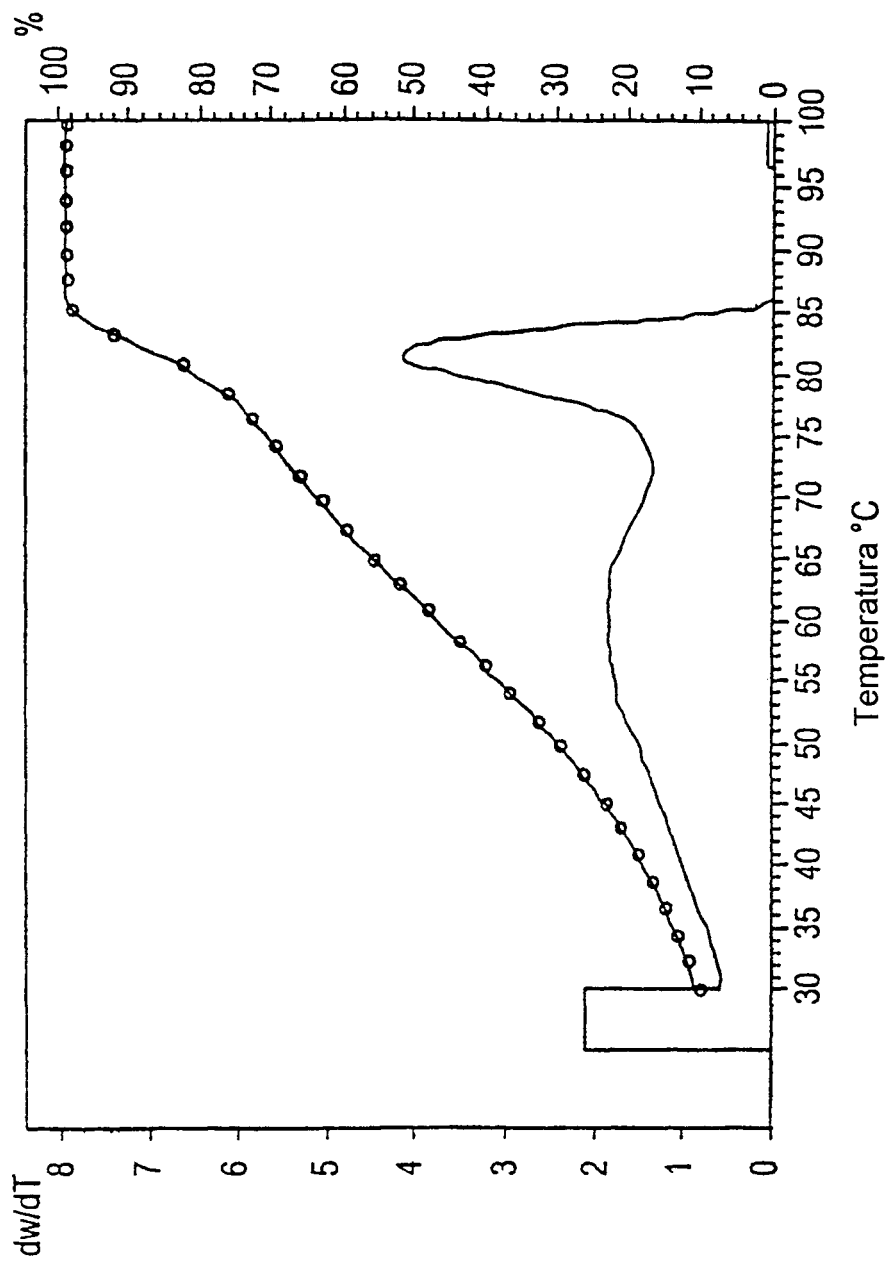


FIG.10

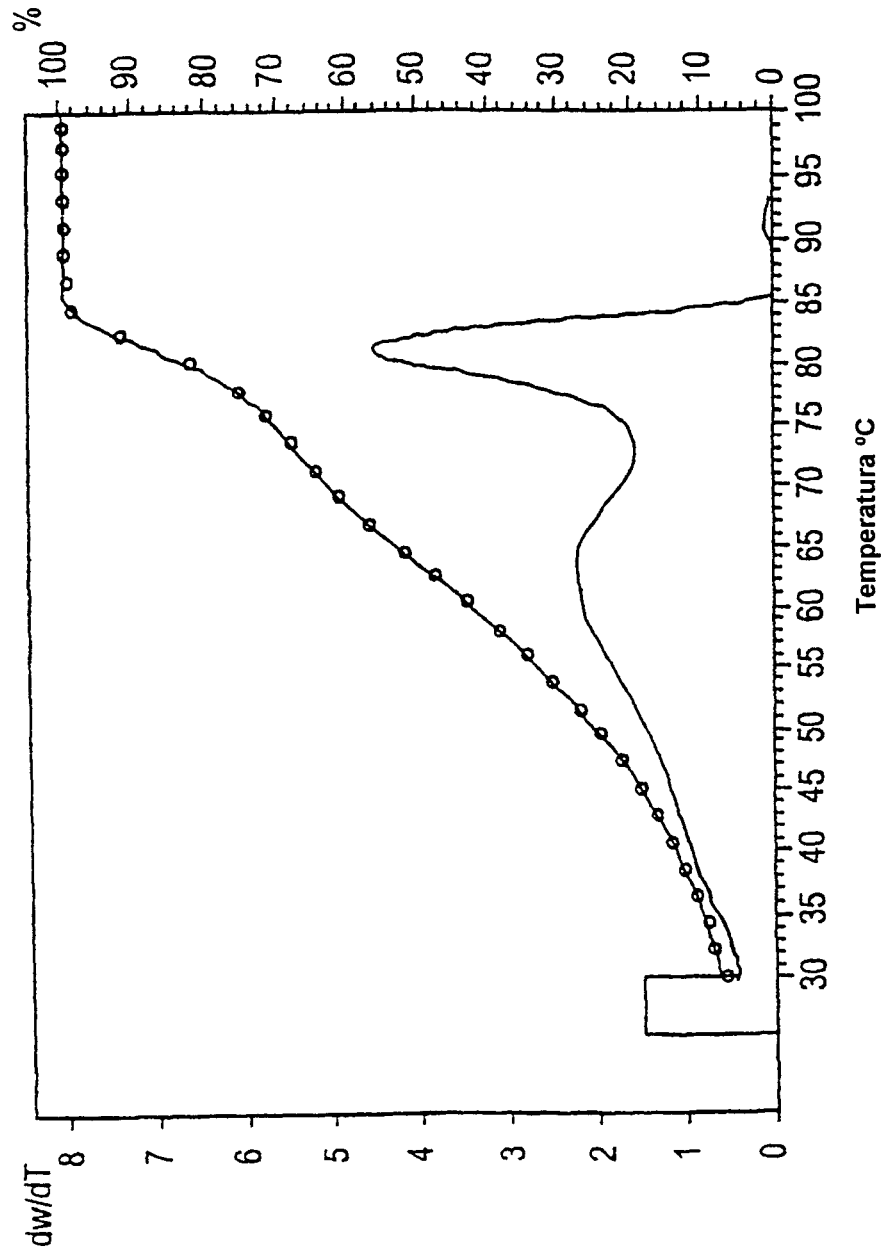


FIG.11

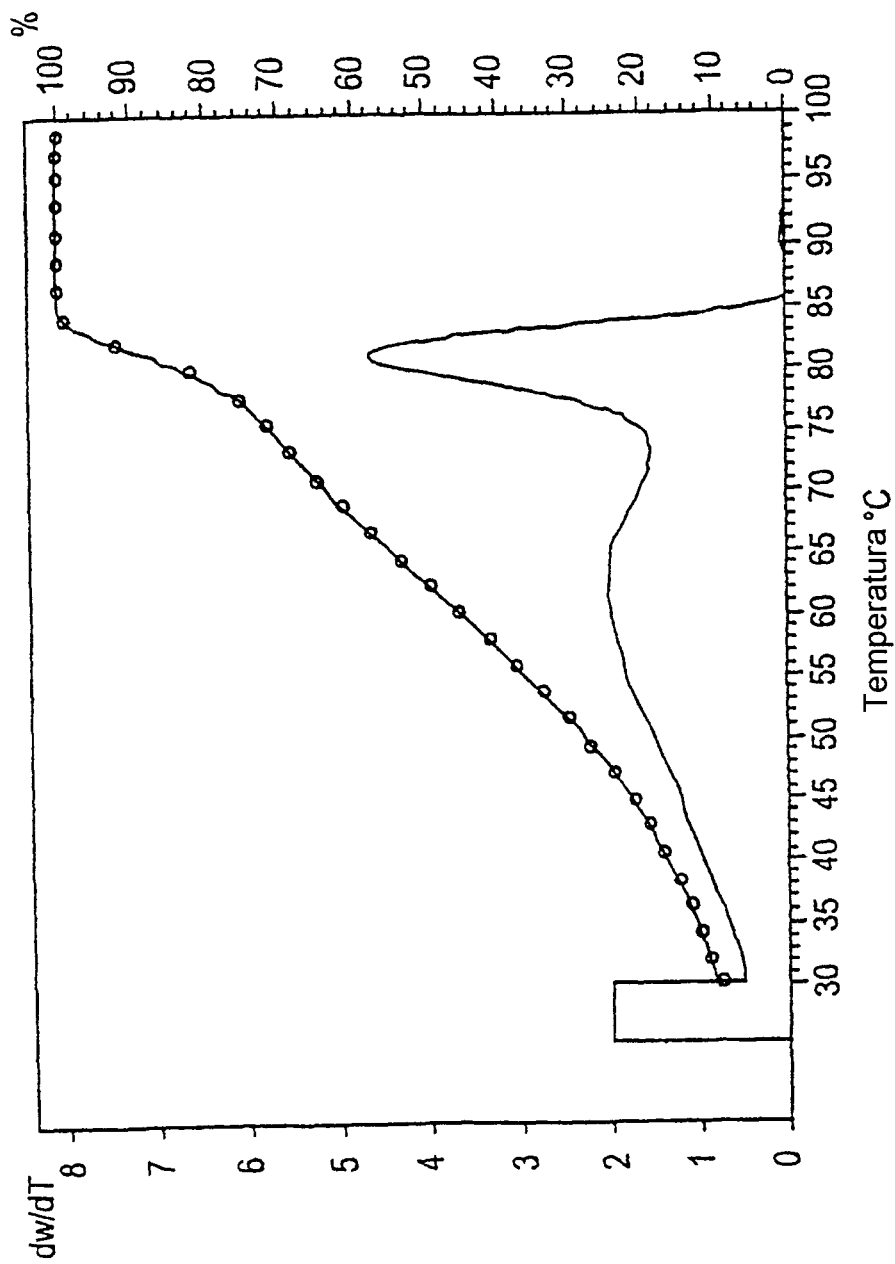


FIG.12

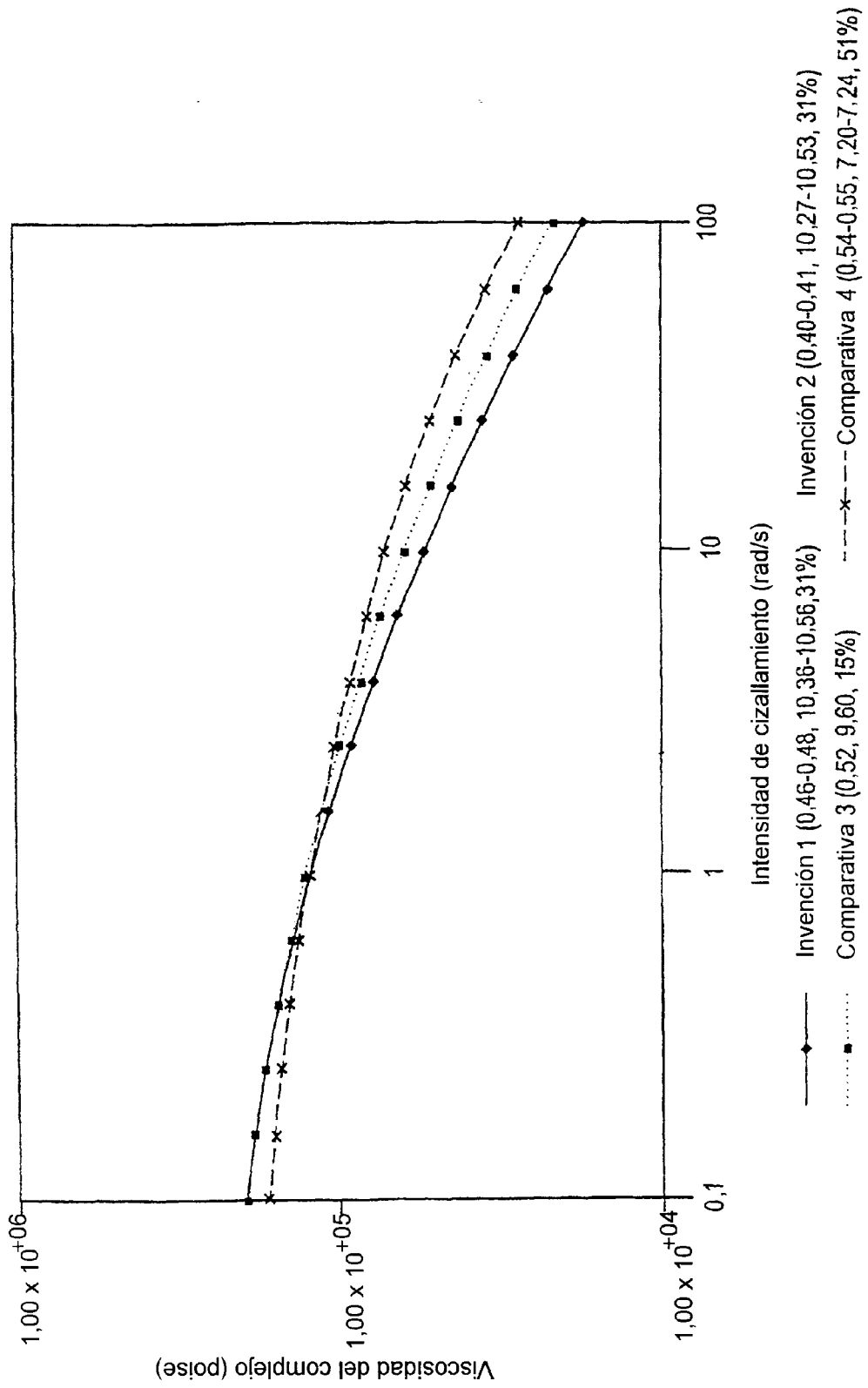


FIG.13

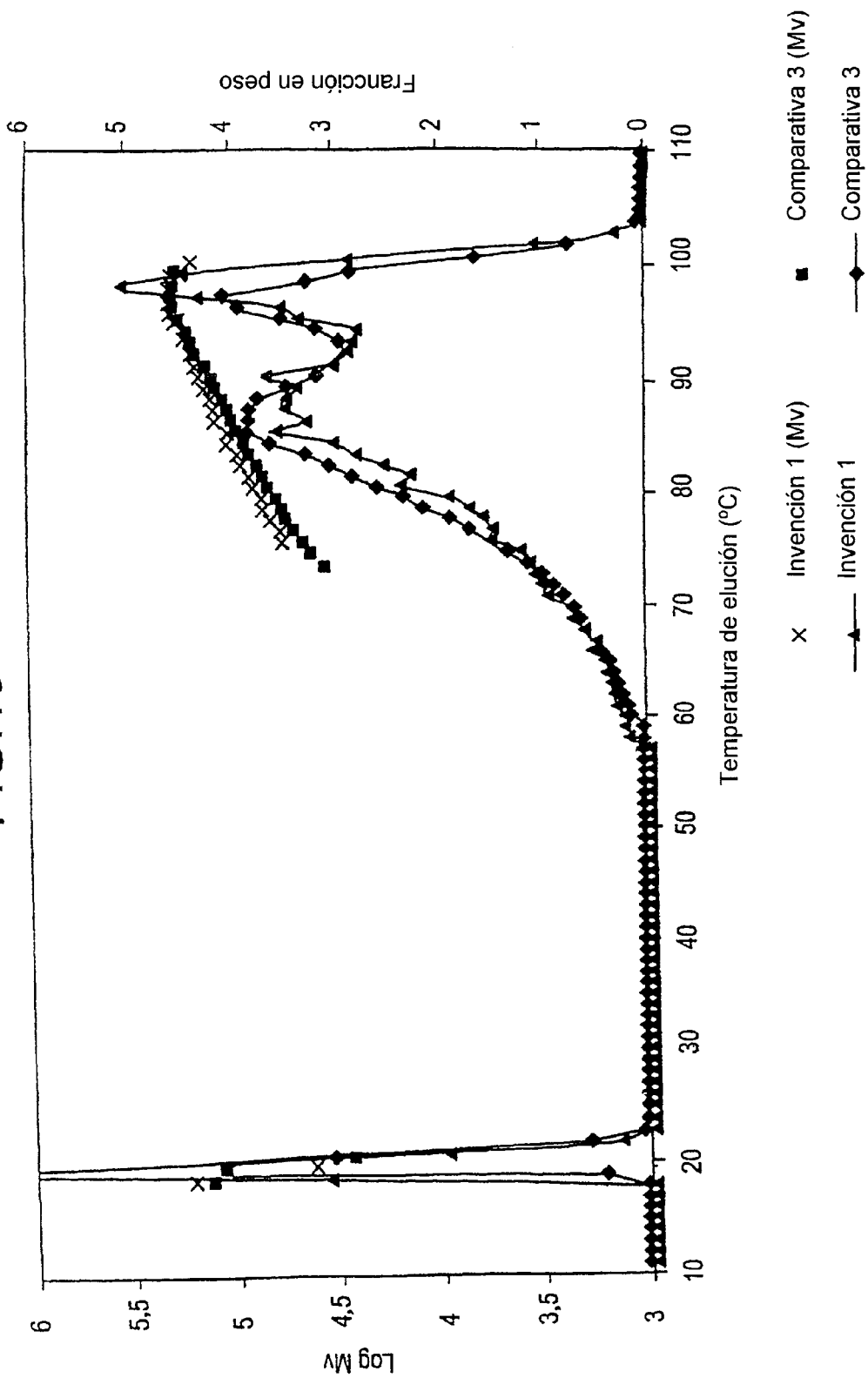


FIG.14

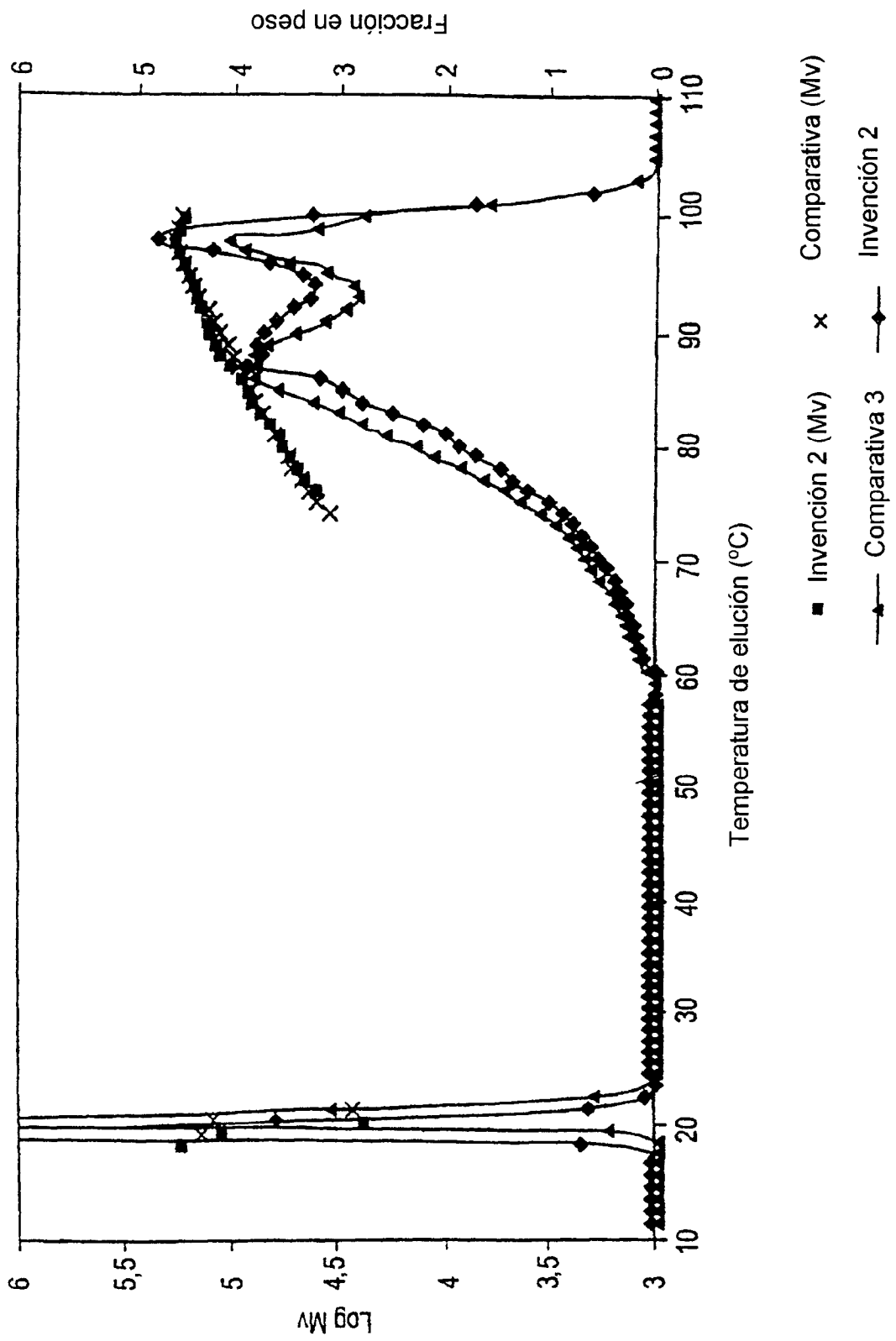


FIG.15

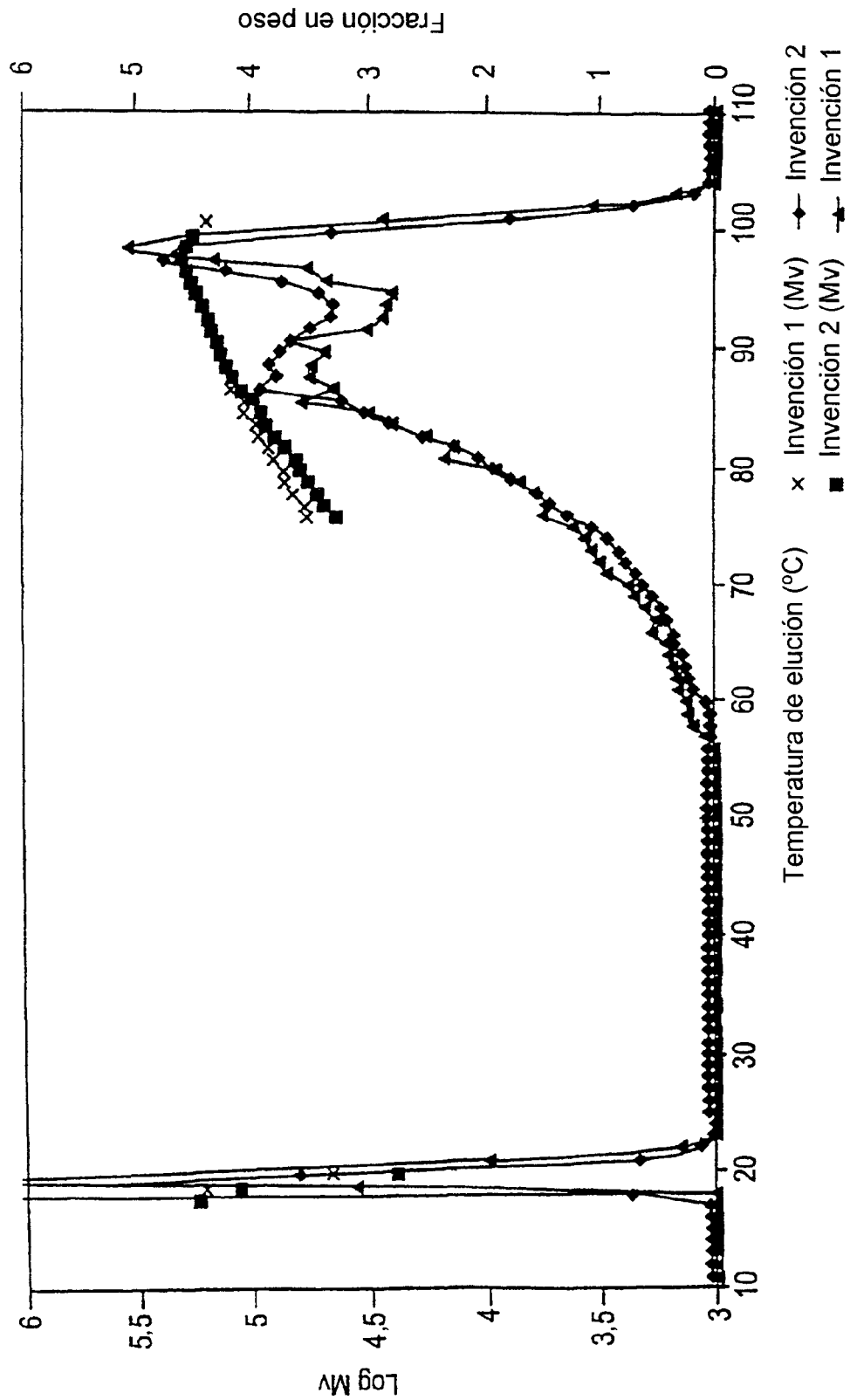


FIG.16

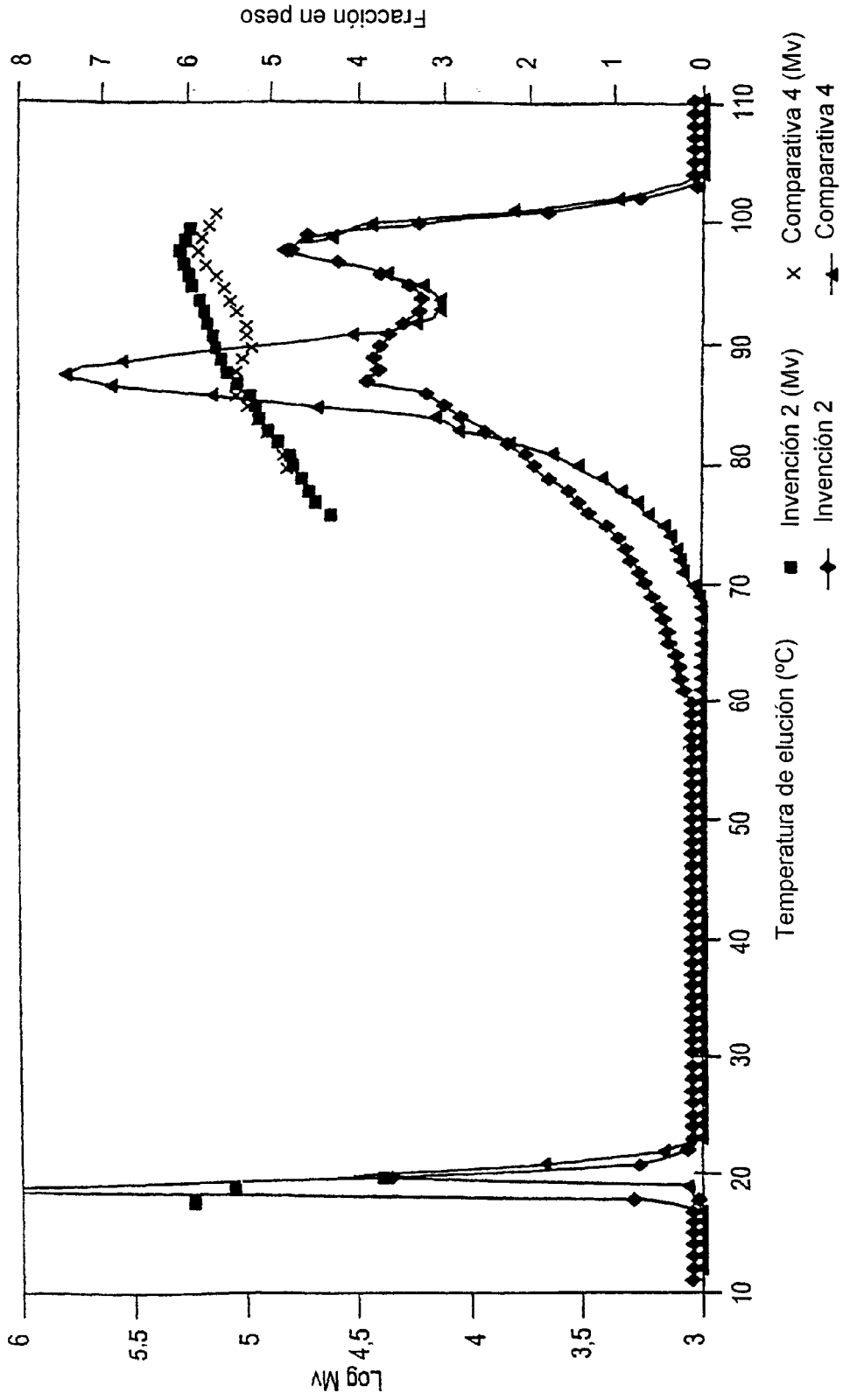


FIG.17

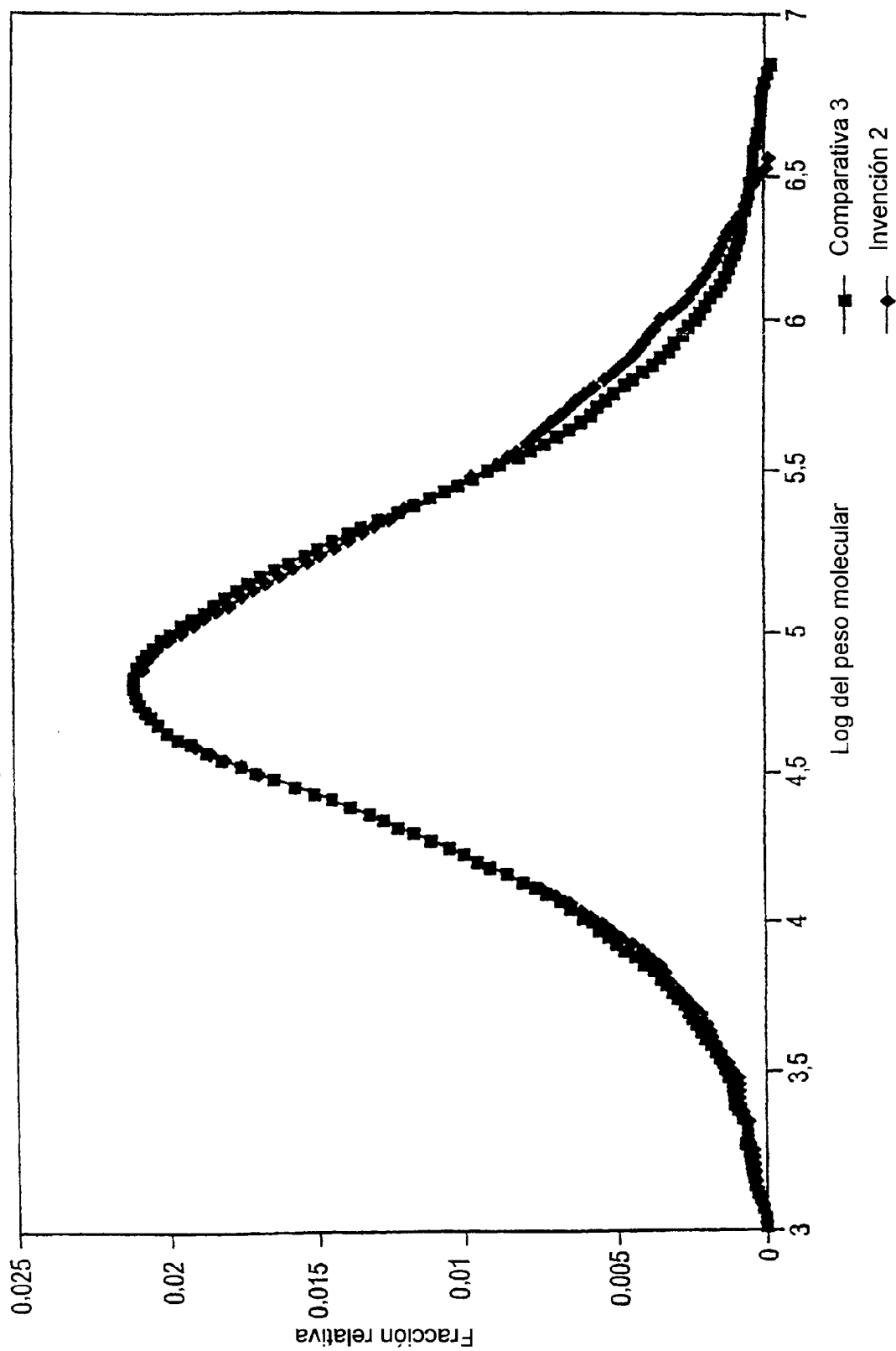


FIG.18

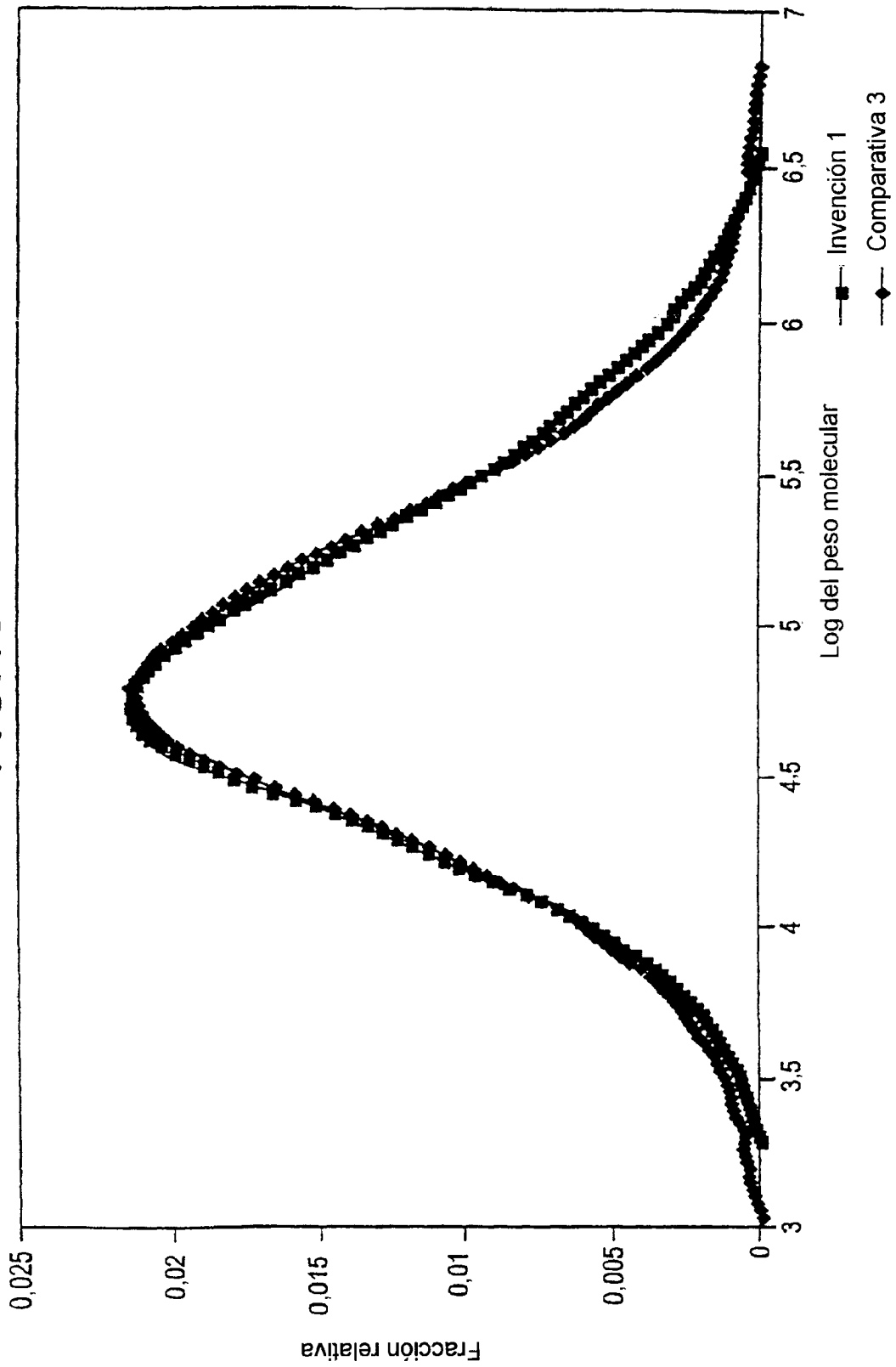


FIG.19

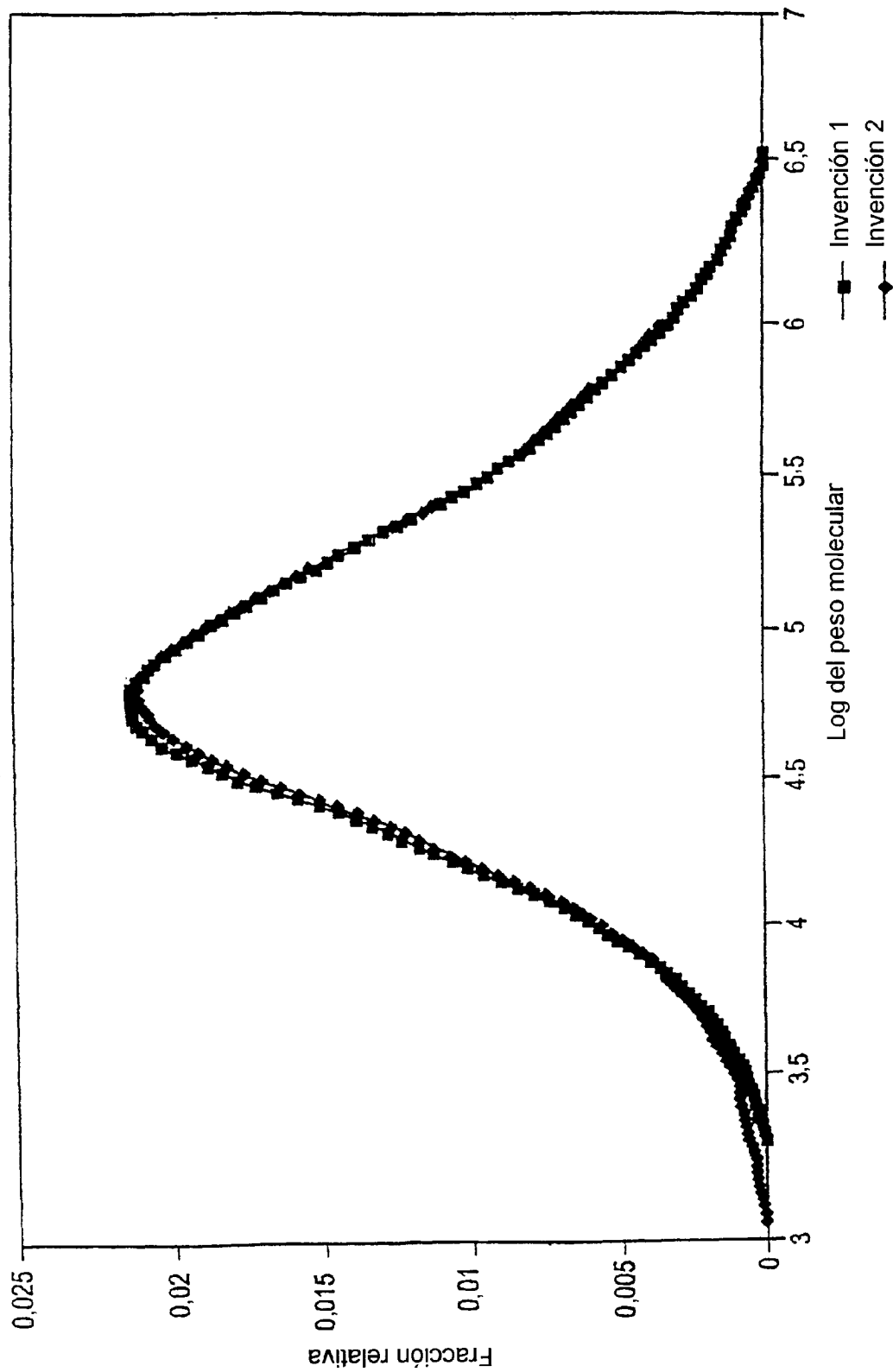


FIG.20

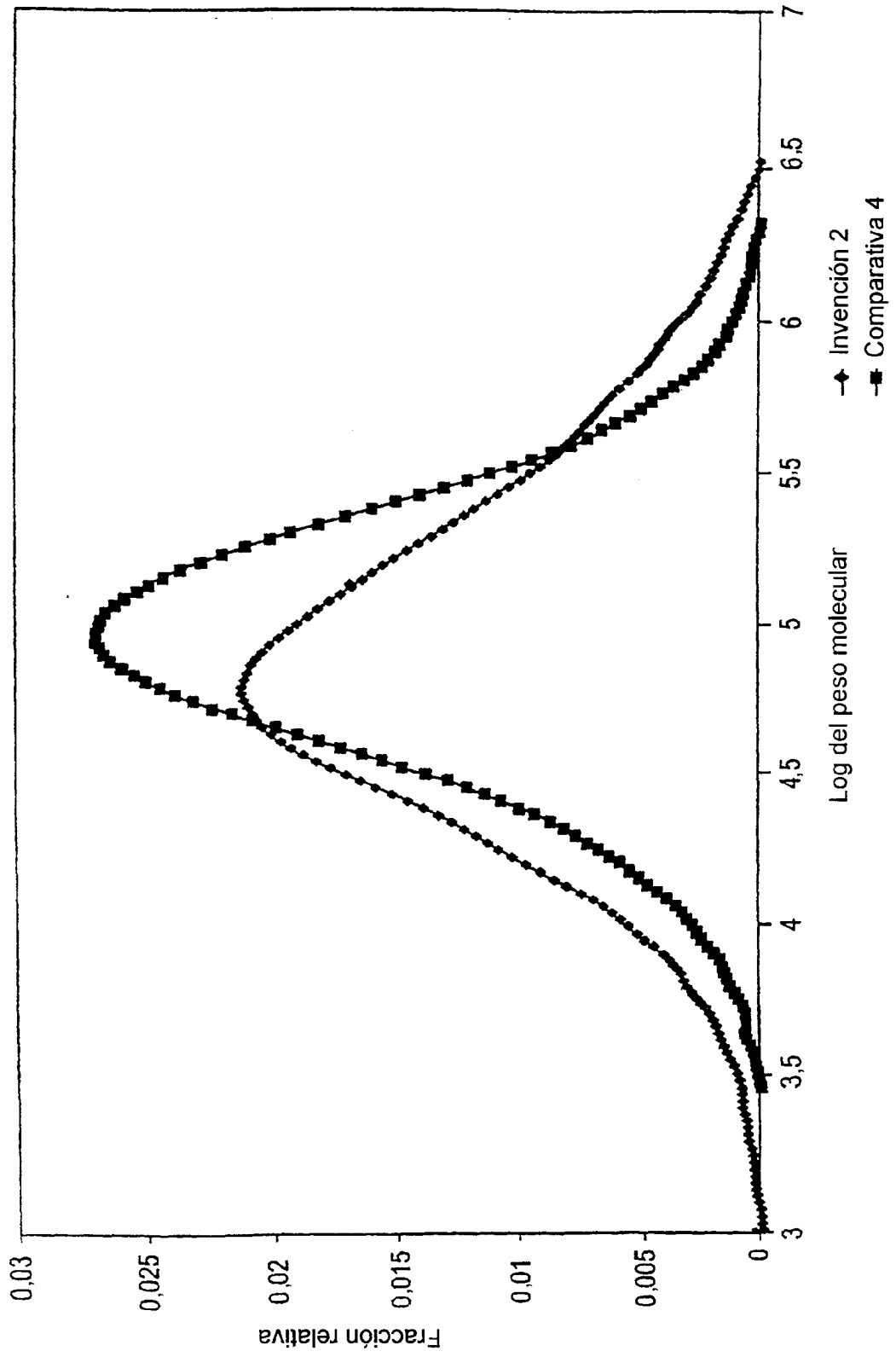


FIG.21

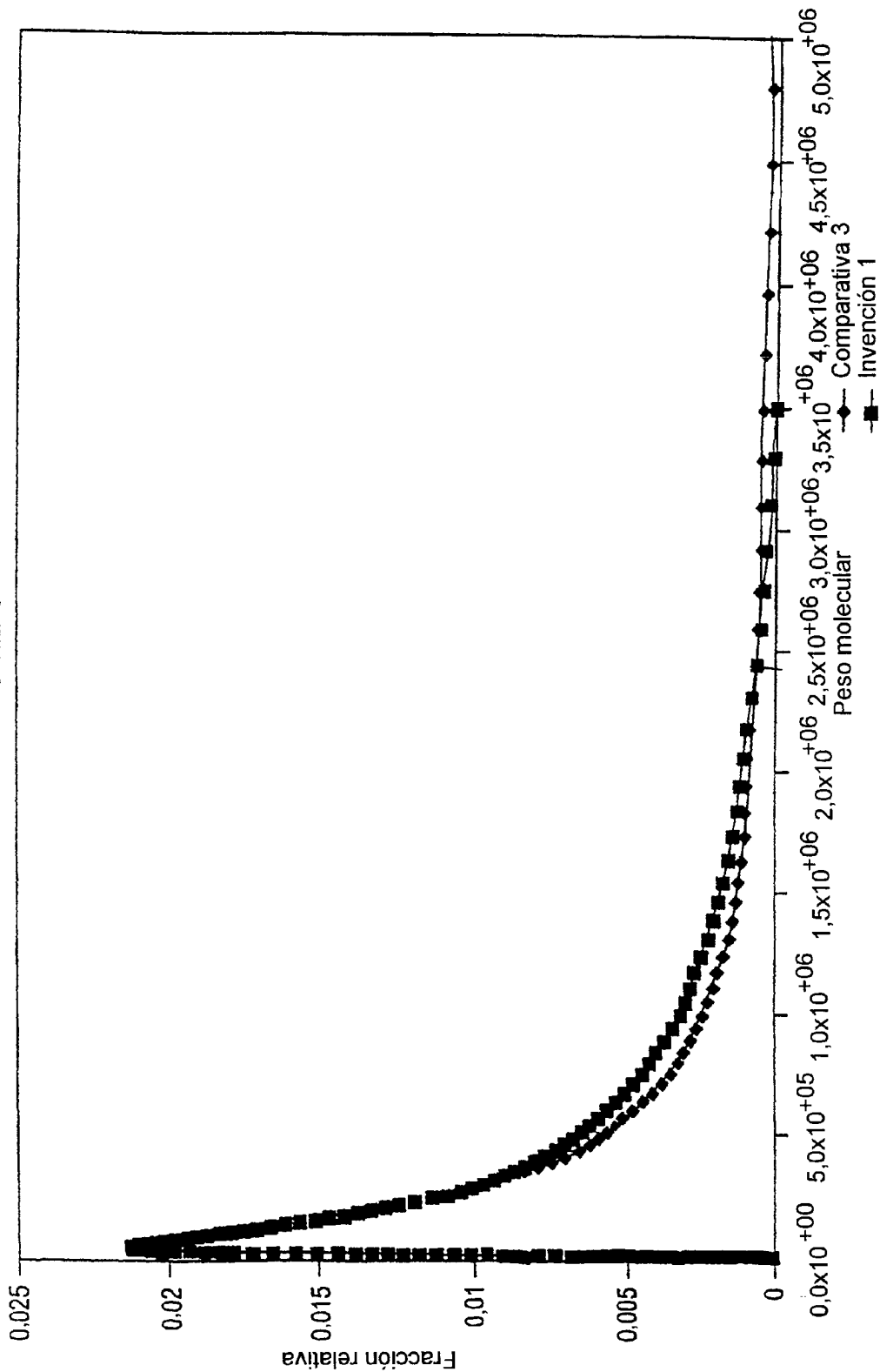


FIG.22

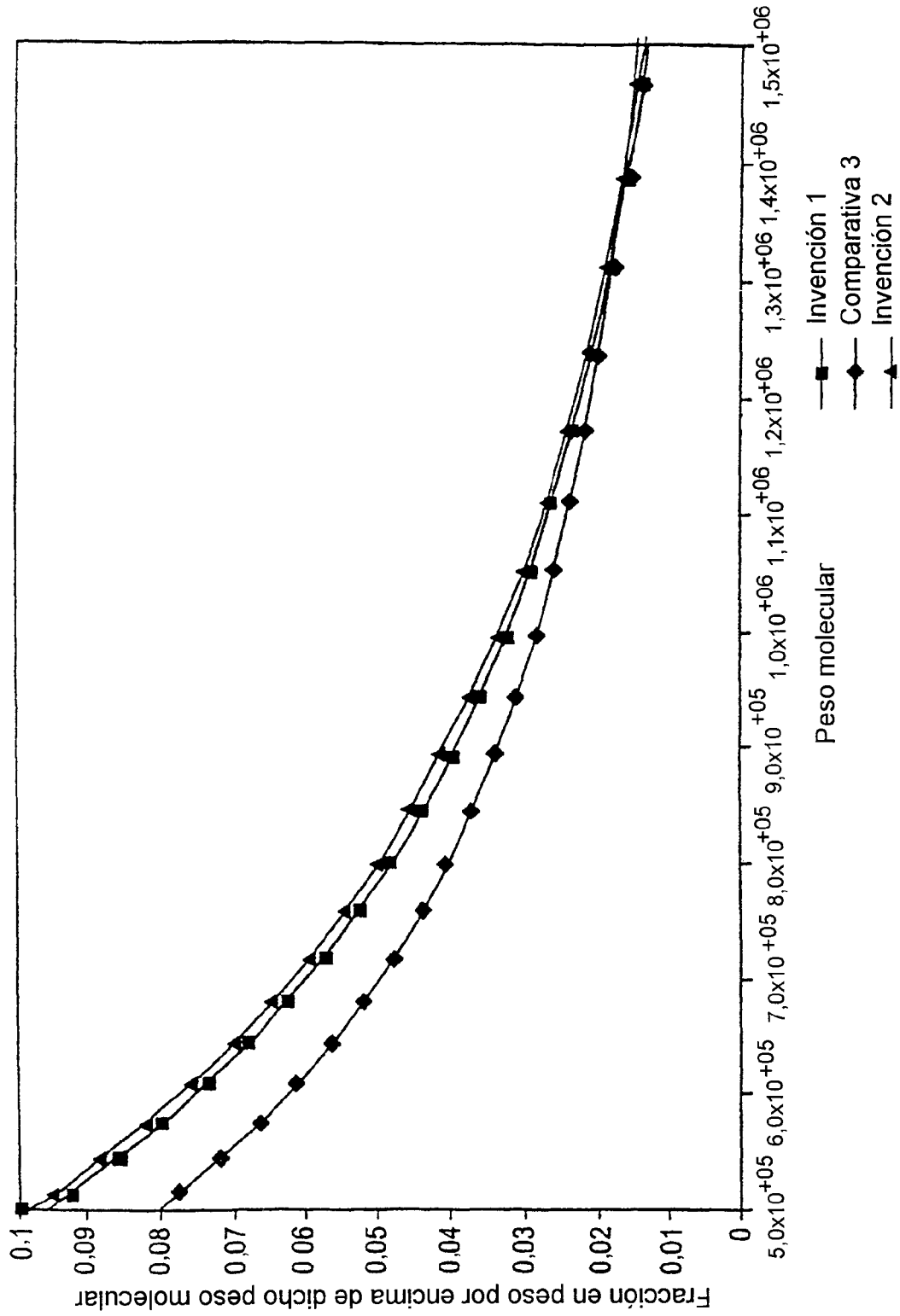


FIG.23

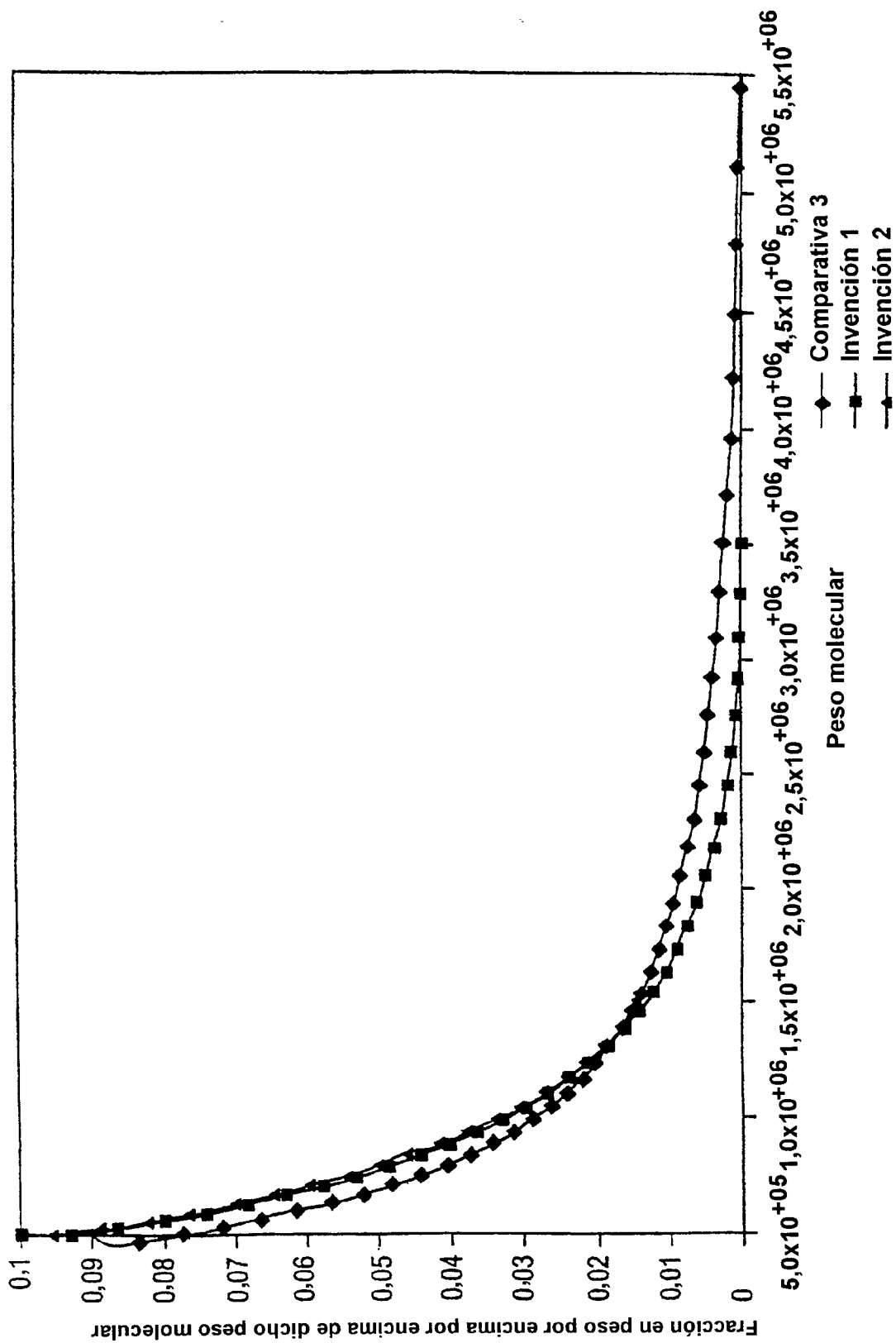


FIG.24

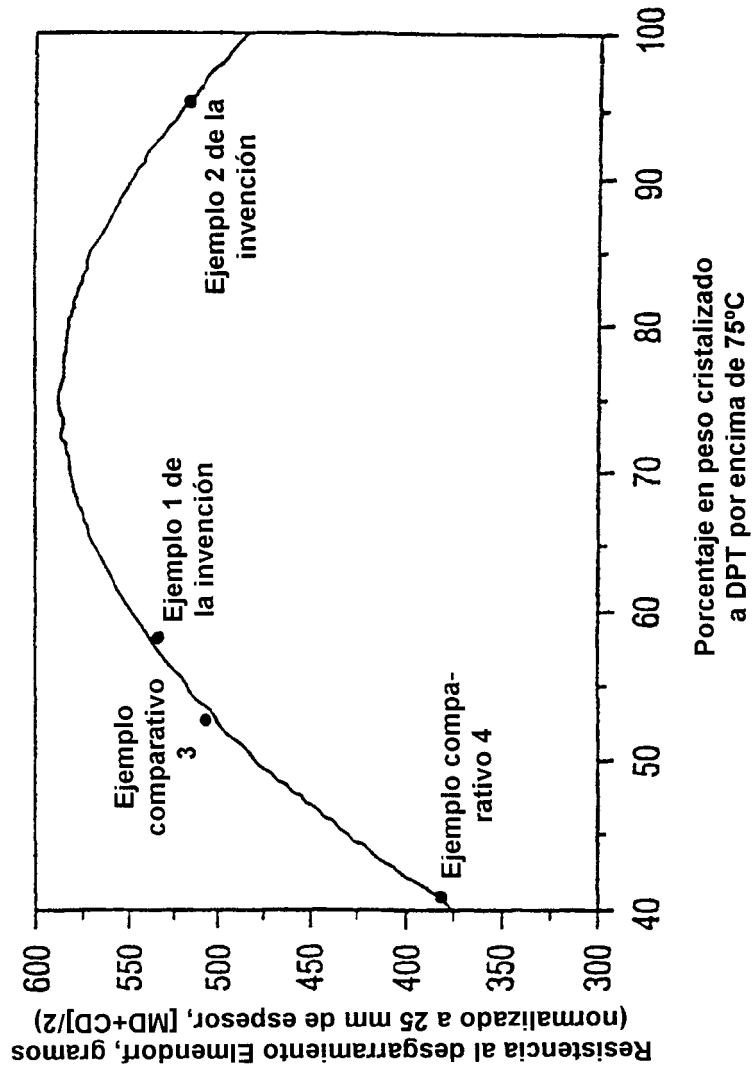


FIG.25

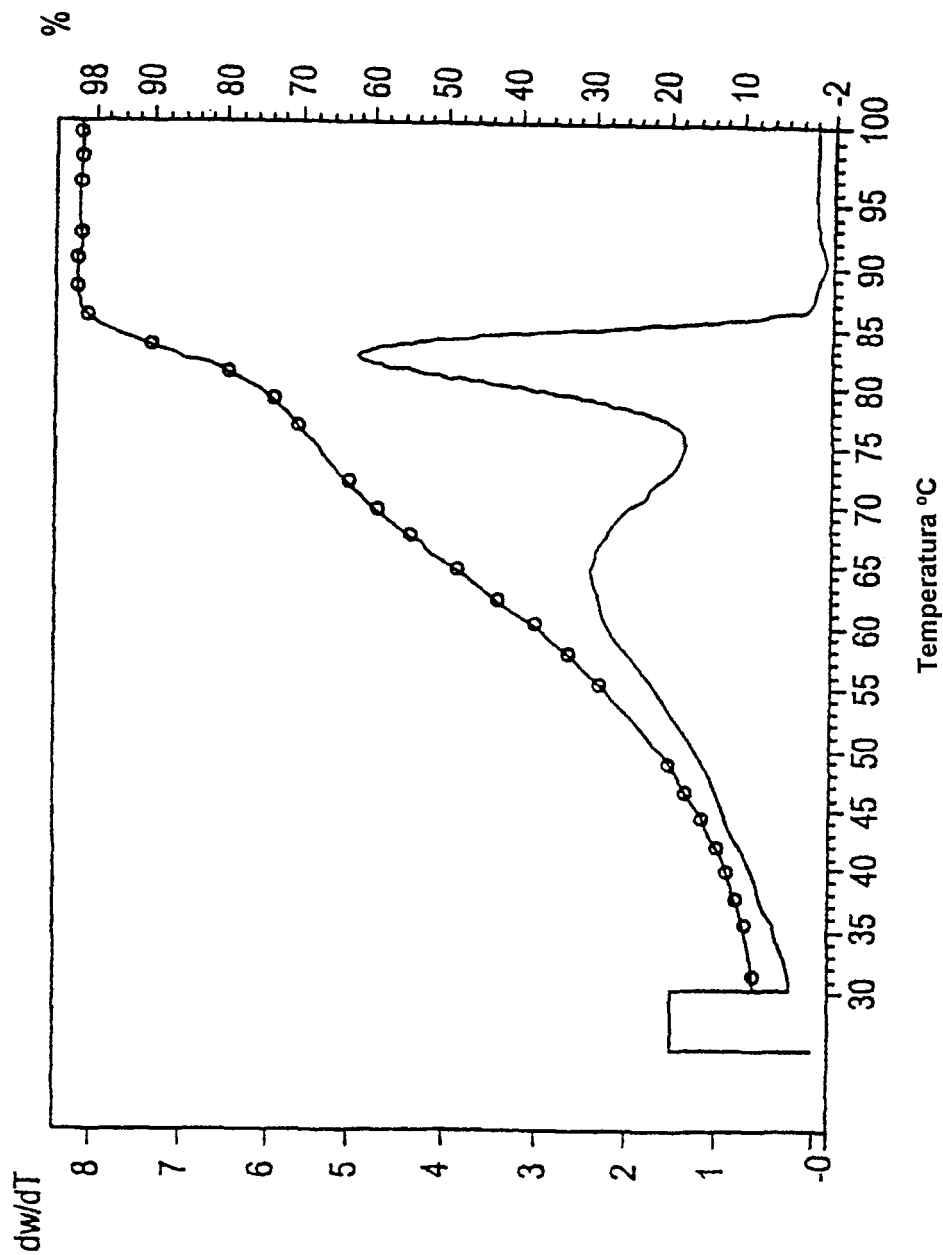


FIG.27

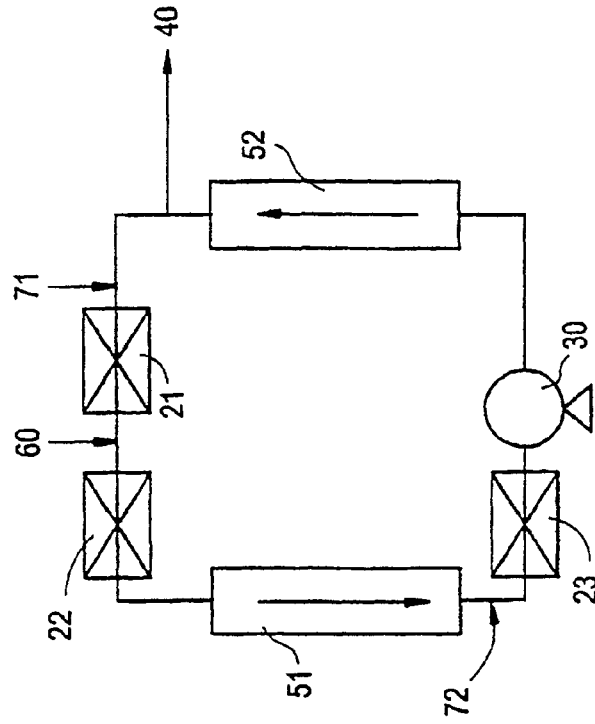


FIG.26

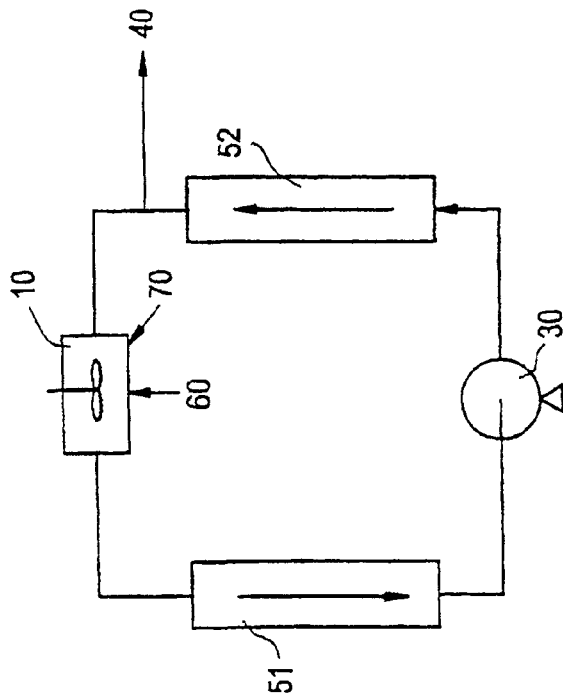


FIG.28

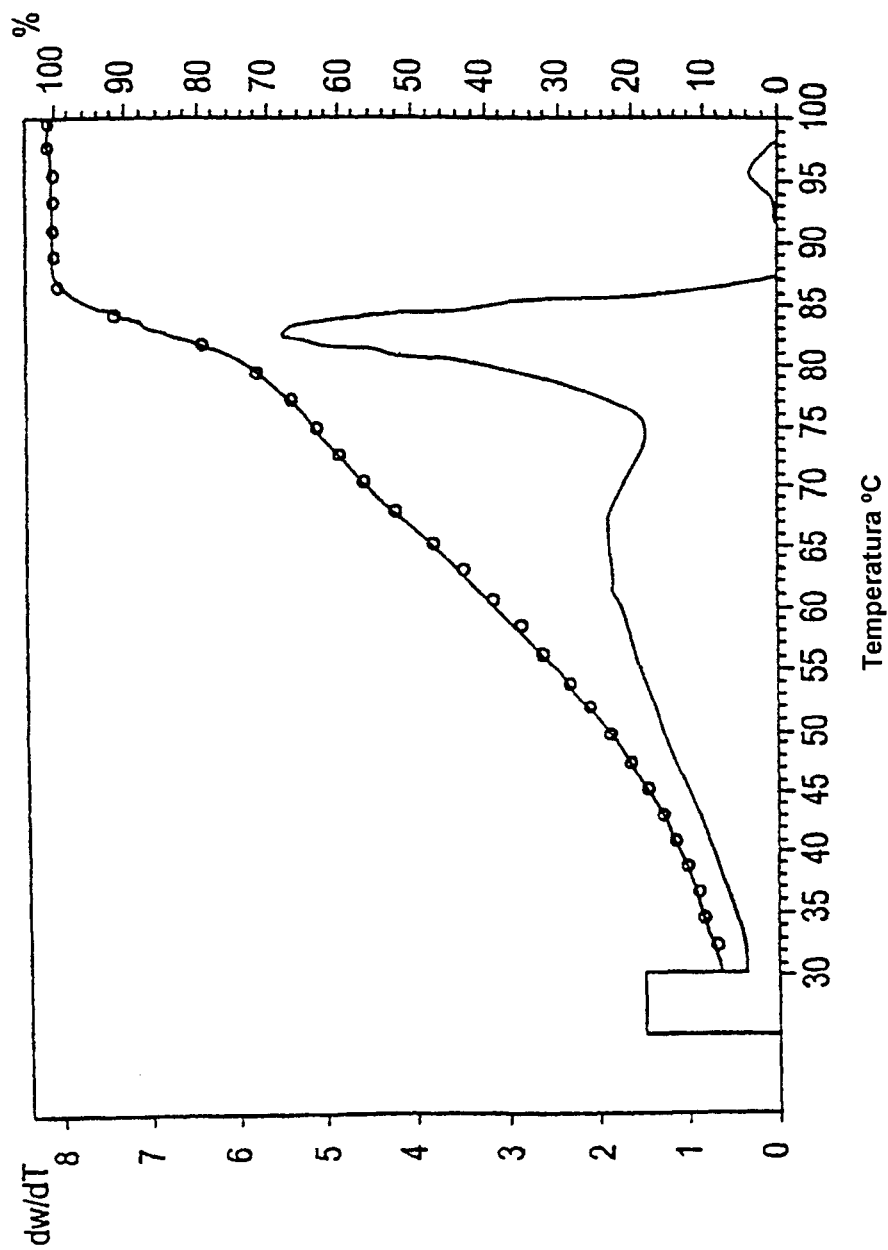


FIG.29

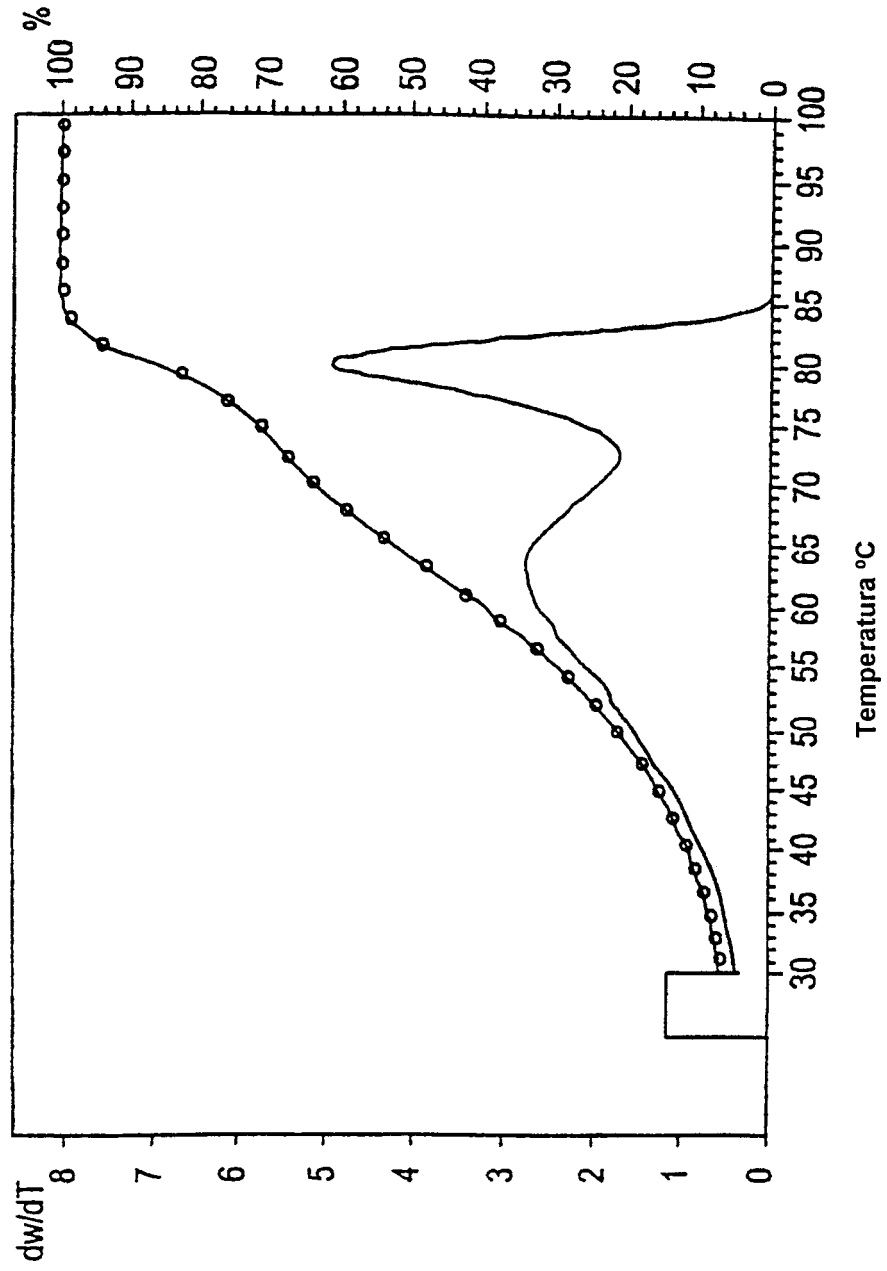


FIG.30

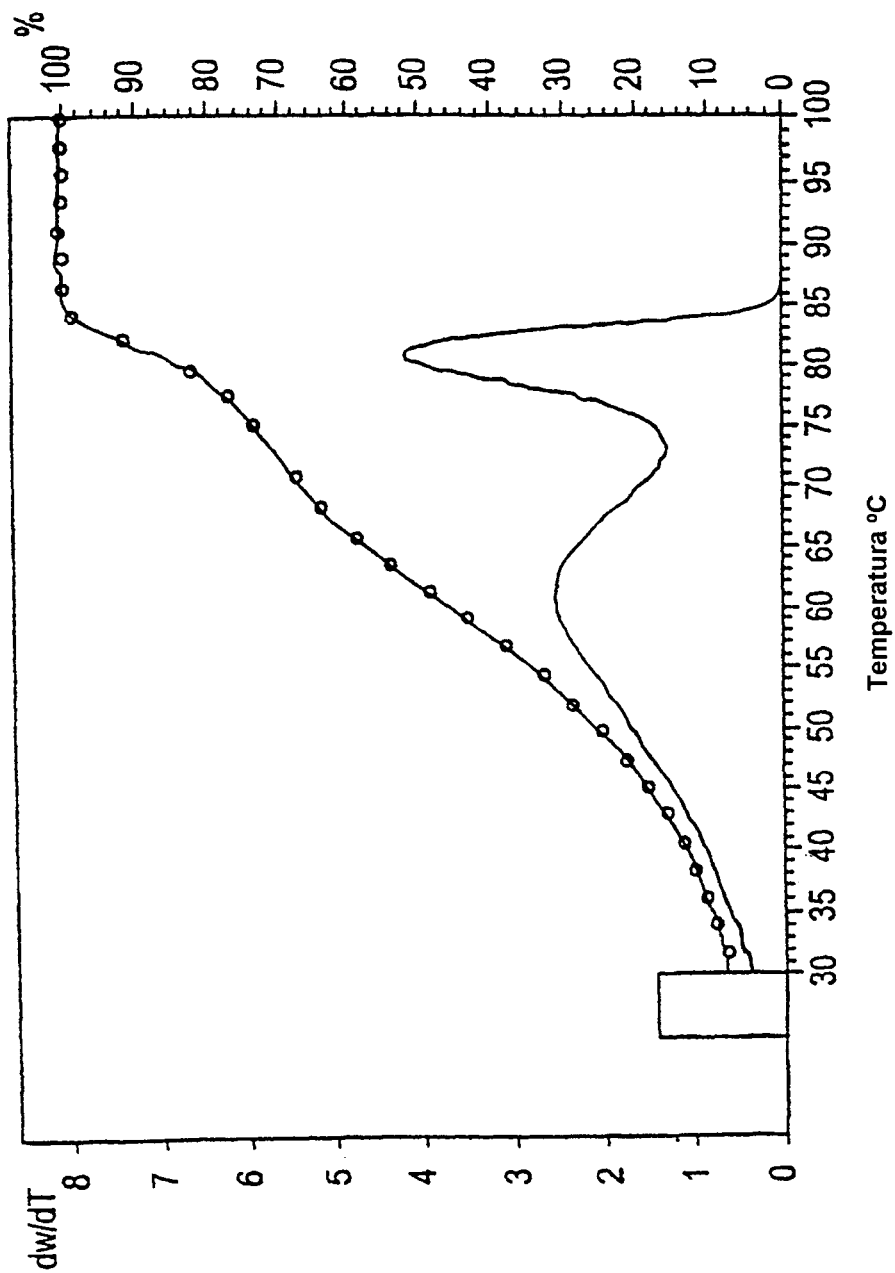


FIG.31

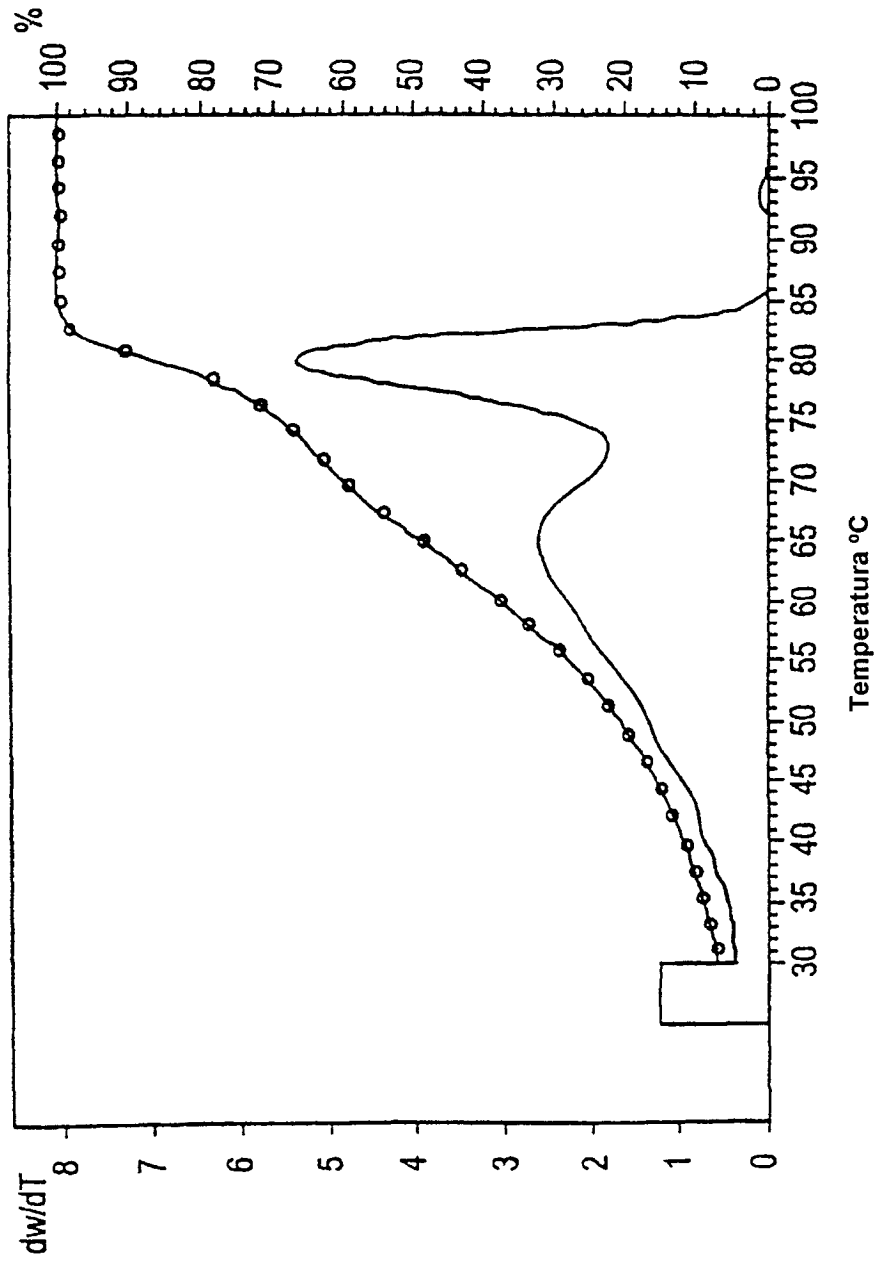


FIG.32

