

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 443 572**

51 Int. Cl.:

C08F 10/02 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

C08L 23/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.06.2010 E 10727598 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2013 EP 2440588**

54 Título: **LDPE nuevo que hace posible un alto rendimiento y buenas propiedades ópticas cuando se mezcla con otros polímeros**

30 Prioridad:

11.06.2009 US 482517

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

19.02.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KARJALA, TERESA;
SAVARGAONKAR, NILESH;
ORTEGA, JOSE;
COBLER, BRAD;
KARDOS, LORI y
YAU, WALLACE**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 443 572 T3

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

DESCRIPCIÓN

LDPE nuevo que hace posible un alto rendimiento y buenas propiedades ópticas cuando se mezcla con otros polímeros

Antecedentes de la invención

5 En la actualidad existen muchos tipos de polietileno que se fabrican y se venden. Un tipo en particular se hace por diferentes proveedores y se vende en grandes cantidades. Este polietileno se llama polietileno de alta presión por radicales libres (normalmente llamado LDPE, del inglés low density polyethylene) y se hace generalmente usando un reactor tubular o un reactor autoclave o algunas veces usando una combinación. A veces los usuarios de polímeros mezclan LDPE con otros polímeros tales como polietileno lineal de baja densidad lineal (LLDPE, del inglés linear low density polyethylene) para tratar de modificar propiedades como la capacidad de fluidez o la capacidad de procesado.

Ahora se han descubierto nuevos polímeros LDPE que especialmente cuando se mezclan con LLDPE pueden tener la capacidad de procesado mejorada, especialmente en términos de producción aumentada debido a la mayor estabilidad de burbuja, mientras se mantienen otros atributos de comportamiento.

15 Compendio de la invención

Ahora se ha hecho un polímero a base de etileno caracterizado por tener una densidad de 0,9 a 0,94 gramos por centímetro cúbico, una distribución de peso molecular (M_w/M_n) de 8 a 30, un índice de fusión (I_2) de 0,1 a 50 gramos por 10 minutos, un valor gpcBR mayor de 0,05 determinado por un Índice de Ramificación gpcBR y un valor (Y) de log_LSCDF menor de 2, y preferiblemente menor de 1,5, y lo más preferiblemente menor de 1,2. El polímero de etileno puede ser un homopolímero o un copolímero. Preferiblemente, el polímero a base de etileno puede tener una distribución de peso molecular (M_w/M_n) de 8 a 12. Al menos se puede hacer una capa de película que comprende el polímero a base de etileno, preferiblemente en donde la capa de película tiene una tensión de contracción en la dirección de la máquina (MD, del inglés machine direction) mayor de 0,105 MPa (15 psi).

25 Se pueden hacer composiciones que comprenden el polímero a base de etileno y al menos otro polímero natural o sintético, por ejemplo, por mezclas de polímeros discretos. El polímero sintético se puede seleccionar del grupo que consiste en polietileno lineal de baja densidad (LLDPE, del inglés linear low density polyethylene), polietileno de alta densidad (HDPE, del inglés high density polyethylene), y un polietileno de baja densidad (LDPE, del inglés low density polyethylene). Preferiblemente, el polímero sintético comprende LLDPE, especialmente al menos 50 por ciento o más, en peso de la composición. También se puede hacer al menos una capa de película que comprende las composiciones. Preferiblemente, el polímero de etileno tiene una relación de Mw GPC y una viscosidad a cizallamiento cero (η_0) ($\text{Pa}\cdot\text{s}$) $\log(\eta_0(\text{Pa}\cdot\text{s})) > 3,6607 * \log(\text{Mw GPC}) - 14,678$ y/o una resistencia en estado fundido a 190 °C en cN de más de 11,5 cN.

35 En otra realización, se ha hecho un polímero a base de etileno con una opacidad de superficie, S, una opacidad interna, I, ambas en unidades de % de opacidad y determinadas usando un método de Opacidad de Superficie e Interna, y un índice de fusión (I_2) en gramos por 10 minutos, donde los valores numéricos de S, I, e I_2 se corresponden con la siguiente relación:

$$S/I \geq (-2 * I_2) + 8.$$

en la que la opacidad total es menor de 9,5 %, en donde el índice de fusión es mayor de 0,5 y menor de 2.

40 En otra realización adicional, se ha hecho un polímero a base de etileno caracterizado por tener una densidad de 0,9 a 0,94 gramos por centímetro cúbico, una distribución de peso molecular (M_w/M_n) de 8 a 30, un índice de fusión (I_2) de 0,1 a 50 gramos por 10 minutos, un valor gpcBR mayor de 0,05 determinado por un Índice de Ramificación gpcBR, un valor Y de caracterización GPC-LS menor de 2, una opacidad de superficie, S, una opacidad interna, ambas en unidades de % de opacidad y determinadas usando un método de Opacidad de Superficie e Interna, donde los valores numéricos de S, I, e I_2 corresponden a la siguiente relación:

$$45 \quad S/I \geq (-2 * I_2) + 8$$

en la que la opacidad total es menor de 9,5 %.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un diagrama de un proceso que describe los elementos de un sistema de reactor de tubo descrito 100;

50 La Figura 2 es el descriptor estructural Log_LSCDF con un segmento de área positiva de tipo A1;

La Figura 3 es el descriptor estructural Log_LSCDF con un segmento de área negativa de tipo A2;

La Figura 4 es el descriptor estructural Log_LSCDF con ambos segmentos de área de tipo A1 y A2;

La Figura 5 es una vista esquemática del proceso usado para hacer los Ejemplos 1-3 y los Ejemplos Comparativos 1-2;

La Figura 6 es una vista esquemática de las temperaturas y de las zonas usadas para hacer el Ejemplo 1;

5 La Figura 7 es la distribución del peso molecular frente al Log_LSCDF para los Ejemplos de esta invención y los Ejemplos Comparativos;

La Figura 8 es la velocidad máxima y la opacidad para los Ejemplos y los Ejemplos Comparativos con LLDPE1 de la Tabla 10;

10 La Figura 9 es la velocidad máxima y el brillo para los Ejemplos y los Ejemplos Comparativos con LLDPE1 de la Tabla 10 máximo;

La Figura 10 es la velocidad máxima y la opacidad para los Ejemplos y los Ejemplos Comparativos con LLDPE1 y LLDPE2 de la Tabla 10;

La Figura 11 es la velocidad máxima y el brillo para los Ejemplos y los Ejemplos Comparativos con LLDPE1 y LLDPE2 de la Tabla 10;

15 La Figura 12 es la opacidad de superficie/interna frente al índice de fusión para el Ejemplo 1, el Ejemplo Comparativo 1 y otros Ejemplos Comparativos de la Tabla 15.

Descripción detallada de la invención

20 Sería útil una resina de LDPE (polietileno de baja densidad) que permitiera a los convertidores de película aumentar las velocidades de producción en sus líneas de película soplada con retención general de las propiedades mecánicas cuando se mezclase del 5 al 80 % (base en peso) con una resina de LLDPE (polietileno lineal de baja densidad).

25 Usando la tecnología tubular del LDPE de alta presión se desarrolla una resina con una amplia distribución de peso molecular (MWD, del inglés molecular weight distribution). Cuando esta resina se mezcla al 20 % con una resina LLDPE en una línea de película soplada, se observa un aumento del 4 al 7 % en la velocidad máxima de producción en comparación con la que se podría lograr en esta línea con una resina comparativa de LDPE.

30 El índice de fusión del polímero a base de LDPE etilénico es de 0,1 a 50 g/10 minutos, preferiblemente de 0,2 a 5 g/10 minutos. La densidad del polímero a base de LDPE etilénico es de 0,9 a 0,94 g/cm³, preferiblemente de 0,918 a 0,927 g/cm³. El polímero a base de LDPE etilénico puede tener una resistencia en estado fundido de desde 11 a 40 cN. Los polímeros a base de LDPE etilénico pueden tener una MWD (Mw/Mn) de desde 8 a 30, un gpcBR de 1,4 a 10, y una tensión de contracción MD de 15 a 40 cN.

35 El polímero a base de etileno de baja densidad puede ser un homopolímero de etileno. El polímero a base de etileno de baja densidad puede ser un interpolímero a base de etileno que comprende etileno y al menos un comonomero. Los comonomeros útiles para su incorporación en un interpolímero a base de etileno, especialmente un interpolímero de etileno/ α -olefina incluyen, pero no se limitan a, propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, y mezclas de los mismos. El etileno se copolimeriza frecuentemente con al menos una α -olefina de C₃-C₂₀, tal como propeno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

40 El polímero a base de etileno de baja densidad puede exhibir una relación numérica entre la opacidad interna, la opacidad de superficie, y el índice de fusión I₂ del polímero que es diferente a otros polímeros a base de etileno de baja densidad. El índice de fusión I₂ se determina usando el método del Índice de Fusión, que se describe más adelante en la sección de Métodos de Prueba. La opacidad interna y la opacidad de superficie se determinan usando el método de Opacidad de Superficie e Interna, que se describe más adelante en la sección Métodos de Prueba.

45 Se describe un polímero a base de etileno de baja densidad que exhibe una relación entre el valor de la respuesta de la dispersión de luz (LS, del inglés light scattering) de concentración-normalizada y el valor del logaritmo del peso molecular calibrado convencionalmente, M_{w,GPC}, que es diferente al de otros polímeros a base de etileno de baja densidad. La diferencia se recoge en una relación llamada log_LSCDF. El log_LSCDF se determina por el método de Caracterización GPC-LS, que se describe más adelante en la sección Métodos de Prueba. El polímero a base de etileno de baja densidad tiene un log_LSCDF de menos de 2.

50 En la técnica son bien conocidos los métodos para usar un reactor tubular para formar polímeros a base de etileno de baja densidad. El proceso es una reacción de polimerización tubular donde un fluido de proceso parcialmente comprimido de etileno se polimeriza por radicales libres creando una reacción altamente exotérmica. La reacción tiene lugar a altas presiones de trabajo (1.000 bares a 4.000 bares) en un flujo turbulento de fluido de proceso (por lo tanto, los polímeros a base de etileno de baja densidad también se refieren como "polímeros de alta presión") a

temperaturas máximas en el reactor de 160 °C a 360 °C, mientras que la temperatura inicial de inicio para la reacción está entre 120 °C a 200 °C. En ciertos puntos a lo largo del tubo, una parte del calor producido durante la polimerización por los radicales libres se puede eliminar a través de la pared del tubo. Los valores típicos de conversión por paso único para un reactor tubular varían de 20-40 por ciento. Los sistemas de reactor tubular también incluyen al menos un circuito de recirculación del monómero para mejorar la eficiencia de la conversión.

Para el propósito de describir el proceso, en la Figura 1 se muestra un sistema de reacción de polimerización tubular no limitante. Un sistema de reactor de tubo 100 tiene un tubo 2 con una longitud típica de 250 a 2.000 metros. La longitud y el diámetro del tubo afectan al tiempo de residencia y a la velocidad del fluido de proceso, así como a la capacidad de aportación/eliminación de calor del tubo 2. Longitudes adecuadas pero no limitantes de reactor pueden ser de entre 100 y 3.000 metros, y algunas entre 500 y 2.000 metros. El tubo 2 también tiene un diámetro interno de trabajo de 30 a 100 mm basado en el rendimiento deseado del sistema, el intervalo de presiones de trabajo, y en el grado de flujo turbulento para la mezcla y reacción. El diámetro interno de trabajo puede ampliarse y reducirse en puntos a lo largo del tubo 2 para dar cabida a diferentes partes del proceso, tales como la mezcla turbulenta, la inyección de iniciadores de reacción y alimentaciones, y la limitación del fluido de proceso (es decir, la aceleración de la velocidad del fluido de proceso a expensas de la pérdida de presión).

Volviendo a la Figura 1 y al sistema de reactor de tubo 100, se conecta a un compresor primario 4, que puede ser un compresor de múltiples etapas o dos o más compresores que funcionan en paralelo, en su lado de admisión una alimentación de monómero/comonómero fresco llamada conducto de alimentación fresca 6 y un conducto de recirculación del sistema de baja presión 8. El conducto de recirculación del sistema de baja presión 8 es uno de los dos lazos de recirculación que alimentan de nuevo el fluido de proceso volatilizado desde la sección de refino del sistema del reactor de tubo 100 a la parte frontal del proceso. En los procesos descritos, el conducto de recirculación del sistema de baja presión 8 contiene principalmente etileno, pero también puede contener comonómeros sin usar y otros aditivos del proceso, tales como agentes de transferencia de cadena residuales. El compresor primario 4 eleva la presión del fluido de proceso a una presión de 20 bares a 275 bares.

Con referencia a la Figura 1, un segundo compresor, en algunos casos llamado hipercompresor 5, que puede ser un compresor de múltiples etapas está conectado en su lado de admisión a la descarga del compresor primario 4, así como a la segunda de las dos corrientes de recirculación llamada conducto de recirculación del sistema de alta presión 26. El hipercompresor 5 eleva la presión del fluido de proceso a una presión de trabajo de 1.000 a 4.000 bares.

El hipercompresor 5 de la memoria puede ser un compresor de émbolo de movimiento alternativo debido a la alta relación de compresión entre la salida del compresor primario y el reactor, así como la alta presión de trabajo del fluido de proceso del reactor. Los hipercompresores pueden ser un compresor de una sola etapa para bajas presiones de trabajo en el reactor o compresores de múltiples etapas con refrigeración entre etapas entre algunas o en todas las etapas para mayores presiones de trabajo en el reactor.

El fluido de proceso que se descarga por el hipercompresor 5 no fluye de una manera suave y continua, sino más bien a "pulsos" con cada golpe del compresor. Esto ocurre porque el émbolo dentro de cada etapa admite y descarga el fluido de proceso compresible de una manera escalonada. Los pulsos resultantes del flujo de descarga pueden dar lugar a variaciones de presión de $\pm 10\%$ o más en la presión de trabajo. Un flujo de descarga cíclico que crea golpes de presión en el sistema puede tener efectos negativos a largo plazo sobre la integridad mecánica de las unidades del proceso, tales como el hipercompresor, la(s) línea(s) de descarga, y el reactor. A su vez, la reducción en la integridad mecánica de estos subsistemas puede afectar a la estabilidad del funcionamiento global y a la fiabilidad en términos del funcionamiento en línea, mientras que la estabilidad del proceso puede estar influenciada por los pulsos del flujo y de la presión. Además, es posible que debido a la geometría de la línea de descarga los golpes de descarga individuales de émbolos separados procedentes del mismo compresor (por ejemplo, los procedentes de un compresor de múltiples etapas con varios puntos de descarga) puedan solaparse entre sí (es decir, estar parcial o totalmente "en fase" unos con otros) lo que resulta en una amplificación de la fuerza de los pulsos de descarga combinados en una corriente común de fluido de proceso. Es una buena práctica operativa, por lo tanto, usar dispositivos mecánicos estáticos y activos tales como orificios y amortiguadores de pulsos en la(s) línea(s) de descarga del compresor para minimizar no sólo los golpes de presión, sino también para minimizar el efecto de la amplificación de los pulsos de presión en las líneas de descarga comunes en el proceso y en el equipo del sistema reactor.

Después de la presurización por el hipercompresor 5, se alimenta el fluido de proceso al tubo 2 a través del conducto 12 como una corriente de alimentación de proceso aguas arriba. En algunos procesos descritos, el fluido de proceso se divide y se alimenta al tubo 2 en diferentes localizaciones de alimentación. En tales procesos, parte del fluido de proceso se alimenta al tubo 2 a través del conducto 12 como una corriente de alimentación de proceso aguas arriba de la primera zona de reacción y las otras partes (en función del número de divisiones hechas en el fluido de proceso) se alimentarían al tubo 2 como corrientes de alimentación de proceso aguas abajo a las otras zonas de reacción a través de varios conductos 14. Las otras zonas de reacción están situadas longitudinalmente a lo largo del tubo 2 aguas abajo de la primera zona de reacción. Como se ha indicado anteriormente, puede haber más de una zona de reacción.

En los procesos donde existe más de una zona de reacción, uno o más conductos de iniciador o de catalizador de radicales libres 7 envían el iniciador o el catalizador al tubo 2 cerca o al principio de cada zona de reacción. La inyección de los iniciadores o de los catalizadores, dependiendo del aducto de polímero a base de etileno que se desea, en las condiciones de operación del proceso, inicia la reacción de los materiales de monómero/comonómero.

5 En los procesos descritos, el producto principal de esta reacción es un polímero a base de etileno y calor. El iniciador o catalizador se pueden añadir a cada zona de reacción para mejorar la conversión del monómero (y del comonómero, si se incluye) en el fluido de proceso como se discutió previamente. En un proceso descrito, se pueden añadir diferentes iniciadores o catalizadores al fluido de proceso en diferentes zonas de reacción para asegurar que se logra la temperatura pico cerca del punto de inspección y para lograr diversas temperaturas pico objeto.

10 No es crítico el tipo de iniciador de radicales libres a usar en los procesos. Ejemplos de iniciadores de radicales libres incluyen iniciadores a base de oxígeno, tales como peróxidos orgánicos (PO, del inglés organic peroxides). Iniciadores preferidos son peróxi-pivalato de t-butilo, peróxido de di-t-butilo, peróxi-acetato de t-butilo, y peróxi-2-etilhexanoato de t-butilo, y mezclas de los mismos. Estos iniciadores peróxi-orgánicos se usan en cantidades convencionales de entre 0,0001 y 0,01 por ciento en peso basado en el peso de alimentación de alta presión.

15 Catalizadores adecuados para su uso para polimerizar otros polímeros que se puedan mezclar con el nuevo LDPE descrito en este documento incluyen cualquier compuesto o combinación de compuestos que se adapte para preparar los polímeros de la composición o del tipo deseado. Se pueden emplear catalizadores heterogéneos y homogéneos, y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, se pueden usar catalizadores heterogéneos, que incluyen las bien conocidas composiciones de Ziegler-Natta, especialmente los haluros de metales del Grupo 4 soportados sobre haluros de metales del Grupo 2 o haluros y alcóxidos mixtos y los bien conocidos catalizadores a base de cromo o vanadio. En algunas realizaciones, los catalizadores para su uso pueden ser catalizadores homogéneos que comprenden un compuesto organometálico o complejo de metal relativamente puro, especialmente compuestos o complejos a base de metales seleccionados de los Grupos 3-10 o de la serie de los lantánidos. Si en un sistema se usa más de un catalizador, se prefiere que cualquier catalizador empleado no afecte de forma significativa y perjudicial al rendimiento de otro catalizador bajo las condiciones de polimerización. Es deseable que ningún catalizador reduzca su actividad en más de un 25 por ciento, más preferiblemente en más de 10 por ciento en las condiciones de la polimerización. Ejemplos de sistemas de catalizadores preferidos se pueden encontrar en los Documentos de Patente de los EE.UU. de números 5.272.236 (Lai, et al.); 5.278.272 (Lai, et al.); 6.054.544 (Finlayson, et al.); 6.335.410 (Finlayson, et al.); 6.723.810 (Finlayson, et al.); Solicitud Publicada de PCT de números WO 2003/091262 (Boussie, et al.); 2007/136497 (Konze, et al.); 2007/136506 (Konze, et al.); 2007/136495 (Konze, et al.), y 2007/136496 (Aboeilla, et al.). Otros catalizadores adecuados se pueden encontrar en la Publicación de Documento de Patente de los EE.UU. de número 2007/0167578 (Arriola, et al.).

20 La reacción de polimerización por radicales libres que resulta en el aducto de polímero a base de etileno descrito se produce en cada zona de reacción donde está presente el iniciador o el catalizador. La reacción es una reacción exotérmica que genera una gran cantidad de calor. Sin refrigeración, el aumento de la temperatura adiabática en el fluido de proceso y en el aducto del polímero a base de etileno (que absorbe y retiene el calor) podría dar lugar a reacciones desfavorables. Tales reacciones pueden incluir la descomposición del etileno (donde el etileno y el polietileno se descomponen en una reacción sin combustión en sus productos base).

25 En algunos procesos, la temperatura del fluido de proceso se reduce eliminando el calor a través de la pared del tubo 2 al inducir un flujo de calor con un medio de eliminación de calor. Un medio de eliminación de calor es un fluido usado para absorber el calor y eliminarlo del sistema de reacción de tubo 100, tal como etilen glicol, agua, o aire. Cuando el medio de eliminación de calor es un líquido, se puede usar un intercambiador de calor 30, que puede ser tan simple como un sistema de enfriamiento "encamisado" 1-1, o un sistema complejo de refrigeración de múltiples pasos para efectuar la transferencia de calor y enfriar el fluido de proceso y el aducto de polímero a base de etileno. Ejemplos no limitantes de intercambiadores de calor y las técnicas para la eliminación de calor se describen en Perry, Robert H., Ed., Perry's Chemical Engineers' Handbook, Capítulo 10, McGraw-Hill Book Co. (6ª ed., 1984) y McCabe, Warren L, et al., Unit Operations of Chemical Engineering, McGraw-Hill, Inc. (5ª ed., 1993). Cuando el medio de eliminación de calor es un gas, se pueden usar ventiladores para la convección del calor hacia el exterior del tubo de reactor 2. El medio de eliminación de calor tendrá un caudal másico, una temperatura de entrada, y una temperatura de salida. Cuando se usa el medio de eliminación de calor para eliminar el calor del sistema de reacción de tubo 100, la temperatura de entrada del medio de eliminación de calor en el intercambiador de calor 30 es menor que la temperatura de salida. La diferencia entre las temperaturas de entrada y de trabajo para un caudal másico dado es reflejo del calor eliminado del proceso, dada la capacidad calorífica del medio de eliminación de calor y de la capacidad del tubo 2 para transferir el calor al medio de eliminación de calor.

30 En algunos procesos, se añaden agentes de transferencia de cadena para mezclarse lo más homogéneamente posible con el fluido de proceso antes de su introducción en el tubo 2. Dependiendo de la disposición física del sistema de reactor de tubo 100 y de las características químicas del fluido de proceso y de los CTAs (del inglés chain transfer agents), tal mezcla se puede lograr inyectando los CTAs en la entrada del compresor impulsor 21 para el conducto de recirculación del sistema de baja presión 8, en la entrada del compresor primario 4, a la entrada del hipercompresor 5, a la salida del hipercompresor 5, a la entrada del tubo 2 o junto con la primera inyección del

peróxido. Para el proceso mostrado en la Figura 1, los CTAs se inyectan en el sistema de reacción 100 a través de la fuente de CTA 23 a la entrada del compresor primario 4.

5 Aunque en la Figura 1 no se muestra en gran detalle el sistema de reactor de tubo 100, es posible la alimentación selectiva de los CTAs al reactor de tubo 2. En algunos procesos, el fluido de proceso se divide en una corriente de alimentación de proceso de aguas arriba y en al menos una corriente de alimentación de proceso de aguas abajo después de la presurización por el hipercompresor 5. En tales casos, los CTAs se pueden alimentar en el tubo 2 de forma selectiva al ser inyectados en los conductos 12 ó 14 en lugar de usar la fuente de CTA 23 como se muestra en la Figura 1. En determinados casos, los CTAs se pueden inyectar desde la fuente de CTA 23 sólo en la corriente de alimentación del proceso de aguas arriba a través del conducto 12. En procesos donde el hipercompresor 5 contiene múltiples etapas o fases, el fluido de proceso se puede dividir en una alimentación de proceso de aguas arriba y en al menos una corriente de alimentación de proceso de aguas abajo a la entrada del hipercompresor 5. En tales casos, los CTAs se pueden alimentar selectivamente desde la fuente de CTA 23 ya sea en la alimentación de proceso de aguas arriba o al menos una alimentación de proceso de aguas abajo antes de la presurización por el hipercompresor 5, o, como se ha indicado anteriormente, en los conductos 12 ó 14 después de la presurización. Esta flexibilidad en el procedimiento descrito con respecto a la inyección de los CTAs desde la fuente de CTA 23 permite la inyección selectiva de los CTAs sólo en la primera zona de reacción, sólo en algunas o en la totalidad de al menos una de las zonas de reacción. También permite la inyección de diferentes CTAs, incluyendo CTAs con diferentes características de constantes de transferencia de cadena (Cs), que se inyectan desde la fuente de CTA 23 en diferentes zonas para optimizar el rendimiento del sistema de reacción y las propiedades del aducto de polímero a base de etileno.

En algunos procesos, la fuente de CTA 23 puede estar compuesta de diferentes fuentes individuales de agentes de transferencia de cadena. Aunque no se muestran en la Figura 1, las fuentes individuales de agente de transferencia de cadena se pueden distribuir de forma individual o combinada en una corriente común que se inyecta en un punto común.

25 Volviendo a la Figura 1 y al sistema de reactor de tubo 100, una mezcla de polímero a base de etileno formado a partir de la reacción, monómero que no ha reaccionado (y comonómero), y alimentaciones sin usar, tales como disolventes y CTAs, o productos de degradación y de reacciones secundarias, pasan desde la salida del tubo 16 a las partes de separaciones del proceso. La parte de separación y de recirculación del proceso del sistema de reactor de tubo 100 incluye un separador de alta presión (HPS, del inglés high pressure separator) 18, que recibe el polímero producto y la mezcla de fluido de proceso desde la salida del tubo 2. El HPS 18 separa la mayor parte del monómero del aducto de polímero a base de etileno. Las colas del HPS 18 envían al aducto del polímero y cualquier monómero/comonómero sin reaccionar restante y otras alimentaciones no usadas que podrían estar disueltas con el aducto del polímero, al separador de baja presión (LPS, del inglés low pressure separator) 20. La corriente de compuestos ligeros de alta presión pasa a través del conducto de recirculación del sistema de alta presión 26, que puede incluir un sistema de refinado 24 para enfriar y purificar la corriente y purgar los gases inertes, y se vuelve a unir al fluido de proceso que pasa desde el compresor primario 4 al hipercompresor 5.

Con referencia a la Figura 1, el LPS 20 separa cualquier monómero/comonómero restante y las alimentaciones no usadas del aducto de polímero al operar en condiciones de vacío o de presión ligeramente por encima de la atmosférica. El LPS 20 opera en un intervalo de presión de 4 a 1,2 bares absolutos para extraer los gases arrastrados. El aducto de polímero a base de etileno resultante, todavía fundido procedente del procesado, pasa por las colas del LPS 20 a las etapas de acabado, tales como extrusión, enfriamiento, y granulación. Los compuestos ligeros del LPS 20 pasan a través del conducto de recirculación del sistema de baja presión 8, donde su presión se impulsa desde alrededor de la presión atmosférica a la por menos presión requerida para el correcto funcionamiento del compresor primario 4. El compresor de refuerzo de baja presión 21 puede tener un número de etapas. El polímero producto resultante se desgasifica de reactivos volátiles y la eficiencia global del sistema se mejora por la recirculación del monómero no usado a la parte inicial del sistema de reacción 100.

Las corrientes de recirculación, tanto en el conducto de recirculación del sistema de baja presión 8 y como en el conducto de recirculación del sistema de alta presión 26 contienen típicamente una parte de los agentes de transferencia de cadena. Más a menudo que no, el conducto de recirculación del sistema de alta presión 26 a menudo contiene una concentración significativa del agente de transferencia de cadena de bajo-Cs, ya que éste no se consume por completo durante el proceso de reacción. En algunos de los procesos descritos, al alcanzar la producción de estado estacionario, la cantidad añadida de CTA fresco de bajo Cs al proceso a través de la fuente de CTA 23 es relativamente pequeña en comparación con la cantidad presente en los conductos de recirculación de baja y alta presión 8 y 26, respectivamente.

55 Los productos de uso final hechos usando los polímeros a base de etileno descritos incluyen todos los tipos de películas (por ejemplo, revestimientos por soplado, fundido y extrusión (monocapa o multicapa)), artículos moldeados (por ejemplo, artículos moldeados por soplado y roto-moldeado), revestimientos y formulaciones de alambres y cables, aplicaciones de reticulación, espumas (por ejemplo, sopladas con células abiertas o cerradas), y otras aplicaciones termoplásticas. Los polímeros a base de etileno descritos son también útiles como un componente de mezcla con otras poliolefinas, tales como los polímeros descritos en el Documento de número de serie provisional de los EE.UU. 61/165.065, DOWLEX LLDPE, elastómeros de poliolefinas ENGAGE, plastómeros

de poliolefinas AFFINTY, Copolímeros de Bloque de Olefinas INFUSE, plastómeros y elastómeros VERSIFY -todos producidos por The Dow Chemical Company-, y polímeros EXACT, polímeros EXCEED, polímeros VISTAMAXX – ambos producidos por ExxonMobil. También se pueden mezclar con el nuevo LDPE descrito en este documento ASTUTE y SCLAIR producidos por Nova Chemicals.

- 5 Entre los tipos de películas que se producen como productos de uso final a partir de los polímeros a base de etileno descritos incluyen películas de laminación, películas de ensilaje, selladores, silobolsas, películas de estiramiento; polietileno orientado biaxialmente, embalaje de muestra, películas retráctiles, sobre-envolturas, películas de embalar, revestimientos de liberación y sacos de suministro de alta resistencia. Además, también se pueden producir revestimientos por soplado, fundido y extrusión (monocapa o multicapa) usando los polímeros a base de etileno descritos.

Definiciones

- 15 Los términos "mezcla" o "mezcla de polímeros" generalmente significan una mezcla de dos o más polímeros. Una mezcla puede o no ser miscible (sin fases separadas a nivel molecular). Una mezcla puede ser o no ser de fases separadas. Una mezcla puede o no contener uno o más configuraciones de dominio, determinadas a partir de espectroscopia de transmisión de electrones, dispersión de luz, dispersión de rayos X, y otros métodos conocidos en la técnica.

El término "comparable" significa similar o igual.

- 20 El término "composición" incluye una mezcla de materiales que comprende la composición así como productos de reacción y los productos de descomposición formados a partir de la interacción y de la reacción entre los materiales de la composición.

El término "polímero a base de etileno" se refiere a un polímero que contiene más del 50 por ciento en moles de monómero de etileno polimerizado (basado en la cantidad total de monómeros polimerizables), y, opcionalmente, puede contener al menos un comonómero. Un homopolímero de etileno es un polímero a base de etileno.

- 25 El término "interpolímero de etileno/ α -olefina" se refiere a un interpolímero que contiene más de 50 por ciento en moles de monómero de etileno polimerizado (basado en la cantidad total de monómeros polimerizables), y al menos una α -olefina.

El término "homopolímero" es un polímero que contiene sólo un único tipo de monómero.

- 30 El término "interpolímero" se refiere a polímeros preparados por la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. El término interpolímero incluye copolímeros, empleados generalmente para referirse a los polímeros preparados a partir de dos monómeros diferentes, y a los polímeros preparados a partir de más de dos tipos diferentes de monómeros, tales como terpolímeros.

- 35 El término "LDPE" también se puede referir como "polímero de etileno de alta presión" o "polietileno altamente ramificado" y se define para significar que el polímero está en parte o en su totalidad homopolimerizado en reactores de autoclave o tubulares a presiones por encima de 91 MPa absolutos (13.000 psig) con el uso de iniciadores de radicales libres, tales como peróxidos (véase, por ejemplo, el Documento de Patente de los EE.UU. de número 4.599.392 (McKinney, et al.)).

El término "polímero" se refiere a un compuesto preparado al polimerizar monómeros, ya sean del mismo o de un tipo diferente de monómero. El término polímero abarca los términos "homopolímero" e "interpolímero".

- 40 El término "desviación estándar" es una cantidad que mide la difusión o dispersión de la distribución a partir de un valor medio. Ver Perry, Robert H., Ed. Perry's Chemical Engineers' Handbook, McGraw-Hill Book Co. (6ª ed, 1984); también Miller, Irwin, Probability and Statistics for Engineers, Prentice Hall (4ª ed, 1990).

- 45 Los términos "estado estacionario" y "condición(es) de estado estacionario" son una condición donde las propiedades de cualquier parte de un sistema son constantes durante un proceso. Ver Lewis, Richard J., Sr., Hawley's Condensed Chemical Dictionary, Wiley-Interscience (15ª ed., 2007); también Himmelblau, David M., Basic Principles and Calculations in Chemical Engineering, Prentice Hall (5ª ed., 1989).

El término "Valor Y de caracterización GPC-LS" se define como el mismo que el término "Log_LSCDF" y se calcula matemáticamente en la Ecuación 13-15 de más abajo como $\log(\text{LSCDF})+3,5$.

Métodos de prueba

Densidad

- 50 Las muestras para la medición de la densidad se preparan según la norma ASTM D 1928. Las mediciones se realizan dentro de una hora del prensado de la muestra usando el Método B de la norma ASTM D 792.

Índice de fusión

El Índice de Fusión, o I_2 , se mide según la norma ASTM D 1238, Condición 190 °C/2,16 kg.

Resistencia en estado fundido

5 Las mediciones de la resistencia en estado fundido se llevan a cabo en un Gottfert Rheotens 71.97 (Göettfert Inc., Rock Hill, SC) unido a un reómetro capilar Gottfert Rheotester 2000. Se extruye una masa fundida de polímero a través de una boquilla capilar con un ángulo plano de entrada (180 grados) con un diámetro capilar de 2,0 mm y una relación de aspecto (longitud del capilar/radio del capilar) de 15.

10 Después de equilibrar las muestras a 190 °C durante 10 minutos, el pistón se desplaza a una velocidad constante de pistón de 0,265 mm/segundo. La temperatura estándar del ensayo es 190 °C. La muestra se extrae uniaxialmente a un conjunto de pinzas de aceleración localizadas a 100 mm por debajo de la boquilla con una aceleración de 2,4 mm/segundo². La fuerza de tracción se registra como una función de la velocidad de recogida de los rodillos de presión. La resistencia en estado fundido se expresa como la fuerza en la meseta (cN) antes de la rotura de la cadena. Se usan las siguientes condiciones en las mediciones de la resistencia en estado fundido: Velocidad del émbolo = 0,265 mm/segundo; aceleración de la rueda = 2,4 mm/s²; diámetro del capilar = 2,0 mm; longitud del capilar = 30 mm; y diámetro del cilindro = 12 mm.

Viscosidad a cizallamiento cero

20 La viscosidad a cizallamiento cero se determina por pruebas de fluencia como se discute en Sammler, R. L., T. P. Karjala, W. Huang, M. A. Mangnus, L. G. Hazlitt, y M. S. Johnson, "Zero-Shear Viscosity/Molecular Weight Method for the Detection of Long-Chain Branching in Polyolefins", SPE ANTEC Proceedings, Chicago, 1023 (17 al 20 de Mayo de 2004).

25 Un valor de viscosidad a cizallamiento cero (η_0), en Pascales-segundos a 190 °C, se obtiene a través de una prueba de fluencia que se lleva a cabo en un reómetro de tensión controlada AR-G2 (TA Instruments, New Castle, Delaware) usando placas paralelas de 25 mm de diámetro mantenidas a 190 °C. Se añaden dos mil ppm de antioxidante, una mezcla 2:1 de IRGAFOS 168 e IRGANOX 1010 (Ciba Specialty Chemicals; Glattbrugg, Suiza) para estabilizar cada muestra antes de su moldeo por compresión. A la temperatura de la prueba se inserta un disco de muestra moldeado por compresión entre las placas y se deja que alcance el equilibrio durante 5 minutos. A continuación se baja la placa superior a 50 μ m por encima de la separación deseada de prueba (1,5 mm). Se recorta cualquier material superfluo y se baja la placa superior hasta la separación deseada. Las mediciones se realizan bajo purga de nitrógeno a un caudal de 5 l/minuto. El tiempo de fluencia se ajusta para 2 horas.

30 Se aplica una baja tensión de cizallamiento de 20 Pascales para la totalidad de las muestras para asegurar que la velocidad de cizallamiento es lo suficientemente baja como para estar en la región Newtoniana. El estado estacionario se determina tomando una regresión lineal para todos los datos en la última ventana de tiempo del 10 % de la representación gráfica de $\log J(t)$ frente a $\log(t)$, donde $J(t)$ es el control de la fluencia y t es tiempo de fluencia. Si la pendiente de la regresión lineal es mayor de 0,97, se considera que se ha alcanzado el estado estacionario. La velocidad de cizallamiento en el estado estacionario se determina a partir de la pendiente de la regresión lineal de la totalidad de los puntos de datos en la última ventana de tiempo del 10 % de la gráfica de ϵ vs. t , donde ϵ es la deformación. La viscosidad a cizallamiento cero se determina a partir de la relación de la tensión aplicada (20 Pascales) a la velocidad de cizallamiento en estado estacionario.

40 Se lleva a cabo una prueba de cizallamiento oscilatorio de pequeña amplitud antes y después de la prueba de fluencia sobre la misma muestra de 0,1 a 100 radianes/segundo. Se comparan los valores de la viscosidad compleja para las dos pruebas. Si la diferencia de los valores de la viscosidad a 0,1 radianes/segundo es mayor de 5 %, se considera que la muestra se puede haber degradado durante la prueba de fluencia, y se descarta el resultado.

Determinación de la cristalinidad por DSC

45 Para medir la cristalinidad de una muestra a una temperatura dada para un amplio intervalo de temperaturas se puede usar la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC, del inglés Differential Scanning Calorimetry). Para los Ejemplos, se usa un DSC modelo Q1000 de TA (TA Instruments, New Castle, Delaware) equipado con un accesorio de enfriamiento RCS (del inglés Refrigerated Cooling System – Sistema de Enfriamiento Refrigerado) y un módulo de muestreo automático para realizar las pruebas. Durante la prueba se usa un flujo de gas de purga de nitrógeno de 50 ml/minuto. Cada muestra se presiona en una película fina y se funde en la prensa a aproximadamente 175 °C; a continuación la muestra fundida se enfría por aire a temperatura ambiente (~25 °C). Una muestra de 3-10 mg del material enfriado se corta en un disco de 6 mm de diámetro, se pesa, se coloca en un recipiente ligero de aluminio (ca 50 mg), y se cierra de forma segura. A continuación se analiza la muestra para su comportamiento térmico.

55 El comportamiento térmico de la muestra se determina cambiando hacia arriba y hacia abajo la temperatura de la muestra para crear una respuesta frente al perfil de temperatura. Primero se calienta rápidamente la muestra a 180 °C y se mantiene en un estado isotérmico durante 3 minutos con el fin de eliminar cualquier historia térmica anterior. A continuación, la muestra se enfría a -40 °C a una velocidad de enfriamiento de 10 °C/minuto y se mantuvo a -40 °C

durante 3 minutos. A continuación se calienta la muestra a 150 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/minuto. Se registran las curvas de enfriamiento y del segundo calentamiento. Los valores determinados son la temperatura pico de fusión (T_m), la temperatura pico de cristalización (T_c), el calor de fusión (H_f), y el % de cristalinidad para las muestras de polietileno calculadas usando la Ecuación 1:

$$5 \quad \quad \quad \% \text{ de Cristalinidad} = [(H_f \text{ (J/g)}) / (292 \text{ J/g})] \times 100 \quad \quad \quad (\text{Ec. 1})$$

El calor de fusión (H_f) y la temperatura pico de fusión se obtienen a partir de la segunda curva de calor. La temperatura pico de cristalización se determina a partir de la curva de enfriamiento.

Espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR)

10 Las insaturaciones se midieron por FTIR en un modelo Nexus 470 de Thermo Nicolet. Se siguieron los siguientes procedimientos ASTM.

- Metilos por 1.000 C ASTM D 2238
- Trans por 1.000 C ASTM D 6248
- Vinilos por 1.000 C ASTM D 6248
- Vinilidenos por 1.000 C ASTM D 3124

15 Condiciones de prueba de las películas

Se miden las siguientes propiedades en las películas producidas:

- Opacidad Total (General), de Superficie e Interna: Las muestras medidas para la opacidad interna y la opacidad general se muestrean y preparan según la norma ASTM D 1003. La opacidad interna se obtuvo a través del ajuste del índice de refracción usando aceite mineral sobre ambos lados de las películas. Para la prueba se usa un Hazegard Plus (BYK-Gardner EE.UU., Columbia, MD). La opacidad de superficie se determina como la diferencia entre la opacidad general y la opacidad interna, como se muestra en la Ecuación 2. La opacidad de superficie tiende a estar relacionada con la rugosidad de la superficie de la película, donde la superficie aumenta con el aumento de la rugosidad de la superficie. La relación de opacidad de superficie a opacidad interna es el valor de la opacidad de superficie dividido por el valor de la opacidad interna como se muestra en la Ecuación 3.

$$20 \quad \quad \quad \text{Opacidad} = \text{Opacidad Interna} + \text{Opacidad de Superficie} \quad \quad \quad (\text{Ec. 2})$$

$$25 \quad \quad \quad S/I = \text{Opacidad de Superficie} / \text{Opacidad Interna} \quad \quad \quad (\text{Ec. 3})$$

- Brillo a 45°: Norma ASTM D-2457.
- Módulo secante al 1,5 %- MD (dirección de la máquina) y CD (dirección transversal): norma ASTM D-882.
- 30 - Resistencia al desgarro Elmendorf MD y CD: norma ASTM D-1922.
- Resistencia a la tracción MD y CD: norma ASTM D-882.
- Resistencia al impacto por dardo: norma ASTM D-1709.
- Resistencia a la punción: La punción se mide en un Modelo 4201 de Instron con un software Sintech Testworks versión 3.10. El tamaño de la muestra es 15,24 cm x 15,24 cm (6" x 6") y se hacen 4 mediciones para determinar un valor medio de punción. La película se acondiciona durante 40 horas después de la producción de la película y al menos 24 horas en un laboratorio ASTM controlado. Se usa una célula de carga de 45,4 kg (100 libras) con un soporte para muestras redondas de 31,90 cm cuadrados (12.56" cuadradas). La sonda de punción es una bola de acero inoxidable pulido de 1,27 cm (1/2") de diámetro con una longitud máxima de trayectoria de 19,05 cm (7,5"). No existe una longitud de calibración; la sonda está lo más cerca posible, pero sin tocar, a la muestra. La velocidad de la cruceta usada es de 2,54 cm (10")/minuto. El espesor se mide en el centro de la muestra. El espesor de la película, la distancia recorrida por la cruceta, y la carga máxima se usan por el software para determinar la punción. La sonda de punción se limpia usando un "Kim-wipe" después de cada muestra.
- 35
- 40
- 45 - La tensión de contracción se mide según el método descrito en Y. Jin, T. Hermel-Davidock, T. Karjala, M. Demirors, J. Wang, E. Leyva, y D. Allen, "Shrink Force Measurement of Low Sheink Force Films", SPE ANTEC Proccedings, página 1264 (2008).

Determinación de la velocidad de producción máxima de la película soplada

Las muestras de película se recogen a una velocidad controlada y a una velocidad máxima. La velocidad controlada es 113,4 kg/h (250 lb/h) que es igual a una velocidad de producción 0,66 g/s/cm (10 lb/h/pulgada) de circunferencia de boquilla. Téngase en cuenta que el diámetro de la boquilla usado para los ensayos de producción máxima es de una boquilla de 20,32 cm (8") de modo que para la velocidad controlada, como ejemplo, la conversión entre kg/h (lb/h) y kg/h/cm (lb/h/pulgada) de circunferencia de boquilla se muestra en la Ecuación 4. Del mismo modo, tal ecuación se puede usar para otras velocidades, tales como la velocidad máxima, sustituyendo la velocidad máxima en la Ecuación 4 para determinar los kg/h/cm (lb/h/pulgada) de circunferencia de boquilla.

$$\text{kg/h/cm (lb/h/pulgada) de Circunferencia de Boquilla} = 113,4 \text{ kg/h (250 lb/r)} / (8 \cdot \pi) = 10 \quad (\text{Ec. 4})$$

La velocidad máxima para una muestra dada se determina aumentando la velocidad de producción hasta el punto donde la estabilidad de la burbuja es el factor limitante. El perfil de la extrusora se mantiene para ambas muestras (velocidad normal y velocidad máxima), sin embargo la temperatura de fusión es mayor para las muestras de velocidades máximas debido a la mayor velocidad de cizallamiento. La estabilidad máxima de burbuja se determina tomando la burbuja en el punto donde no permanecería fija en el anillo de aire. En ese punto se reduce la velocidad hasta que la burbuja se vuelve a estabilizar en el anillo de aire y, a continuación se recoge una muestra. El enfriamiento sobre la burbuja se ajusta ajustando del anillo de aire y manteniendo la burbuja. Esto se toma como la velocidad de producción máxima, manteniendo la estabilidad de burbuja.

Nótese que todas las muestras de las películas hechas para los ensayos de velocidad máxima de mezcla LDPE-LLDPE usaron un agente de ayuda para el procesado de polímeros (PPA, del inglés polymer processing aid). El PPA se añadió como 1,5 % de una mezcla madre de PPA llamada CKAC-19, producida por Ingenia Polymers, que contenía un 8 % de Dynamar FX-5920A en PE como agente portador.

Se produjeron películas monocapa. El diámetro de la boquilla es 20,32 cm (8 pulgadas), la abertura de la boquilla es 1.778 μm (70 mils), la relación de soplado es 2,5, y se usa enfriamiento interno de la burbuja.

Cromatografía de permeación en gel con triple detector (TDGPC)

El sistema de Cromatografía de Permeación en Gel con Triple Detector (3D-GPC o TDGPC, del inglés triple detector gel permeation chromatography) consiste en un cromatógrafo de alta temperatura 150 °C de Waters (Milford, MA) (otros instrumentos GPC adecuados de alta temperatura incluyen el Modelo 210 y el Modelo 220 de Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido)) equipado con un refractómetro diferencial (RI). Los detectores adicionales pueden incluir un detector de infrarrojos IR4 de Polymer ChAR (Valencia, España), un detector de dispersión de luz (LS, del inglés light scattering) láser de 2 ángulos Modelo 2040 de Precision Detectors (Amherst, MA) y un viscosímetro de disolución de 4 capilares 100R de Viscotek (Houston, TX). Algunas veces se refiere a un GPC con estos dos últimos detectores independientes y al menos uno de los primeros detectores como "3D-GPC" o "TDGPC", mientras que el término "GPC" sólo se refiere generalmente a un GPC convencional. Dependiendo de la muestra, para fines de cálculo en el detector de dispersión de luz se usa el ángulo de 15° o el ángulo de 90°. La recogida de datos se realiza usando el software Viscotek TriSEC, Versión 3, y el Viscotek Data Manager DM400 de 4-canales. El sistema también está equipado con un dispositivo en línea de desgasificación del disolvente de Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido).

Como columnas de GPC de alta temperatura adecuadas se pueden usar cuatro columnas Shodex HT803 de 13 μm y 30 cm de largo, o cuatro columnas con empaquetadura de 20 μm de tamaño de poro y 30 cm de largo de Polymer Labs (Mixa LS, Polymer Labs). El compartimento del carrusel de las muestras se hace funcionar a 140 °C y el compartimento de las columnas se hace funcionar a 150 °C. Las muestras se preparan a una concentración de 0,1 gramos de polímero en 50 mililitros de disolvente. El disolvente cromatográfico y el disolvente para la preparación de las muestras contiene 200 ppm de triclorobenceno (TCB). Ambos disolventes se hacen burbujear con nitrógeno. Las muestras de polietileno se agitan suavemente a 160 °C durante cuatro horas. El volumen de inyección es 200 microlitros. El caudal a través del GPC se ajusta a 1 ml/minuto.

El conjunto de columnas del GPC se calibra haciendo pasar 21 patrones de poliestireno con una distribución estrecha de pesos moleculares. El peso molecular (MW, del inglés molecular weight) de los patrones varía de 580 a 8.400.000, y los patrones están contenidos en 6 mezclas "cóctel". Cada mezcla patrón tiene al menos una decena de separación entre los pesos moleculares individuales. Las mezclas patrón se adquieren de Polymer Laboratories. Los patrones de poliestireno se preparan a 0,025 g en 50 ml de disolvente para pesos moleculares iguales o mayores de 1.000.000, y a 0,05 g en 50 ml de disolvente para pesos moleculares menores de 1.000.000. Los patrones de poliestireno se disuelven a 80 °C con agitación suave durante 30 minutos. Las mezclas de patrones de distribución estrecha se hacen pasar primero y en orden decreciente de componentes de mayor peso molecular para minimizar su degradación. Los pesos moleculares pico de los patrones de poliestireno se convierten en pesos moleculares de polietileno usando la Ecuación 5 (como se describe en Williams y Ward, J. Polym. Sci., Polym. Letters, 6, 621 (1968)):

$$M_{\text{Polietileno}} = A \times (M_{\text{Poliestireno}})^B \quad (\text{Ec. 5}),$$

donde M es el peso molecular del polietileno o poliestireno (según lo marcado), y B es igual a 1,0. Se conoce por los expertos habituados con la técnica que A puede estar en un intervalo de aproximadamente 0,38 a aproximadamente

0,44 y se determina en el momento de la calibración usando un patrón de polietileno con amplia distribución, como se indica en el Índice de Ramificación gpcBR por el método 3D-GPC, que se menciona más adelante, y específicamente en la Ecuación 12. El uso de este método de calibración de polietileno para obtener valores de peso molecular, tales como la distribución del peso molecular (MWD o M_w/M_n), y las estadísticas relacionadas, se define aquí como el método modificado de Williams y Ward.

El enfoque sistemático para la determinación de las compensaciones de un detector múltiple se lleva a cabo de una manera consistente con lo publicado por Balke, Mourey, et al. (Mourey y Balke, *Chromatography Polym.*, Capítulo 12, (1992)) (Balke, Thitiratsakul, Lew, Cheung, Mourey, *Chromatography Polym.*, Capítulo 13, (1992)), optimizando los resultados (M_w y viscosidad intrínseca) registrados de un detector triple procedentes de un poliestireno 1683 de Dow de amplia distribución (American Polymer Corp. Standards Corp; Mentor, Ohio) o su equivalente a los resultados de calibración de la columna estándar estrecha procedente de las curvas de calibración de los patrones de poliestireno de una distribución estrecha. El dato de peso molecular se obtiene de una manera consistente con lo publicado por Zimm (Zimm, B. H., *J. Chem. Phys.*, 16, 1099 (1948)) y Kratochvíl (Kratochvíl, P., *Classical Light Scattering from Polymer Solutions*, Elsevier, Oxford, Nueva York (1987)). La concentración global inyectada usada en la determinación del peso molecular se obtiene a partir del área del detector de masas y de la constante del detector de masas derivada de un homopolímero de polietileno lineal adecuado, o de uno de los patrones de polietileno de peso molecular promedio en peso conocido. Los pesos moleculares calculados se obtienen usando una constante de dispersión de luz derivada de uno o más de los patrones de polietileno mencionados y de un coeficiente de concentración del índice de refracción, dn/dc , de 0,104. En general, la respuesta del detector de masas y la constante de dispersión de luz se deben determinar a partir de un patrón lineal con un peso molecular por encima de 50.000 Daltons. La calibración del viscosímetro se puede lograr usando los métodos descritos por el fabricante o, alternativamente, mediante el uso de valores publicados para patrones lineales adecuados, tales como los Standard Reference Materials (SRM) 1475a, 1482a, 1483, ó 1484a. Las concentraciones cromatográficas se suponen que son lo suficientemente bajas para eliminar los efectos del 2º coeficiente viral (efectos de la concentración sobre el peso molecular).

Índice de ramificación gpcBR por 3D-GPC

En la configuración 3D-GPC, se pueden usar patrones de polietileno y poliestireno para medir las constantes de Mark-Houwink, K y α , de forma independiente para cada uno de los dos tipos de polímeros, poliestireno y polietileno. Estas se pueden usar para refinar los pesos moleculares equivalentes de polietileno de Williams y Ward en la aplicación de los métodos siguientes.

El índice de ramificación gpcBR se determina calibrando primero los detectores de dispersión de luz, de viscosidad, y de concentración tal como se ha descrito anteriormente. A continuación se restan las líneas base de los cromatogramas de dispersión de luz, del viscosímetro y de la concentración. A continuación se establecen las ventanas de integración para asegurar la integración de la totalidad del intervalo del volumen retención para bajo peso molecular en los cromatogramas de dispersión de luz, y del viscosímetro que indican la presencia del polímero detectable a partir del cromatograma del índice de refracción. A continuación se usan los patrones de polietileno lineal para establecer las constantes de Mark-Houwink del polietileno y del poliestireno como se ha descrito anteriormente. Tras obtener las constantes, se usan los dos valores para construir dos calibraciones lineales convencionales de referencia para el peso molecular del polietileno y para la viscosidad intrínseca del polietileno en función del volumen de elución, como se muestra en las Ecuaciones 6 y 7:

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

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

El índice de ramificación gpcBR es un método robusto para la caracterización de la ramificación de cadena larga como se describe en Yau, W. Wallace, "Examples of Using 3D-GPC-TREF for Polyolefin Characterization", *Macromol. Symp.*, 2007, 257, 29-45. El índice evita los cálculos del 3D-GPC por partes usados tradicionalmente en la determinación de los valores de g' y en los cálculos de la frecuencia de ramificación en favor de las áreas completas de detección del polímero. A partir de los datos del 3D-GPC, se puede obtener el peso molecular promedio en peso absoluto ($M_{w, Abs}$) de una muestra en bruto por el detector de dispersión de luz (LS) usando el método del área de pico. El método evita la relación por partes de la señal del detector de dispersión de luz sobre la señal del detector de la concentración tal como se requiere en una determinación tradicional de g' .

Con el 3D-GPC, también se obtienen de forma independiente usando las Ecuaciones 8 y 9, el peso molecular promedio en peso absoluto (" $M_{w, Abs}$ ") y la viscosidad intrínseca:

$$M_w = \sum_i w_i M_i = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) M_i = \frac{\sum_i C_i M_i}{\sum_i C_i} = \frac{\sum_i LS_i}{\sum_i C_i} = \frac{LS \text{ Area}}{Conc. \text{ Area}} \quad (\text{Ec. 8})$$

El cálculo del área en la Ecuación 8 ofrece más precisión porque como área única de la muestra ésta es mucho menos sensible a la variación causada por el ruido del detector y a los ajustes del 3D-GPC sobre la línea base y los límites de integración. Más importante aún, el cálculo del área pico no se ve afectada por las compensaciones de volumen del detector. Del mismo modo, la viscosidad intrínseca (IV, del inglés intrinsic viscosity) de alta precisión de la muestra se obtiene por el método del área mostrado en la Ecuación 9:

$$IV = [\eta] = \sum_i w_i IV_i = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) IV_i = \frac{\sum_i C_i IV_i}{\sum_i C_i} = \frac{\sum_i DP_i}{\sum_i C_i} = \frac{DP \text{ Area}}{Conc. \text{ Area}} \quad (\text{Ec. 9})$$

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

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

Inicialmente, el peso molecular y la viscosidad intrínseca para una muestra patrón de polietileno lineal, tal como SRM1475a o un equivalente, se determinan usando las calibraciones convencionales ("cc") tanto para el peso molecular como para la viscosidad intrínseca en función del volumen de elución, por las Ecuaciones 10 y 11:

$$M_{w,cc} = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) M_i = \sum_i w_i M_{cc,i} \quad (\text{Ec. 10}), \text{ y}$$

$$[\eta]_{cc} = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) IV_i = \sum_i w_i IV_{cc,i} \quad (\text{Ec. 11}).$$

La Ecuación 12 se usa para determinar el índice de ramificación gpcBR:

$$gpcBR = \left[\left(\frac{[\eta]_{cc}}{[\eta]} \right) \cdot \left(\frac{M_w}{M_{w,cc}} \right)^{\alpha_{PE}} - 1 \right] \quad (\text{Ec. 12}),$$

en donde [η] es la viscosidad intrínseca medida, [η]_{cc} es la viscosidad intrínseca procedente de la calibración convencional, M_w es el peso molecular promedio en peso medido, y M_{w,cc} es el peso molecular promedio en peso procedente de la calibración convencional. El peso molecular promedio en peso por la dispersión de luz (LS) usando la Ecuación (8) se conoce comúnmente como "peso molecular promedio en peso absoluto" o "M_{w,Abs}". El M_{w,cc} de la Ecuación (10) usando la curva de calibración del peso molecular GPC convencional ("calibración convencional") se conoce a menudo como "peso molecular de la cadena principal del polímero", "peso molecular promedio en peso convencional", y "M_{w,GPC}".

Todos los valores estadísticos con el subíndice "cc" se determinan usando sus respectivos volúmenes de elución, la calibración convencional correspondiente como se describió anteriormente, y la concentración (C_i) derivada de la calibración del peso molecular del volumen de retención. Los valores que no tienen subíndices son valores medidos basados en el detector de masas, LALLS, y en las áreas del viscosímetro. El valor de K_{PE} se ajusta iterativamente hasta que la muestra de referencia lineal tenga un valor medido de gpcBR de cero. Por ejemplo, los valores finales para α y Log K para la determinación de gpcBR en este caso particular son 0,725 y -3,355, respectivamente, para el polietileno, y 0,722 y -3,993 para el poliestireno, respectivamente.

Una vez que se han determinado los valores de K y α usando el procedimiento discutido anteriormente, el procedimiento se repite usando las muestras ramificadas. Las muestras ramificadas se analizan usando las constantes finales de Mark-Houwink como los mejores valores de calibración "cc" y se aplican a las Ecuaciones 8-11.

La interpretación de gpcBR es directa. Para los polímeros lineales, el gpcBR calculado a partir de la Ecuación 12 será cercano a cero ya que los valores medidos por LS y viscosimetría estarán cerca del patrón de calibración

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

Para estos Ejemplos particulares, la ventaja de usar el valor gpcBR en la comparación con un "índice g" tradicional y en los cálculos de la frecuencia de ramificación se debe a la mayor precisión del gpcBR. La totalidad de los parámetros usados en la determinación del índice gpcBR se obtienen con buena precisión y no resultan afectados de manera negativa por la baja respuesta del detector 3D-GPC a elevados pesos moleculares provenientes del detector de concentración. Los errores en la alineación del volumen del detector tampoco afectan a la precisión en la determinación del índice gpcBR.

Caracterización por GPC-LS

El análisis de una curva de respuesta del cromatograma LS de concentración-normalizada para una muestra en particular, usando un intervalo de peso molecular predeterminado es útil en la diferenciación de los polímeros de las realizaciones a partir de polímeros a base de etileno de baja densidad comparativos, análogos y disponibles comercialmente.

El parámetro "Caracterización GPC-LS", Y, está diseñado para capturar la combinación única de la MWD y del perfil GPC-LS para un material específico. Las Figuras 2-4 proporcionan los ejemplos y la guía para usar el método de Caracterización GPC-LS para identificar las realizaciones de la invención.

Un polímero a base de etileno que tiene ramificación de cadena larga, tal como los polímeros a base de etileno de baja densidad, se puede diferenciar usando técnica de análisis denominada "Caracterización GPC-LS". En el método de Caracterización por GPC-LS, la determinación se realiza usando la respuesta del detector de dispersión de luz (LS) para una muestra procesada por 3D-GPC calibrada convencionalmente ("GPC-CC") en un intervalo de pesos moleculares de la muestra. Los pesos moleculares de la muestra se convierten en valores logarítmicos para los propósitos de escala. La respuesta LS es "concentración-normalizada" por lo que la respuesta LS se puede comparar entre muestras, ya que como se conoce en la técnica las señales LS no normalizadas pueden variar mucho de una muestra a otra sin normalización. Cuando se trazan los valores del logaritmo del intervalo de los pesos moleculares GPC-cc y los valores LS de concentración-normalizada forman una curva de cromatograma LS de concentración-normalizada tal como la que se muestra en las Figuras 2-4.

Una vez que se dispone de la curva del cromatograma LS de concentración-normalizada, la determinación del valor de Caracterización GPC-LS es sencilla. En el método de Caracterización GPC-LS, se determina un valor de Caracterización GPC-LS (Y) usando las siguientes ecuaciones:

$$Y = \text{Log_LSCDF} = \text{Log}(\text{LSCDF}) + 3,5 \quad (\text{Ec. 13})$$

$$\text{LSCDF} = \text{Abs}(A/B * SF) \quad (\text{Ec. 14})$$

$$SF = \text{Una Función de la Pendiente} = \text{Abs}(x) + 0,1 \quad (\text{Ec. 15})$$

donde, Abs () es la función del valor absoluto matemático y LSCDF representa la fracción acumulativa del detector de dispersión de luz.

Esencialmente, el valor de Caracterización GPC-LS es una relación entre dos áreas asociadas (A y B) y una pendiente indexada de una línea (x) entre dos puntos de la curva del cromatograma LS de concentración-normalizada en los valores logarítmicos de dos valores específicos de peso molecular GPC-cc. Los valores específicos de peso molecular GPC-cc intentan abarcar una fracción de peso molecular que se sabe que contiene las cadenas de polímero con ramificación de cadena larga.

El primer paso en el análisis es la generación de la curva del cromatograma LS de concentración-normalizada que representa los valores de la respuesta LS de concentración-normalizada frente a los valores logarítmicos de los pesos moleculares GPC-cc para el polímero que se está examinando.

El segundo paso consiste en trazar una línea recta entre dos puntos de la curva del cromatograma LS de concentración-normalizada. La línea recta y los puntos servirán de base para la determinación de las áreas A y B. Los dos puntos, un primer punto y un segundo punto, se encuentran sobre la curva del cromatograma LS de concentración-normalizada y representan los valores de la respuesta LS de concentración normalizada (un primer y un segundo valores de la respuesta LS de concentración-normalizada) a los valores logarítmicos para dos valores de peso molecular GPC-cc (un primero y un segundo valores de logaritmo de peso molecular GPC-cc). El primer punto (por ejemplo, el Punto 1 en la Figura 2) se define como el que está en la curva del cromatograma LS de concentración-normalizada (que representa el primer valor de respuesta LS de concentración-normalizada) y se corresponde con el valor del logaritmo del peso molecular GPC-cc de 350.000 gramos/mol (que representa el primer

valor del logaritmo del peso molecular GPC-cc), el cual es un valor de aproximadamente 5,544. El segundo punto (Punto 2 en la Figura 2) se define como el que está en la curva del cromatograma LS de concentración-normalizada en el valor de respuesta LS de concentración-normalizada (que representa el segundo valor de respuesta LS de concentración-normalizada) que se corresponde a un valor del logaritmo del peso molecular GPC-cc de 1.320.000 gramos/mol (que representa el segundo valor del logaritmo del peso molecular GPC-cc), que es un valor de aproximadamente 6,107. En la técnica se sabe que la diferenciación en la ramificación de cadena larga se muestra normalmente alrededor de 1 M (1×10^6) gramos/mol de peso molecular GPC-cc.

El tercer paso es determinar el área A entre la línea recta y la curva del cromatograma LS de concentración-normalizada entre los dos valores logarítmicos del peso molecular GPC-cc. El área A se define como el valor de A1 más el de A2. En las realizaciones preferidas, el área A se define por el intervalo de valores entre el valor del logaritmo del peso molecular GPC-cc de 350.000 gramos/mol y el valor del logaritmo del peso molecular GPC-cc de 1.320.000 gramos/mol.

A1 se define como el área delimitada entre la línea recta y la curva del cromatograma LS normalizado donde el valor de la respuesta LS de concentración-normalizada de la línea recta es mayor que el valor de la respuesta LS de concentración-normalizada para la curva del cromatograma LS de concentración-normalizada entre los dos valores logarítmicos de peso molecular GPC-cc.

Como se puede ver en la Figura 2, el área definida como A1 llena todo el intervalo entre los dos pesos moleculares GPC-cc logarítmicos; por lo tanto, $A = A1$. En muchos casos, la línea recta estará "por encima" de la curva del cromatograma LS de concentración-normalizada para el intervalo de peso molecular GPC-cc logarítmico y no se cruzará con la curva del cromatograma LS de concentración-normalizada excepto en los Puntos 1 y 2. En estos casos, $A = A1 =$ un valor positivo, y $A2 = 0$.

A2 se define como la inversa de A1. A2 es el área delimitada entre la línea recta y la curva del cromatograma LS concentración-normalizada donde la respuesta LS de concentración-normalizada de la línea recta es menor que la respuesta LS de concentración-normalizada para la curva del cromatograma LS de concentración-normalizada entre los dos valores logarítmicos de peso molecular GPC-cc. Para el ejemplo mostrado en la Figura 3, A2 es el área entre la curva de respuesta LS de concentración-normalizada y la línea recta entre los Puntos 1 y 2. En estos casos, $A = A2 =$ un valor negativo, y $A1 = 0$.

En algunas realizaciones, como se puede ver en la Figura 4, la línea recta puede intersectar con la curva del cromatograma LS de concentración-normalizada en al menos otro punto además de los Puntos 1 y 2 (ver Figura 4 en "Punto de Intersección Adicional"). En tales situaciones, A1 se determina como se ha definido previamente. Para el ejemplo mostrado en la Figura 4, A1 sería el área positiva entre la curva del cromatograma LS de concentración-normalizada y la línea recta entre el valor del logaritmo del peso molecular GPC-cc de aproximadamente 5,9 al valor del logaritmo del peso molecular GPC-cc de 350.000 gramos/mol. En tales situaciones, A2 se determina como se ha definido previamente. Para el ejemplo mostrado en la Figura 4, A2 es el área negativa entre la curva de respuesta LS de concentración-normalizada y la línea recta entre el valor del logaritmo del peso molecular GPC-cc de aproximadamente 5,9 al valor del logaritmo del peso molecular GPC-cc de 1.320.000 gramos/mol.

En el cálculo de un valor total de A, A se define de nuevo como el área A1 (valor positivo) más el área A2 (valor negativo). En algunas realizaciones, como se puede ver gráficamente en la Figura 4, el valor total para A puede de nuevo ser positivo o negativo.

El cuarto paso es determinar el área B bajo la curva del cromatograma LS de concentración-normalizada para el intervalo del peso molecular GPC-cc logarítmico. B se define como el área bajo la curva del cromatograma LS de concentración-normalizada entre los dos valores logarítmicos de peso molecular GPC-cc. El área B no depende del análisis del área A.

El quinto paso es determinar el valor de x, el valor de indexación de la pendiente. El valor de x es un factor de indexación que representa la pendiente de la línea recta establecida para determinar las áreas A y B. El valor de x no es la pendiente de la línea recta; sin embargo, representa un valor de reflexión de la diferencia entre los Puntos 1 y 2. El valor de x se define por la Ecuación 16:

$$x = \frac{\frac{LSresponse_{(Point\ 2,CN)} - LSresponse_{(Point\ 1,CN)}}{LSresponse_{(Point\ 2,CN)}}}{\log MW_{(Point\ 2,ccGPC)} - \log MW_{(Point\ 1,ccGPC)}} \quad (Ec. 16)$$

donde los términos "LS response" son los valores de respuesta LS de concentración-normalizada para los Puntos 1 y 2, respectivamente, y los términos "log MW" son los pesos moleculares GPC-cc logarítmicos para los Puntos 1 y 2, respectivamente. En algunas realizaciones, la línea recta puede intersectar con la curva del cromatograma LS normalizado al menos una vez entre los Puntos 1 y 2.

Por último, una vez que se establecen x , A y B , se determina el valor de Caracterización GPC-LS (Y) usando las Ecuaciones 13-15 presentadas anteriormente, que se repiten a continuación:

$$Y = \text{Log_LSCDF} = \text{Log}(\text{LSCDF}) + 3,5 \quad (\text{Ec. 13})$$

$$\text{LSCDF} = \text{Abs}(A/B * SF) \quad (\text{Ec. 14})$$

$$5 \quad SF = \text{Una Función de la Pendiente} = \text{Abs}(x) + 0,1 \quad (\text{Ec. 15})$$

donde, $\text{Abs}()$ es la función del valor absoluto matemático,

Información de Proceso relacionada con los Ejemplos 1-3 (Ej. 1-3) y los Ejemplos Comparativos 1-2 (EC 1-2)

10 En la discusión de los Ejemplos y de los Ejemplos Comparativos se definen varios términos. Existen tres composiciones de Ejemplo y sus conjuntos de información de proceso para su generación: Ejemplo 1, Ejemplo 2, y el Ejemplo 3. Existen dos composiciones de Ejemplos Comparativos y sus conjuntos de información de proceso. El proceso se ejecuta de tal modo que los Ejemplos Comparativos 1 y 2 creados son análogos ya que se producen usando el mismo sistema de proceso que en los Ejemplos 1, 2, y 3. Los Ejemplos Comparativos 1 y 2 son directamente comparables con los Ejemplos 1, 2 y 3.

15 Cuando se analizan y se comparan las condiciones de proceso, las condiciones de proceso se pueden referir por la denominación de su producto (por ejemplo, las condiciones de proceso para producir el producto del Ejemplo 1 se pueden referir como “el proceso del Ejemplo 1”).

20 Los Ejemplos 1, 2, y 3, así como los Ejemplos Comparativos 1 y 2 se producen en el mismo sistema de reacción del proceso; por tanto, al referirse al mismos equipo entre ensayos, el proceso físico y sus unidades son análogos unos a otros. La Figura 5 es un diagrama sencillo de bloques del sistema de reacción del proceso usado para producir los Ejemplos y los Ejemplos Comparativos anteriormente mencionados.

25 El sistema de reacción del proceso en la Figura 5 es un sistema de producción de polietileno de baja densidad, a alta presión con recirculación doble de circuito parcialmente cerrado. El sistema de reacción del proceso se compone de un conducto de alimentación de etileno fresco 1; un impulsor/compresor primario “BP, del inglés booster/primary compressor”, un hipercompresor “Hyper” (del inglés, hypercompressor), un reactor de tubo de tres zonas que se compone de 144 tubos de alta presión que son de 9,14 metros de largo. El reactor de tubo consiste en una primera zona de alimentación de reacción; un primer conducto de iniciador de peróxido 3 conectado a una primera fuente de iniciador de peróxido #11; un segundo conducto de iniciador de peróxido 4 conectado a la segunda fuente de iniciador de peróxido 12; un tercer conducto de iniciador de peróxido 5 conectado a una segunda fuente de iniciador de peróxido 12; se montan camisas de enfriamiento (que usan agua a alta presión) alrededor de la carcasa exterior del reactor de tubo y del precalentador; un separador de alta presión “HPS” (del inglés high pressure separator); una línea de recirculación de alta presión 7; un separador de baja presión “LPS” (del inglés, low pressure separator), una línea de recirculación de baja presión 9, y un sistema de alimentación de agente de transferencia de cadena “CTA” (del inglés, chain transfer agent) 13.

35 El reactor de tubo comprende, además, tres zonas de reacción marcadas por la localización de los puntos de inyección del peróxido. El reactor de tubo tiene una longitud de aproximadamente 1.316 metros. La alimentación de la primera zona de reacción está unida a la parte frontal del reactor de tubo a 0 metros y alimenta una parte del fluido de proceso en la primera zona de reacción. La primera zona de reacción comienza en el punto de inyección #1 (3), que se encuentra a aproximadamente 120 metros de tubo más adelante de la parte frontal del reactor de tubo y termina en el punto de inyección #2 (4). El primer iniciador de peróxido está conectado al reactor de tubo en el punto de inyección #1 (3). La segunda zona de reacción comienza en el punto de inyección #2 (4), que está aproximadamente a 520 metros de tubo más adelante desde la parte frontal del reactor de tubo. La segunda zona de reacción finaliza en el punto de inyección #3 (5). La tercera zona de reacción comienza en el punto de inyección #3 (5), que se encuentra a aproximadamente 890 metros de tubo más adelante desde la parte frontal del reactor de tubo.

45 El precalentador que son los 13 primeros tubos que comienza en los 0 metros y tiene todas las zonas de reacción tienen un diámetro de tubo interno de 5 centímetros. Para todos los Ejemplos y los Ejemplos Comparativos, se dirigen el 100 % del etileno fresco y la recirculación de etileno a la primera zona de reacción a través del conducto de alimentación de la primera zona de reacción. Esto se conoce como reactor tubular frontal de gas.

50 Para todos los Ejemplos y los Ejemplos Comparativos se usa una mezcla que contiene peroxi-2-etilhexanoato de *t*-butilo (TBPO), peróxido de di-*t*-butilo (DTBP), peroxipivalato de terc-*t*-butilo (PIV) y un disolvente de hidrocarburos iso-parafínicos (intervalo de ebullición > 179 °C) como mezcla de inicio para el primer punto de inyección. Para los puntos de inyección #2 y #3, se usa una mezcla que contiene DTBP, y TPO y el disolvente de hidrocarburos iso-parafínicos. La Tabla 1 muestra los flujos del iniciador de peróxido y de la disolución de disolventes usados para cada una de las operaciones de prueba.

Tabla 1. Flujos de iniciador de peróxido en kilogramos por hora en cada punto de inyección para los Ejemplos 1-3 (Ej. 1 - Ej. 3) y los Ejemplos Comparativos 1-2 (EC 1 – EC 2)

Peróxido Orgánico (PO)		Ej. 1	EC 1	EC 2	Ej. 2	Ej. 3
Localización de la Inyección	Material	(kg/h)	(kg/h)	(kg/h)	(kg/h)	(kg/h)
Punto de Inyección #1	TBPO	1,13	1,13	1,20	1,27	1,41
	DTBP	0,56	0,57	0,60	0,64	0,70
	PIV	2,70	2,71	2,87	3,05	3,38
	Disolvente	18,11	18,19	19,27	20,48	22,69
Punto de Inyección #2	TBPO	0,42	0,35	0,34	0,40	0,31
	DTBP	0,84	0,70	0,68	0,81	0,61
	Disolvente	19,65	16,45	15,90	18,98	14,44
Punto de Inyección #3	TBPO	0,49	0,26	0,21	0,42	0,43
	DTBP	0,98	0,52	0,43	0,84	0,87
	Disolvente	23,12	12,13	10,01	19,68	20,34

- 5 Para todos los Ejemplos y Ejemplos Comparativos, se usó propileno como el agente de transferencia de cadena (CTA). El propileno se inyecta en la corriente de etileno en el tambor de descarga del impulsor de la primera etapa de refuerzo. La composición de la alimentación del CTA para el proceso se ajusta entre los Ejemplos Comparativos y los Ejemplos 1 y 2 para las operaciones del proceso. Esto se hace para mantener el índice de fusión del producto. Las temperaturas pico para cada una de las tres zonas de reacción se incrementaron para maximizar la distribución del peso molecular. En la Tabla 2 se dan las condiciones del proceso del reactor de tubo usadas para fabricar los
- 10 Ejemplos 1, 2 y 3 y los Ejemplos Comparativos 1 y 2.

Tabla 2: Condiciones de proceso usadas para hacer los Ejemplos 1-3 (Ej. 1 – Ej. 3) y los Ejemplos Comparativos 1-2 (EC 1 – EC 2). Nótese que BW (del inglés boiling water) es sinónimo de agua hirviendo.

Variables del Proceso	Ej. 1	EC 1	Ej. 2	Ej. 3	EC 2
Presión del Reactor (MPa Absolutos (Psig))	268,1 (38.300)	268,1 (38.300)	268,1 (38.300)	268,1 (38.300)	268,1 (38.300)
Temperatura de Inicio de la Zona 1 (°C)	128	128	125	125	125
Temperatura Pico de la Zona 1 (°C)	305	298	305	310	298
Temperatura de Inicio de la Zona 2 (°C)	257	254	259	273	245
Temperatura Pico de la Zona 2 (°C)	305	298	305	308	298
Temperatura de Inicio de la Zona 3 (°C)	262	248	266	267	258
Temperatura de Pico de la Zona 3 (°C)	305	290	305	305	290
Flujo de Etileno Fresco (kg/h (lb/h))	13,032 (28.730)	11.975 (26.400)	12.338 (27.200)	11.975 (26.400)	11.657 (25.700)
Salida de Etileno del Reactor de Tubo (kg/h (lb/h))	45.495 (100.300)	45.337 (99.950)	45.722 (100.800)	45.722 (100.800)	45.722 (100.800)
Conversión de Etileno (%)	28,6	26,4	27,4	26,5	25,1
Flujo de Propileno (kg/h (lb/h))	111 (244)	143 (315)	74 (164)	64 (140)	113 (249)
Flujo de la Purga de Etileno (kg/h (lb/h))	227 (500)	227 (500)	227 (500)	272 (600)	227 (500)
Concentración de Propileno en la Recirculación (% en peso)	0,5	0,9	0,2	0,2	0,7
Presión del Tambor de BW del Sistema 1 (MPa Absolutos (Psig))	0,63 (90)	0,63 (90)	0,84 (120)	0,84 (120)	0,98 (140)
Temperatura del Tambor de BW del Sistema 1 (°C)	166	166	176	176	182
Presión del Tambor de BW del Sistema 2 (MPa Absolutos (Psig))	0,63 (90)	0,63 (90)	0,84 (120)	0,84 (120)	1,54 (140)
Temperatura del Tambor de BW del Sistema 2 (°C)	165	165	175	175	200
Presión del Tambor de BW del Sistema 3 (MPa Absolutos (Psig))	1,89 (270)	1,89 (270)	1,89 (270)	1,89 (270)	1,89 (270)
Temperatura del Tambor de BW del Sistema 3 (°C)	210	210	210	210	210

Nótese que de la Tabla 2 y la Figura 6, el sistema 1 BW va a la Zona 3, el sistema BW 2 va a las zonas 4, 5, y 6, y el sistema 3 BW va a la Zona 1 y 2. La Figura 6 es el perfil de temperatura del reactor de tubo que muestra los detalles del reactor del Ejemplo 1. El gráfico muestra las tres zonas de reacción con respecto a las inyecciones del peróxido. El eje x muestra la localización de la juntas entre los tubos y el eje y es la temperatura para la reacción y para el agua hirviendo. Los termopares se usan para medir la temperatura de reacción por debajo el tubo durante la producción. Los picos de reacción para cada zona se controlan ajustando los flujos de peróxido a cada una de las zonas de reacción. Las temperaturas pico se usan entonces para controlar la MWD del producto.

5

Caracterización de los Ejemplos 1-3 y de los Ejemplos Comparativos 1-2

10

En las Tablas 3-5 se muestran las propiedades de caracterización de los Ejemplos 1-3 y de los Ejemplos Comparativos 1-2. A partir de la Tabla 3, a un índice de fusión casi equivalente, los Ejemplos de la invención tienen valores de resistencia en fundido más altos que sus Ejemplos Comparativos como resultado de su más amplia MWD como se muestra en la Tabla 3. Esta aumentada resistencia en estado fundido se traduce en que este material es un polímero eficaz para ayudar en el aumento de la producción de una película cuando se usa solo o en combinación con otros polímeros para producir una película, por ejemplo en una línea de película soplada. Además, a un índice de fusión casi equivalente, los Ejemplos de la invención tienen una viscosidad a cizallamiento cero mayor que la de sus Ejemplos Comparativos. Esto también se relaciona con la capacidad de este material para proporcionar una mejorada estabilidad de burbuja durante la formación de la película, tal como en una línea de película soplada.

15

Según la Tabla 4, los Ejemplos de esta invención tienen menores niveles de vinilo por 1.000 C y mayores niveles de metilo por 1.000 C que los Ejemplos Comparativos.

20

La Tabla 5 muestra las propiedades TDGPC de los Ejemplos y de los Ejemplos Comparativos, usando los mismos Ejemplos Comparativos que se muestran en las Tabla 3 y 4. Los Ejemplos tienen mayor Mz o valores cola de alto peso molecular, MWD más amplia (Mw/Mn), y Log_LSCDF más bajo.

25

Tabla 3: Índice de fusión, densidad, propiedades (térmicas) por DSC, y resistencia en estado fundido de los Ejemplos 1-3 y Ejemplos Comparativos 1-2.

	Índice de Fusión (I ₂ a 190 °C)	Densidad (g/cc)	T _m (°C)	Calor de Fusión (J/g)	Cristalinidad %	T _c (°C)	Resistencia en Estado Fundido a 190 °C (cN)	Viscosidad a cizallamiento cero (Pa-s)
Ejemplo 1	0,58	0,9211	109,6	143,7	49,2	97,4	14,4	42.508
Ejemplo 2	0,64	0,9205	110,4	145,4	49,8	98,2	12,1	38.292
Ejemplo 3	0,67	0,9206	110,7	143,0	49,0	98,4	12,0	38.707
EC 1	0,52	0,9220	109,9	144,3	49,4	98,3	13,3	42.699
EC 2	0,68	0,9212	110,5	145,2	49,7	98,7	11,9	35.765

Tabla 4: Propiedades FTIR de los Ejemplos 1-3 y de los Ejemplos Comparativos 1-2

	Trans /1.000 C	Vinilos /1.000 C	Metilos /1.000 C	Vinilidenos /1.000 C
Ejemplo 1	0,057	0,143	17,1	0,041
Ejemplo 2	0,045	0,111	20,2	0,073
Ejemplo 3	0,037	0,102	19,6	0,073
EC 1	0,050	0,171	16,3	0,032
EC 2	0,035	0,157	15,6	0,051

Tabla 5: Propiedades TDGPC de los Ejemplos 1-3 y de los Ejemplos Comparativos 1-2.

Muestra	Mn GPC-cc (g/mol)	Mw GPC-cc (g/mol)	Mz GPC-cc (g/mol)	Mw/Mn GPC-cc (g/mol)	Mw (LS-abs) /Mw (GPC-cc)	IVw dl/g	g'	gpcBR	Y = Log_LSCDF = Log (LSCDF) + 3,5
Ej. 1	11.990	102.160	365.200	8,52	2,37	0,99	0,58	1,87	1,04
Ej. 2	12.360	104.160	367.200	8,43	2,08	1,03	0,60	1,58	0,90
Ej. 3	12.090	105.390	387.000	8,72	2,08	1,00	0,59	1,68	1,18
EC 1	12.640	97.240	366.000	7,69	2,34	0,99	0,60	1,78	1,61
EC 2	13.760	95.460	331.100	6,94	2,09	0,98	0,61	1,58	1,85

5 Para el Log_LSCDF, se han elegido Ejemplos Comparativos adicionales para mostrar la singularidad de los Ejemplos en comparación con Ejemplos Comparativos. Estos datos se muestran en la Tabla 6 y se representan en la Figura 7. Como se muestra en la Figura 7, los Ejemplos de la invención muestran una relación única con $Y = \text{Log(LSCDF)} + 3,5$ y también con M_w/M_n . En particular, los Ejemplos de la invención tienen una Y mucho más baja que cualquiera de las muestras comparativas, y en general tienen una mayor M_w/M_n . La Y es menor de 2, preferiblemente menor de 1,5, y lo más preferiblemente menor de 1,2. La estructura única como se demuestra por sus bajos valores Y de caracterización GPC-LS de las realizaciones de la invención se muestra claramente en la Tabla 6, donde se comparan un gran número de resinas LDPE de similar intervalo de MI. Los Ejemplos Comparativos en la Tabla 6 cubren un intervalo de MI de 0,24 a 8,19. Los Ejemplos Comparativos de la Tabla 6 también cubren un amplio intervalo del nivel de ramificación con valores de gpcBR que varían de 0,62 a 4,72. Los Ejemplos Comparativos de la Tabla 6 también cubren un amplio intervalo de pesos moleculares con valores de M_w que varían de 70.000 a 260.000 Daltons.

10

Tabla 6: Resumen del Índice de fusión, densidad, resistencia en estado fundido, propiedades TDGPC, y "Log (LSCDF) + 3,5" de los Ejemplos y los Ejemplos Comparativos usados en la Figura 7.

Muestra	Índice de Fusión, I ₂ (190 °C, g/10min)	Densidad (g/cc)	Resistencia en Estado Fundido (cN)	Mn GPC-cc (g/mol)	Mw GPC-cc (g/mol)	Mz GPC-cc (g/mol)	Mw/Mn GPC-cc (g/mol)	Mw (LS-abs) / Mw (GPC-cc)	IVw dl/g	g'	gpcBR	Y = Log_LSCDF = Log(LSCDF) + 3,5
Ej. 1	0,58	0,9211	14,4	11.990	102.160	365.200	8,52	2,37	0,99	0,581	1,867	1,04
Ej. 2	0,64	0,9205	12,1	12.360	104.160	367.200	8,43	2,08	1,03	0,603	1,584	0,90
Ej. 3	0,67	0,9206	12,0	12.090	105.390	387.000	8,72	2,08	1,00	0,593	1,682	1,18
EC 1	0,52	0,9220	13,3	12.640	972.40	366.000	7,69	2,34	0,99	0,603	1,778	1,61
EC 2	0,68	0,9212	11,9	13.760	95.460	331.100	6,94	2,09	0,98	0,613	1,576	1,85
EC 3	2,03	0,9238	6,9	17.360	83.770	220.900	4,83	1,68	0,94	0,645	1,189	3,19
EC 4	0,81	0,9243	14,1	20.180	114.580	344.600	5,68	2,22	0,99	0,577	0,928	2,00
EC 5	2,18	0,9217	6,6	13.930	79.850	305.300	5,73	2,47	0,89	0,623	1,682	2,35
EC 6	1,99	0,9197	8,7	15.380	83.280	254.700	5,41	1,87	0,95	0,636	1,172	2,13
EC 7	0,75	0,924	9,6	20.750	75.630	165.100	3,64	1,64	1,01	0,659	0,759	3,46
EC 8	0,70	0,9235	10,8	14.030	87.160	291.700	6,21	1,76	0,97	0,676	1,270	2,37
EC 9	0,72	0,9232	14,0	13.660	103.200	438.700	7,55	2,44	1,02	0,608	1,872	2,44
EC 10	0,89	0,9240	13,1	16.130	88.500	302.100	5,49	2,49	0,99	0,592	1,749	1,93
EC 11	0,24	0,9215	15,1	14.730	111.700	429.400	7,58	2,26	1,08	0,617	1,625	2,17
EC 12	4,06	0,9215	8,7	12.640	135.370	574.700	10,71	2,56	0,91	0,574	2,944	2,84
EC 13	0,38	0,9182	29,8	20.320	258.500	922.100	12,72	3,90	1,31	0,431	4,717	2,53
EC 14	0,67	0,9222	14,0	16.130	93.670	249.100	5,81	1,95	1,00	0,618	0,689	2,54
EC 15	0,84	0,9273	13,9	13.000	97.890	359.200	7,53	2,03	1,02	0,630	1,431	2,24
EC 16	0,94	0,9233	13,5	14.830	93.840	259.300	6,33	1,62	1,00	0,623	1,109	3,43

Muestra	Índice de Fusión, I ₂ (190 °C, g/10min)	Densidad (g/cc)	Resistencia en Estado Fundido (cN)	Mn GPC-cc (g/mol)	Mw GPC-cc (g/mol)	Mz GPC-cc (g/mol)	Mw/Mn GPC-cc (g/mol)	Mw (LS-abs) / Mw (GPC-cc)	IVw dl/g	g'	gpcBR	Y = Log ₁₀ LSCDF = Log(LSCDF) + 3,5
EC 17	0,61	0,9269	13,4	15.170	101.180	359.100	6,67	1,89	1,01	0,635	1,401	2,52
EC 18	0,60	0,928	16,2	14.960	105.620	382.500	7,06	1,95	1,03	0,610	1,563	2,14
EC 19	1,00	0,923	12,3	13.450	88.500	364.900	6,58	2,20	0,95	0,619	0,620	2,63
EC 20	0,79	0,924	14,4	18.650	119.470	325.300	6,41	2,63	0,98	0,618	1,017	2,97
EC 21	0,9	0,93	7,3	13.620	69.280	223.400	5,09	1,65	0,92	0,704	0,878	2,58
EC 22	0,78	0,9232	11,87	20.160	84.440	210.300	4,19	2,03	1,04	0,615	1,069	2,46
EC 23	0,76	0,9248	18,1	14.310	92.840	314.600	6,49	2,07	1,06	0,620	1,750	2,56
EC 24	0,76	0,9243	13,1	13.550	89.550	379.800	6,61	2,78	1,04	0,663	1,832	3,19
EC 25	0,70	0,9221	16,4	20.830	86.200	329.200	4,14	2,14	1,04	0,606	1,249	2,00
EC 26	0,91	0,9235	13,3	13.640	100.010	281.300	7,33	2,02	1,00	0,650	1,700	2,32
EC 27	0,81	0,9215	19,3	17.920	102.190	404.400	5,70	2,10	1,06	0,557	0,723	1,94
EC 28	0,83	0,9206	13,3	18.990	91.090	365.300	4,80	2,06	1,00	0,651	0,669	2,77
EC 29	0,73	0,9236	19,2	13.410	100.320	366.200	7,48	1,99	1,05	0,568	0,748	2,63
EC 30	5,42	0,9184	9,6	14.300	145.940	615.900	10,21	3,02	1,00	0,549	3,351	2,63
EC 31	4,63	0,9201	7,0	10.950	116.800	496.800	10,67	2,36	0,90	0,580	2,408	2,55
EC 32	8,19	0,9184	5,45	12.030	136.640	566.700	11,36	3,06	0,89	0,543	3,604	2,83
EC 33	2,12	0,9178	16,5	15.910	180.480	736.800	11,34	3,22	1,10	0,505	3,517	2,33

Propiedades de la película de los Ejemplos y de los Ejemplos Comparativos

- En las Tablas 7-12 y en las Figuras 8-11 se muestran las propiedades de las películas de las pruebas de velocidad de producción máxima. El Ejemplo 3 cuando se mezcla al 20 % con LLDPE1 dio como resultado la producción más alta en la línea de película soplada (194 kg/h (428 lb/h) de la Tabla 7), mientras se mantenía la estabilidad de la burbuja, en comparación con todos los demás Ejemplos Comparativos realizados con LLDPE1. Las resinas LLDPE se describen con más detalle en la Tabla 8. Los Ejemplos Comparativos se describen con más detalle en la Tabla 6. Al mismo tiempo, la opacidad de las películas con 80 % de LLDPE1 y 20 % del Ejemplo 3 era muy baja. Cuando se mezcló el Ejemplo 3 al 20 % con LLDPE2, se obtuvo incluso una mayor producción en la línea de película soplada (218 kg/h (480 lb/h)) y esta combinación también tenía la opacidad más baja (7,1 %) de todas las películas en este estudio. La Figura 8 muestra la combinación de una buena producción y opacidad para el Ejemplo 3 en comparación con los Ejemplos Comparativos (se mejora la opacidad más baja o una mejor opacidad) y la Figura 8 muestra un gráfico similar para la velocidad máxima y el brillo a 45 grados (mayor producción y mayor brillo preferido). Las Figuras 10 y 11 muestran los resultados de la velocidad máxima, la opacidad y el brillo cuando el Ejemplo 3 se mezcla con LLDPE2, mostrando la ventajosamente alta producción, la baja opacidad y el alto brillo.
- 5
- 10
- 15
- 20
- 25
- La Tabla 9 muestra comparaciones similares a las mostradas en la Tabla 8, pero en vez de ser a velocidad máxima, la Tabla 9 muestra los resultados a una velocidad comparable menor de 113 kg/h (250 lb/h) ó 0,66 g/s/cm (10 lb/h/pulgada) de circunferencia de boquilla. Los Ejemplos de la invención todavía muestran la opacidad más baja de cualquiera de los Ejemplos al nivel del 20 % en LLDPE1 del 7 % con el Ejemplo 2. En LLDPE2, la opacidad se reduce aún más al 6% cuando se usa el 20 % del Ejemplo 3.
- En la Tabla 10 se muestran las condiciones de proceso usadas para preparar las películas en las Tablas 7 y 9. Las temperaturas del cilindro T1-T5 se refieren a las temperaturas más cercanas a la alimentación de la extrusora (T1) y a la más cercana al extremo de la boquilla (T5), respectivamente.
- La Tabla 11 muestra los resultados para películas de 25,5 μm (1 mil) de espesor y de 50,8 μm (2 mils) de espesor hechas a velocidades máximas. En ambos espesores, la mezcla con un 20 % del Ejemplo 1 mostró la producción más alta en comparación con sólo el LLDPE o cuando se usa el 20 % del Ejemplo Comparativo 1 o del Ejemplo Comparativo 9. La opacidad es excelente en la película de 50,8 μm (2 mils) con un 20 % del Ejemplo 1, 4,7 %, como lo es el brillo a 45 grados, 86 %.

Tabla 7. Propiedades físicas de las películas hechas a 50,8 µm (2 mils) de espesor a velocidad máxima.

Descripción de la Muestra	Brillo a 45 Grados (%)	Opacidad Total (%)	Punción (kN/m ² (pie-lb/pulg ³))	Módulo Secante al 1% CD (MPa (Psi))	Módulo Secante al 1% MD (MPa (Psi))	Tipo de desgarro Elmendorf CD B (g)	Tipo de desgarro Elmendorf MD B (g)	Dardo A (g)	Tensión de Rotura CD (MPa (psi))	Tensión de Rotura MD (MPa (psi))	Velocidad Máxima (kg/h (lb/h))
80 % LLDPE1 + 20 % Ej. 2	77,4	8,8	170.880 (192)	305,2 (43.604)	266,4 (38.055)	1.554	542	238	32,6 (4.657)	38,7 (5.523)	190 (419)
80 % LLDPE1 + 20 % Ej. 3	70,8	9,6	157.530 (177)	290,3 (41.471)	270,2 (38.597)	1.506	546	223	34,5 (4.921)	41,6 (5.945)	194 (428)
90 % LLDPE1 + 10 % Ej. 3	63,1	12,0	175.300 (197)	278,0 (39.711)	260,8 (37.261)	1.247	689	259	34,7 (4.953)	45,9 (6.557)	177 (391)
70 % LLDPE1 + 30 % Ej. 3	77,4	8,4	137.060 (154)	300,1 (42.871)	262,5 (37.506)	1.399	297	199	33,3 (4.759)	36,9 (5.266)	200 (440)
80 % LLDPE1 + 20 % EC 2	76,7	8,6	146.850 (165)	297,7 (42.527)	268,0 (38.281)	1.385	464	217	27,8 (3.967)	38,7 (5.530)	183 (404)
80 % LLDPE1 + 20 % EC 3	61,5	13,1	133.500 (150)	288,8 (41.260)	262,5 (37.494)	1.229	697	250	31,6 (4.513)	40,0 (5.708)	167 (367)
80 % LLDPE1 + 20 % EC 4	77,0	9,1	149.520 (168)	292,0 (41.710)	268,1 (38.300)	1.421	492	253	33,9 (4.836)	36,9 (5.267)	174 (384)
80 % LLDPE1 + 20 % EC 5	71,6	11,4	145.960 (164)	300,7 (42.960)	271,7 (38.818)	1.297	612	226	34,6 (4.937)	44,1 (6.293)	168 (370)
80 % LLDPE1 + 20 % EC 6	67,2	12,4	177.110 (199)	309,1 (44.151)	268,7 (38.391)	1.236	585	229	35,4 (5.060)	40,3 (5.764)	165 (364)
100 % LLDPE1	61,7	15,0	217.160 (244)	308,9 (44.123)	256,6 (36.656)	1.172	798	262	37,5 (5.358)	45,9 (6.560)	145 (319)
100 % LLDPE2	77,9	11,2	258.990 (291)	257,5 (36.784)	221,7 (31.670)	1.118	835	850	40,6 (5.794)	50,0 (7.130)	165 (363)
80 % LLDPE2 + 20 % Ej. 3	80,3	7,1	192.240 (216)	285,3 (40.756)	248,2 (35.460)	1.310	331	283	34,6 (4.937)	44,1 (6.293)	218 (480)
80 % LLDPE3 + 20 % Ej. 3	80,7	7,1	215.380 (242)	265,3 (37.940)	237,1 (33.867)	1.438	543	301	35,4 (5.060)	40,4 (5.764)	182 (402)

Tabla 8: Descripciones de LLDPE1 - LLDPE3

LLDPE	Descripción	I ₂ (190 °C)	Densidad (g/cc)
LLDPE1	DOWLEX 2045G	1,0	0,920
LLDPE2	Hecho como en el número de serie provisional de los EE.UU. 61/165.065 (US 2010/0324202)	0,8	0,917
LLDPE3	Hecho como en el número de serie provisional de los EE.UU. 61/165.065 (US 2010/0324202)	1,3	0,917

Tabla 9: Propiedades físicas de las películas hechas a 50,8 μm (2 mils) a velocidad estándar de 113,4 kg/h (250 lb/h) o a 0,66 g/s/c (10 lb/h/pulgada) de circunferencia de boquilla de 20,32 cm (boquilla de 8”).

Descripción de la Muestra	Brillo a 45 Grados (%)	Opacidad Total (%)	Punción (kN/m ² (pie-lb/pulg ³))	Módulo Secante al 1% CD (MPa (psi))	Módulo Secante al 1% MD (MPa (psi))	Tipo de desgarro Elmendorf CD B (g)	Tipo de desgarro Elmendorf MD B (g)	Tensión de Rotura CD (MPa (psi))	Tensión de Rotura MD (MPa (psi))	Dardo A (g)
80 % LLDPE1 + 20 % Ej. 2	83,4	7,0	183.340 (206)	293,1 (41.876)	256,4 (36.621)	1.363	490	30,1 (4.301)	40,8 (5.821)	220
80 % LLDPE1 + 20 % Ej. 3	81,8	7,7	153.970 (173)	310,1 (44.293)	265,1 (37.864)	1.404	425	34,5 (4.934)	38,7 (5.534)	202
90 % LLDPE1 + 10 % Ej. 3	80,0	8,7	178.000 (200)	298,5 (42.647)	260,7 (37.241)	1.363	590	34,2 (4.878)	45,3 (6.467)	247
70 % LLDPE1 + 30 % Ej. 3	82,1	7,7	154.860 (174)	307,6 (43.943)	268,7 (38.389)	1.466	382	34,8 (4.967)	37,7 (5.387)	199
80 % LLDPE1 + 20 % EC 2	81,8	8,1	164.650 (185)	309,3 (44.192)	269,8 (38.535)	1.363	437	35,3 (5.049)	39,4 (5.628)	214
80 % LLDPE1 + 20 % EC 3	84,9	8,1	103.240 (116)	294,3 (42.037)	260,7 (37.247)	1.214	565	31,7 (4.527)	37,7 (5.387)	226
80 % LLDPE1 + 20 % EC 4	79,3	8,1	180.670 (203)	295,3 (42.187)	262,3 (37.471)	1.352	603	37,5 (5.362)	35,2 (5.028)	253
80 % LLDPE1 + 20 % EC 5	82,1	8,9	186.900 (210)	295,1 (42.159)	265,8 (37.973)	1.261	597	41,3 (5.904)	38,4 (5.492)	256
80 % LLDPE1 + 20 % EC 6	86,7	8,9	133.500 (150)	307,6 (43.948)	255,7 (36.534)	1.283	472	NM	NM	208
100 % LLDPE1	63,3	14,5	215.380 (242)	303,2 (43.318)	255,0 (36.422)	1.117	836	39,0 (5.576)	44,3 (6.321)	280
100 % LLDPE2	68,0	10,6	234.070 (263)	267,0 (38.146)	225,9 (32.275)	1.196	883	44,6 (6.368)	54,6 (7.805)	850
80 % LLDPE2 + 20 % Ej. 3	87,8	6,0	190.460 (214)	250,0 (35.720)	229,3 (32.7609)	1.328	441	37,6 (5.375)	37,0 (5.285)	415

Descripción de la Muestra	Brillo a 45 Grados (%)	Opacidad Total (%)	Punción (kN/m ² (pie-lb/pulg ³))	Módulo Secante al 1% CD (MPa (psi))	Módulo Secante al 1% MD (MPa (psi))	Tipo de desgarro Elmendorf CD B (g)	Tipo de desgarro Elmendorf MD B (g)	Tensión de Rotura CD (MPa (psi))	Tensión de Rotura MD (MPa (psi))	Dardo A (g)
80 % LLDPE3 + 20 % Ej. 3	83,2	7,2	184.230 (207)	265.5 (37.931)	233,8 (33,400)	1.354	517	36,0 (5.142)	40,7 (5.815)	253

Tabla 10: Condiciones de proceso de película soplada relacionadas con las propiedades de las películas discutidas en las Tablas 7 y 9.

Descripción de la Muestra	Altura de Línea Fija (FLH-cm (pulgadas))	T1 Cilindro (°C (F))	T2 Cilindro (°C (F))	T3 Cilindro (°C (F))	T4 Cilindro (°C (F))	T5 Cilindro (°C (F))	T Pantalla (°C (F))	T Adaptador (°C (F))	T Bloque (°C (F))	T Boquilla Inferior (°C (F))	T Boquilla Superior (°C (F))	Temp. de Fundido (°C (F))
80 % LLDPE1 + 20 % Ej. 2	152,4 (60)	196 (384)	217 (422)	199 (391)	191 (376)	191 (376)	228 (443)	232 (450)	229 (444)	232 (450)	233 (452)	239 (463)
80 % LLDPE1 + 20 % Ej. 3	154,9 (61)	195 (384)	217 (422)	199 (390)	191 (376)	191 (376)	228 (442)	233 (451)	232 (450)	232 (450)	233 (452)	234 (454)
90 % LLDPE1 + 10 % Ej. 3	137,2 (54)	193 (379)	215 (419)	199 (391)	191 (375)	191 (376)	229 (444)	232 (450)	231 (448)	232 (450)	233 (452)	234 (453)
70 % LLDPE1 + 30 % Ej. 3	157,5 (62)	191 (375)	215 (419)	198 (388)	190 (374)	191 (375)	232 (449)	232 (450)	232 (450)	232 (450)	233 (451)	234 (454)
80 % LLDPE1 + 20 % EC 2	149,9 (59)	194 (382)	217 (422)	201 (393)	191 (376)	191 (375)	226 (439)	233 (451)	234 (454)	232 (450)	233 (452)	239 (463)
80 % LLDPE1 + 20 % EC 3	144,8 (57)	194 (382)	216 (421)	199 (391)	192 (377)	191 (375)	225 (437)	233 (451)	233 (452)	232 (450)	233 (451)	235 (455)
80 % LLDPE1 + 20 % EC4	144,8 (57)	194 (382)	216 (421)	199 (391)	191 (376)	191 (376)	225 (437)	232 (450)	233 (451)	232 (450)	233 (451)	238 (460)
80 % LLDPE1 + 20 % EC 5	139,7 (55)	196 (384)	218 (424)	202 (395)	191 (375)	191 (375)	223 (433)	233 (451)	236 (456)	233 (451)	233 (452)	234 (453)
80 % LLDPE1 + 20 % EC 6	139,7 (55)	193 (380)	217 (423)	202 (395)	191 (375)	191 (375)	217 (423)	233 (452)	234 (453)	232 (450)	232 (450)	234 (454)
100 % LLDPE1	99,1 (39)	192 (378)	216 (421)	200 (392)	192 (377)	191 (376)	227 (440)	233 (451)	234 (454)	232 (450)	233 (451)	226 (439)
100 % LLDPE2	139,7 (55)	192 (378)	216 (421)	198 (389)	191 (376)	191 (375)	235 (455)	232 (450)	228 (442)	232 (450)	233 (452)	239 (463)
80 % LLDPE2 + 20 % Ej. 3	154,9 (61)	196 (385)	216 (421)	199 (390)	189 (373)	192 (377)	234 (453)	232 (450)	228 (443)	232 (450)	233 (452)	249 (480)
80 % LLDPE3 + 20 % Ej. 3	139,7 (55)	196 (385)	216 (421)	199 (390)	189 (373)	192 (377)	234 (453)	232 (450)	228 (443)	232 (450)	233 (452)	234 (454)

Relación de soplado de 2,5:1 para todas las películas anteriores

Tabla 11: Propiedades físicas de las películas hechas a 50,8 μm (2 mils) y 25,4 μm (1 mil) de espesor a velocidad máxima.

Descripción de la Muestra	Brillo a 45 Grados (%)	Opacidad (%)	Punción (kJ/m^3 (pie-lbf/pulg ³))	Módulo Secante al 1% CD (MPa (psi))	Módulo Secante al 1% MD (MPa (psi))	Desgarro Elmendorf CD (g)	Desgarro Elmendorf MD (g)	Tensión de Rotura CD (MPa (psi))	Tensión de Rotura MD (MPa (psi))	Velocidad Máxima (kg/h (lb/h))	Espesor de Película (μm (mil))
100 % LLDPE1	58	14,0	246 (117)	277,4 (39.621)	255,7 (36.531)	691	360	36,8 (5.252)	46,6 (6.658)	136 (299)	50,8 (2)
80 % LLDPE1 + 20 % EC 1	84	5,1	353 (168)	314,0 (44.860)	281,3 (40.184)	905	133	42,2 (6.056)	44,7 (6.382)	170 (375)	50,8 (2)
80 % LLDPE1 + 20 % Ej. 1	86	4,7	368 (175)	325,4 (46.479)	284,0 (40.570)	834	128	39,3 (5.608)	46,6 (6.693)	182 (402)	50,8 (2)
80 % de LLDPE + 20 % EC 9	90	3,9	398 (189)	322,6 (46.085)	274,3 (39.187)	872	105	40,6 (5.793)	49,3 (7.040)	161 (355)	50,8 (2)
100 % LLDPE1	49	22,8	208 (99)	282,0 (40.285)	248,3 (35.476)	1.386	439	42,6 (6.078)	45,8 (6.546)	146 (321)	25,4 (1)
80 % LLDPE1 + 20 % EC 1	81	6,7	200 (95)	239,6 (34.233)	219,8 (31.395)	1.322	413	42,7 (6.101)	41,1 (5.874)	173 (381)	25,4 (1)
80 % + 20 % LLDPE1 Ej. 1	78	7,6	215 (102)	263,3 (37.613)	218,9 (31.240)	1.465	456	42,0 (5.995)	47,1 (6.732)	186 (410)	25,4 (1)
80 % LLDPE1 + 20 % EC 9	72	9,2	162 (77)	248,3 (35.471)	217,6 (31.091)	1.264	494	42,7 (6.103)	42,7 (6.105)	170 (375)	25,4 (1)

Tabla 12: Condiciones de proceso de película soplada relacionadas con las propiedades de las películas descritos en la Tabla 11.

Descripción de la muestra	Espesor de Película (µm (mils))	Altura Fija (FLH-cm (pulgadas))	Temp Cilindro 1 (°C (F))	Temp Cilindro 2 (°C (F))	Temp Cilindro 3 (°C (F))	Temp Cilindro 4 (°C (F))	Temp Cilindro 5 (°C (F))	Temp Pantalla (°C (F))	Temp Adaptador (°C (F))	Temp Bloque (°C (F))	Temp Boquilla Inferior (°C (F))	Temp boquilla Superior (°C (F))	Temp. Fundido (°C (F))	Resistencia en Estado Fundido (cN)
100 % LLDPE1	50,8 (2)	NIM	191 (376)	216 (420)	199 (390)	191 (375)	191 (375)	227 (441)	233 (451)	229 (445)	232 (450)	232 (449)	223 (434)	NM
80 % LLDPE1 +20 % EC 1	50,8 (2)	119 (47)	193 (379)	216 (421)	199 (391)	191 (375)	190 (374)	231 (447)	232 (450)	273 (458)	232 (450)	233 (451)	230 (446)	10,6
80 % LLDPE1 + 20 % Ej. 1	50,8 (2)	117 (46)	191 (376)	216 (421)	199 (391)	188 (371)	191 (375)	231 (448)	232 (450)	227 (441)	232 (450)	233 (452)	238 (461)	10,8
80 % LLDPE1 +20 % EC 9	50,8 (2)	127 (50)	190 (374)	215 (419)	198 (389)	191 (375)	191 (376)	232 (449)	232 (450)	232 (449)	232 (450)	233 (451)	236 (457)	9,1
100 % LLDPE1	25,4 (1)	79 (31)	191 (375)	216 (420)	199 (390)	191 (375)	191 (376)	230 (446)	233 (451)	231 (448)	232 (450)	233 (451)	226 (439)	2,7
80 % LLDPE1 +20 % EC 1	25,4 (1)	140 (55)	191 (375)	216 (420)	199 (390)	191 (375)	191 (375)	233 (451)	232 (449)	228 (442)	232 (450)	232 (450)	231 (448)	10,1
80 % LLDPE1 +20 % Ej. 1	25,4 (1)	155 (61)	191 (375)	214 (418)	198 (388)	192 (378)	191 (376)	233 (451)	233 (451)	237 (458)	232 (450)	233 (451)	239 (462)	11,5
80 % LLDPE1 +20 % EC 9	25,4 (1)	127 (50)	191 (376)	216 (421)	199 (391)	191 (375)	191 (375)	233 (452)	232 (450)	237 (459)	232 (450)	232 (450)	238 (460)	11

Relación de soplado de 2,5:1 para todas las muestras de película anteriores.

Películas de sólo LDPE

5 Las películas del Ejemplo 1 y del Ejemplo Comparativo 1 se realizaron en una boquilla de 12,24 cm (6") con un
 10 tornillo del tipo LLDPE. No se usa enfriamiento interno de la burbuja. En la Tabla 13 se muestran los parámetros
 generales de película soplada usados para producir la película soplada. Las temperaturas muestran las
 temperaturas más cercanas a la tolva de los pellets (Cilindro 1) y en orden creciente a medida que el polímero se
 extruye a través de la boquilla (temperatura de fusión). En la Tabla 14 se muestran las propiedades de la película de
 estos dos ejemplos. El Ejemplo 1 tiene un porcentaje relativamente más alto de opacidad total que se compone de
 opacidad de superficie, como se refleja por su mayor relación de opacidad de superficie/interior. Además, se
 mejoran la tensión de contracción MD y CD del Ejemplo 1 con respecto a la de la muestra comparativa, haciendo de
 éste un LDPE potencialmente bueno para su uso en aplicaciones de contracción.

Tabla 13: Condiciones de fabricación de película soplada para las muestras del Ejemplo 1 y del Ejemplo Comparativo 1 con los resultados de las propiedades físicas en la Tabla 14.

Parámetro	Valor
Relación de Soplado (BUR)	2,5
Producción (kg/h (lb/h))	85 (188)
Espesor de Película	2,0
Espacio de Boquilla (µm (mil))	1.016 (40)
Temperatura del Aire (°C (°F))	7 (45)
Perfil de Temperatura (°C (°F))	
Cilindro 1	154 (310)
Cilindro 2	166 (330)
Cilindro 3	177 (350)
Cilindro 4	193 (380)
Cilindro 5	193 (380)
Temperatura de la Pantalla	216 (420)
Adaptador	216 (420)
Rotador	216 (420)
Boquilla Inferior	216 (420)
Boquilla Superior	216 (420)
Temperatura de Fusión	221 (430)

Tabla 14: Propiedades físicas de la película con las condiciones de proceso mostradas en la Tabla 13.

Descripción	Ejemplo 1	Ejemplo Comparativo 1
Claridad (%)	91	93
Brillo a 45 grados (%)	69	74
Brillo a 60 grados (%)	89	102
Opacidad (%)	8,92	7,72
Opacidad - Interna (%)	1,08	1,07
Opacidad - Superficie (%)	7,8	6,7

Descripción	Ejemplo 1	Ejemplo Comparativo 1
Opacidad Superficie / Interna	7,2	6,2
Dardo A (g)	151	148
Punción (kJ/m ³ (Pie-lbf/puldaga ³))	128 (61)	137 (65)
Módulo Secante al 1% CD (MPa (psi))	171,3 (24.475)	193,3 (27.617)
Módulo Secante al 2% CD (MPa (psi))	157,5 (22.502)	171,6 (24.509)
Módulo Secante al 1% MD (MPa (psi))	164,7 (23.528)	182,3 (26.044)
Módulo Secante al 2% MD (MPa (psi))	153,7 (21.963)	164,2 (23.453)
Desgarro Elmendorf CD (g)	238	282
Desgarro Elmendorf MD (g)	264	237
Tracción Última - CD (MPa (psi))	22,5 (3.215)	21,0 (3.003)
Elongación Última - CD(%)	544	535
Deformación de Fluencia - CD (%)	14	12
Resistencia de Fluencia - CD (MPa (psi))	12,6 (1.796)	12,3 (1.753)
Tracción Última - MD (MPa (psi))	25,3 (3.610)	25,6 (3.658)
Elongación Última - MD (%)	337	370
Deformación de Fluencia - MD (%)	26	47
Resistencia de Fluencia - MD (MPa (psi))	13,5 (1.927)	15,2 (2.175)
Tensión de contracción MD (MPa (psi))	0,13 (19,0)	0,12 (17,0)
Tensión de contracción CD (MPa (psi))	0,006 (0,9)	0,004 (0,6)

5 Se tabula la relación de opacidad de superficie/interna para varios LDPE hechos de una manera similar a los mostrados en la Tabla 13. En la Tabla 15 y en la Figura 12 se muestra la correlación resultante de las propiedades de estas muestras. En particular el Ejemplo 1 tiene una alta relación de opacidad superficie/interna en relación con su índice de fusión. Se muestran algunos otros LDPE comerciales que tienen mayores relaciones de opacidad superficie/interna, pero esta mayor relación viene en detrimento de tener una alta opacidad total general como se muestra en la Figura 12. Las muestras con mayores relaciones de opacidad superficie/interna tienen una alta opacidad total a un bajo índice de fusión o correspondientemente tienen una menor opacidad, pero a un alto índice de fusión global para el LDPE que no es tan ventajoso en términos de mejora de la estabilidad de la burbuja o de propiedades mecánicas mantenidas (es decir, a medida que se eleva el índice de fusión o se reduce el peso molecular, en general, se reducen las propiedades mecánicas).

10 Existe la siguiente relación numérica para los materiales de esta invención

$$S/I \geq (-2 \cdot I_2) + 8 \quad (\text{Ec. 17})$$

en particular, para cuando la opacidad total de la película es menor de 9,5 %.

15 Tabla 15: Valores de opacidad para Ej. 1, EC 1, y Ejemplos Comparativos Comerciales de LDPE EC 34-65.

	Índice de Fusión	Densidad(g/cc)	Opacidad Total (%)	Opacidad Interna(%)	Opacidad de Superficie(%)	Opacidad Superficie/Interna
Ejemplo 1	0,58	0,9211	8,9	1,1	7,8	7,2
EC 1	0,52	0,9220	7,7	1,1	6,7	6,2

ES 2 443 572 T3

	Índice de Fusión	Densidad(g/cc)	Opacidad Total (%)	Opacidad Interna(%)	Opacidad de Superficie(%)	Opacidad Superficie/Interna
EC 34	0,37	0,9276	6,1	1,9	4,1	2,1
EC 35	0,69	0,9227	9,6	1,6	8,0	4,8
EC 36	0,52	0,9286	9,4	1,4	8,0	5,7
EC 37	1,67	0,9243	6,4	1,9	4,5	2,3
EC 38	0,89	0,9240	7,4	1,8	5,6	3,1
EC 39	2,12	0,9178	16,9	1,5	15,4	10,2
EC 40	1,99	0,9197	5,4	2,8	2,6	0,9
EC 41	0,73	0,9202	6,2	2,2	4,1	1,9
EC 42	0,23	0,9208	9,7	0,5	9,2	18,1
EC 43	0,70	0,9221	5,6	1,0	4,5	4,3
EC 44	2,07	0,9222	4,6	1,8	2,8	1,5
EC 45	0,26	0,9186	12,7	0,5	12,2	23,0
EC 46	2,38	0,9271	5,0	2,9	2,1	0,7
EC 47	1,77	0,9251	6,0	2,2	3,8	1,7
EC 48	0,76	0,9248	11,2	1,6	9,6	6,2
EC 49	1,93	0,9201	6,2	1,5	4,7	3,2
EC 50	0,83	0,9206	4,8	1,1	3,7	3,2
EC 51	0,76	0,9243	6,0	1,3	4,7	3,5
EC 52	2,00	0,9253	5,2	2,2	3,0	1,3
EC 53	2,62	0,9246	7,7	3,4	4,3	1,3
EC 54	0,30	0,9167	12,1	0,4	11,7	32,6
EC 55	0,26	0,9218	5,7	0,7	4,9	6,6
EC 56	1,92	0,9189	5,4	1,2	4,2	3,6
EC 57	2,33	0,9195	4,9	1,6	3,3	2,1
EC 58	0,81	0,9215	6,7	1,1	5,6	5,0
EC 59	0,73	0,9236	6,9	1,4	5,5	3,8
EC 60	1,92	0,9238	4,5	2,1	2,4	1,2
EC 61	2,08	0,9207	5,4	1,5	3,9	2,5
EC 62	2,25	0,9313	6,8	3,2	3,6	1,1
EC 63	3,55	0,9313	7,4	4,2	3,1	0,7
EC 64	0,38	0,9181	26,5	1,3	25,2	19,9
EC 65	0,24	0,9215	9,5	1,4	8,1	6,0

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Un polímero a base de etileno caracterizado por tener una densidad de 0,9 a 0,94 gramos por centímetro cúbico, una distribución de peso molecular (M_w/M_n) de 8 a 30, un índice de fusión (I_2) de 0,1 a 50 gramos por 10 minutos, un valor gpcBR mayor de 0,05 determinado por un Índice de Ramificación gpcBR y un valor Y de caracterización GPC-LS menor de 2.
- 2.- El polímero a base de etileno de la Reivindicación 1, donde el polímero a base de etileno es un homopolímero.
- 3.- El polímero a base de etileno de la Reivindicación 1, donde el polímero a base de etileno es un copolímero.
- 4.- El polímero a base de etileno de la Reivindicación 1, donde el valor de Y es menor de 1,5.
- 5.- El polímero a base de etileno de la Reivindicación 1, donde el valor de Y es menor de 1,2.
- 10 6.- El polímero a base de etileno de la Reivindicación 1, donde la distribución de peso molecular (M_w/M_n) de la composición de polímero a base de etileno es de 8 a 12.
- 7.- Una composición que comprende el polímero a base de etileno de la Reivindicación 1 y al menos otro polímero natural o sintético.
- 15 8.- La composición de la Reivindicación 7, en donde el polímero sintético se selecciona del grupo que consiste en polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), y un polietileno de baja densidad (LDPE).
- 9.- La composición de la Reivindicación 7, en donde el polímero sintético comprende LLDPE.
- 10.- La composición de la Reivindicación 7, en donde el LLDPE comprende al menos 50 por ciento o más, en peso de la composición.
- 20 11.- Al menos una capa de película que comprende la composición de la Reivindicación 8.
- 12.- El polímero de la Reivindicación 1, en donde el polímero tiene una relación Mw GPC y una viscosidad a cizallamiento cero (η_0)(Pa*s) de $\log(\eta_0(\text{Pa*s})) > 3,6607 * \log(\text{GPC Mw}) - 14,678$.
- 13.- El polímero de la Reivindicación 1, en donde el polímero tiene una resistencia en estado fundido a 190 °C en cN de más de 11,5 cN.
- 25 14.- Un polímero a base de etileno caracterizado por tener una densidad de 0,9 a 0,94 gramos por centímetro cúbico, una distribución de peso molecular (M_w/M_n) de 8 a 30, un índice de fusión (I_2) de 0,1 a 50 gramos por 10 minutos, un valor gpcBR mayor de 0,05 determinado por un Índice de Ramificación gpcBR, un valor Y de caracterización GPC-LS menor de 2, una opacidad de superficie, S, una opacidad interna, I, ambas en unidades de % opacidad y determinadas usando un método de Opacidad de Superficie e Interna, donde los valores numéricos de S, I e I_2 se corresponden con la siguiente relación:
- 30
- $$S/I \geq (-2 * I_2) + 8$$
- en la que la opacidad total es menor de 9,5 %.
- 15.- Al menos una capa de película que comprende el polímero a base de etileno de la Reivindicación 1.
- 35 16.- La capa de película según la Reivindicación 15, en donde la capa de película tiene una tensión de contracción en la dirección de la máquina (MD) mayor de 0,105 MPa (15 psi).

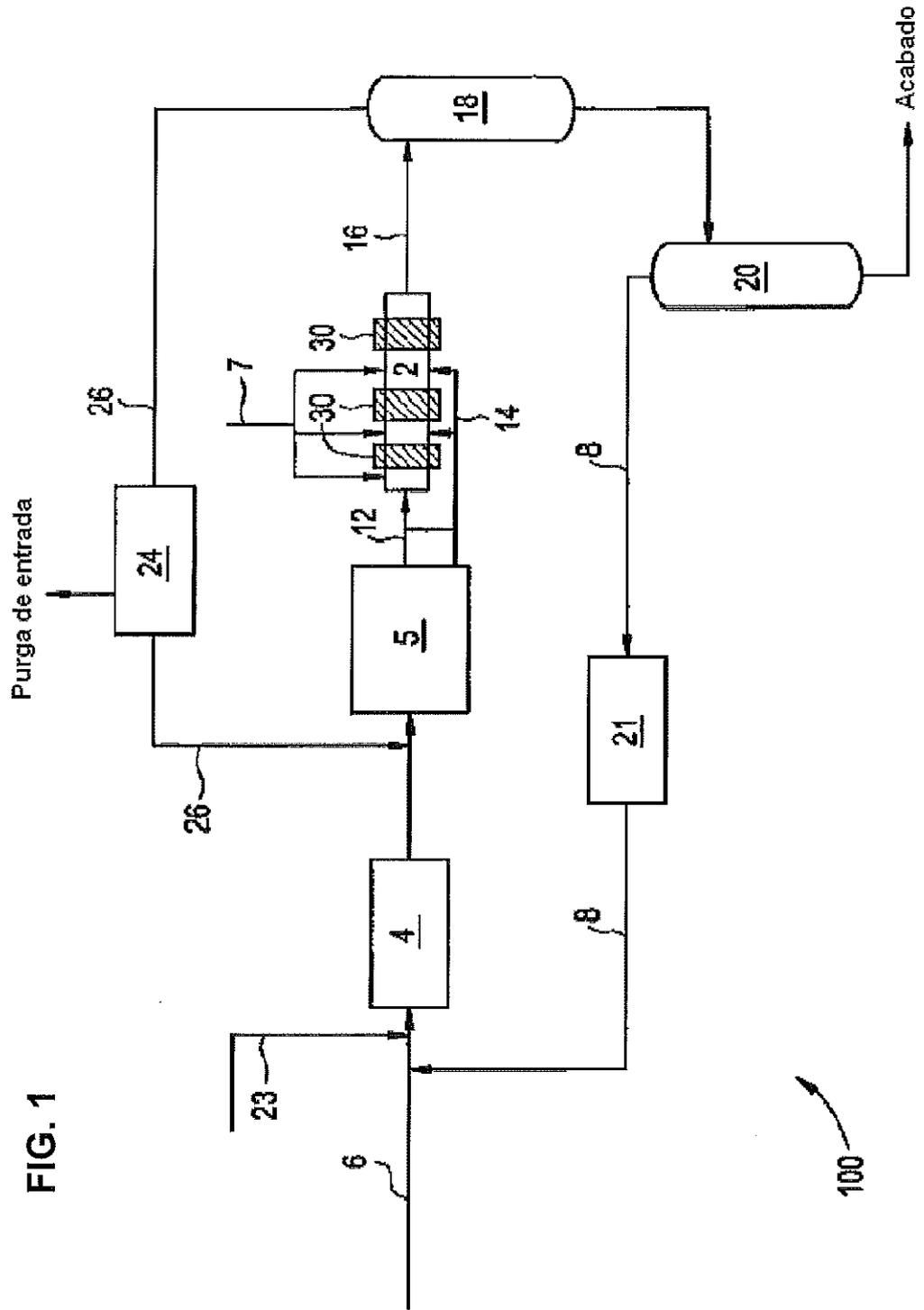


FIG. 1

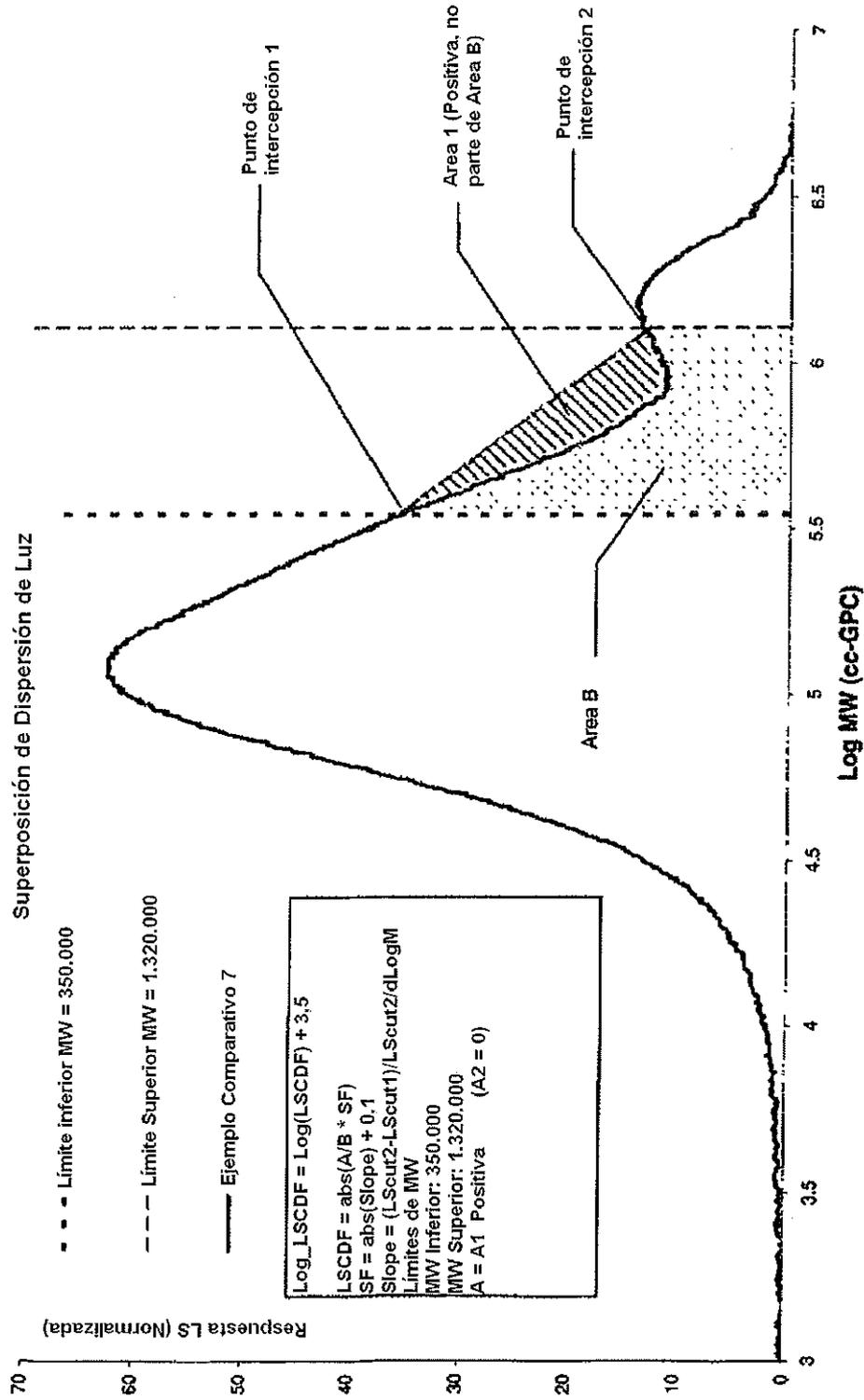


Figura 2

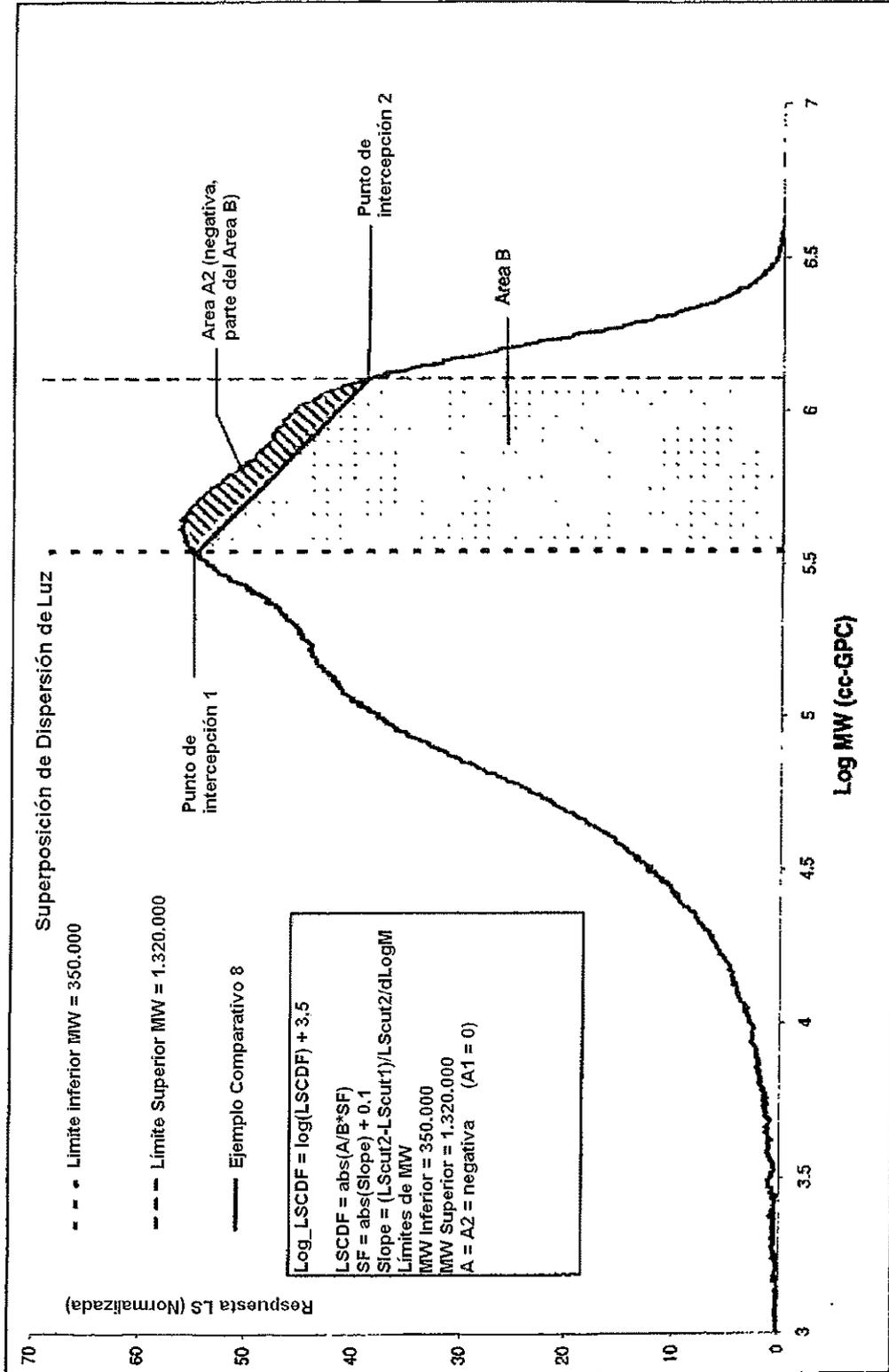


Figura 3

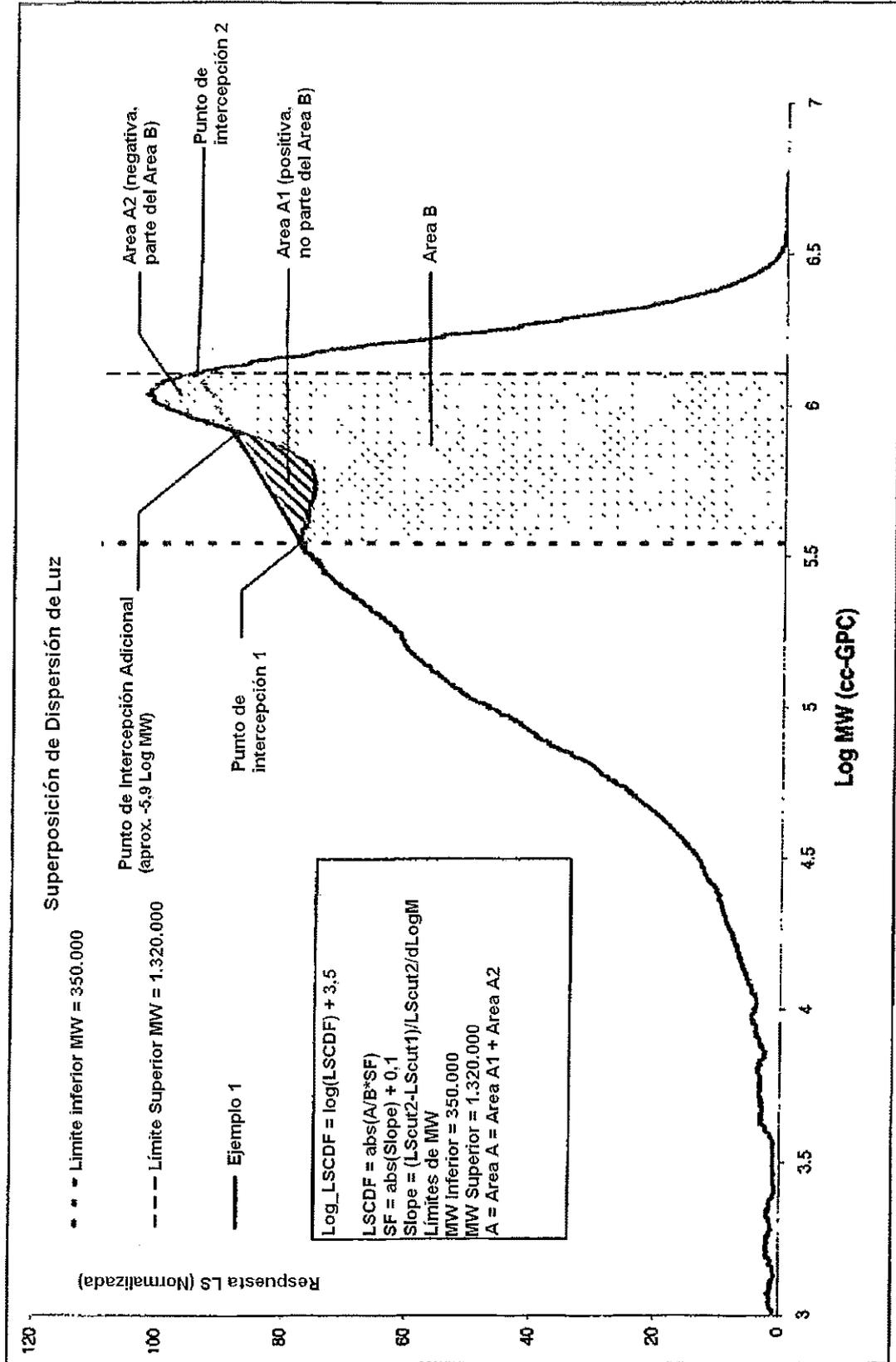


Figura 4

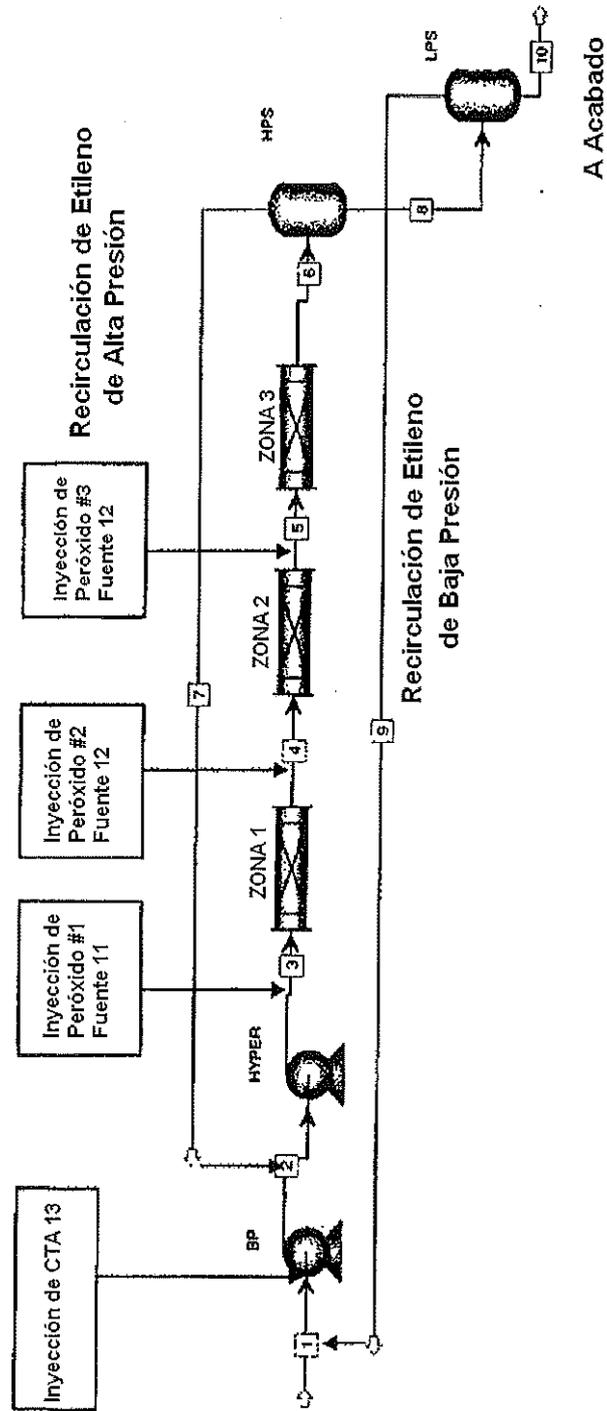


Figura 5

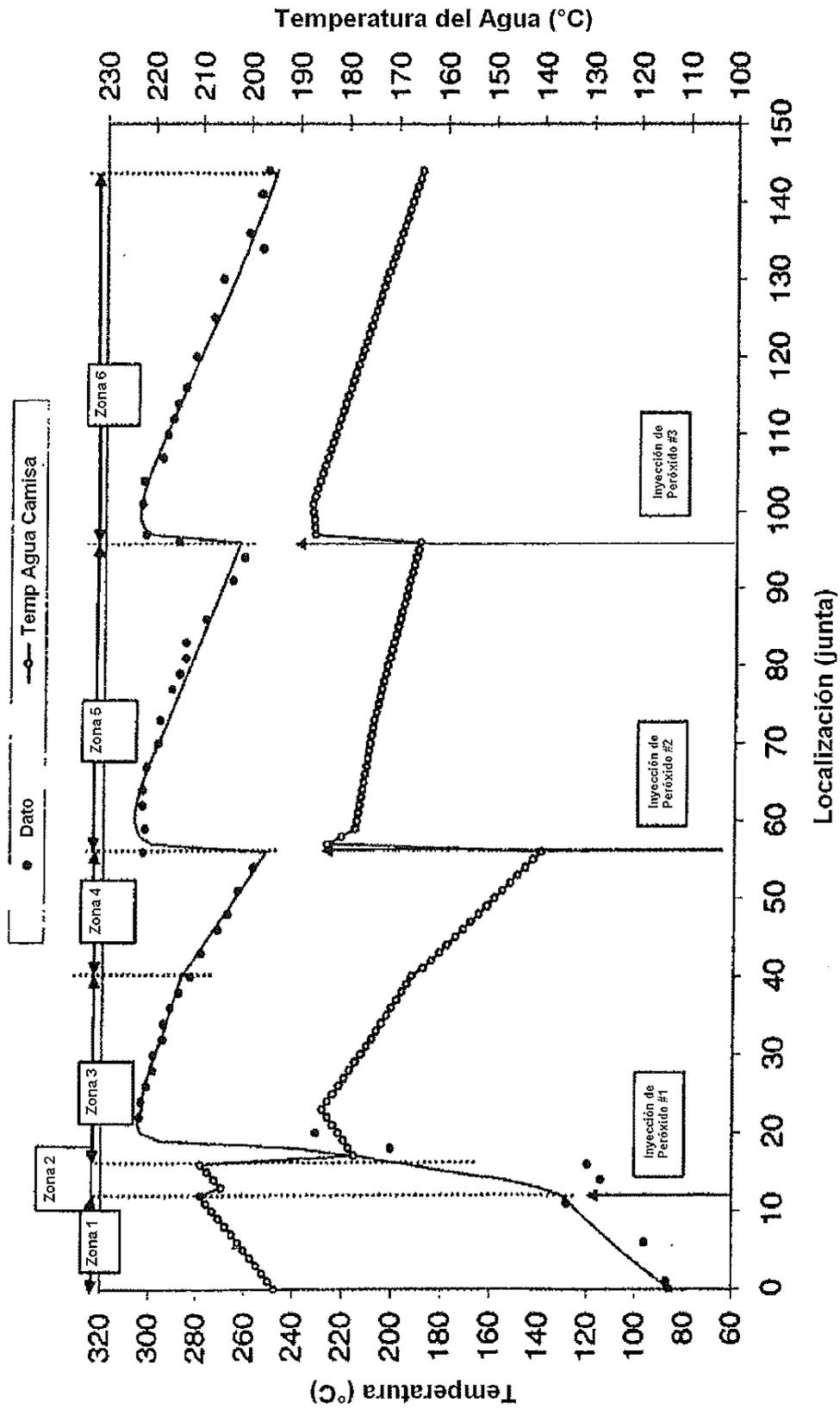


Figura 6

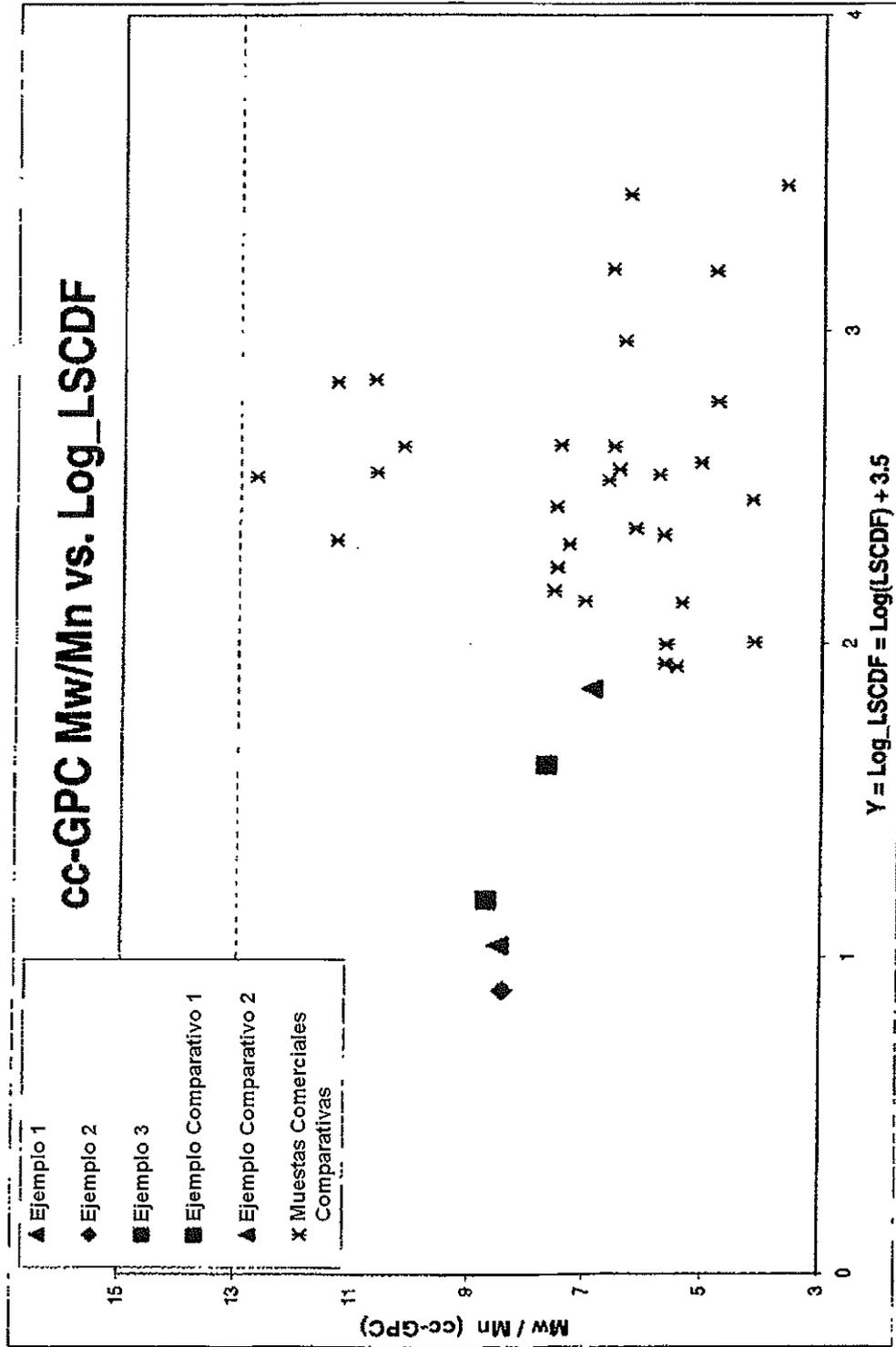


Figura 7

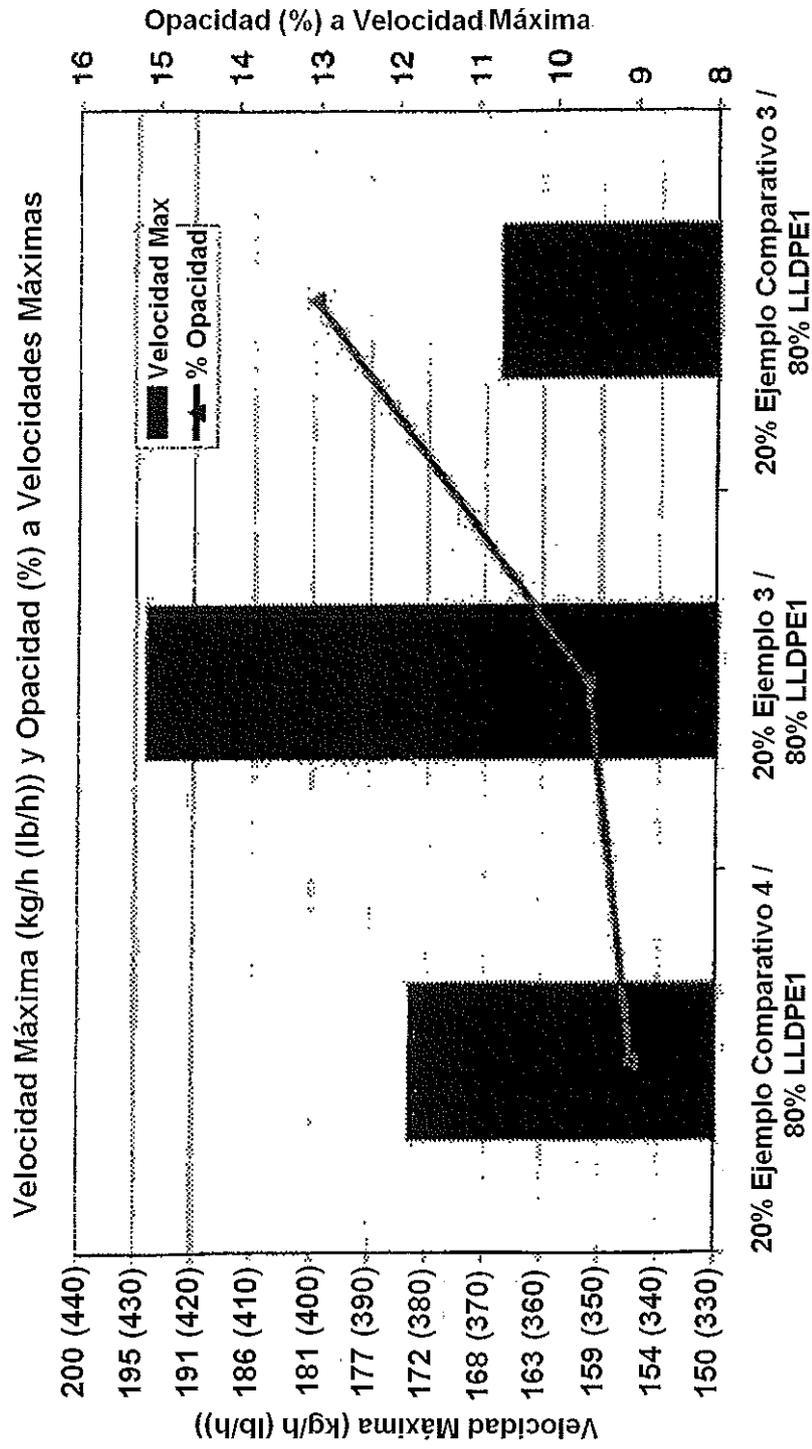


Figura 8

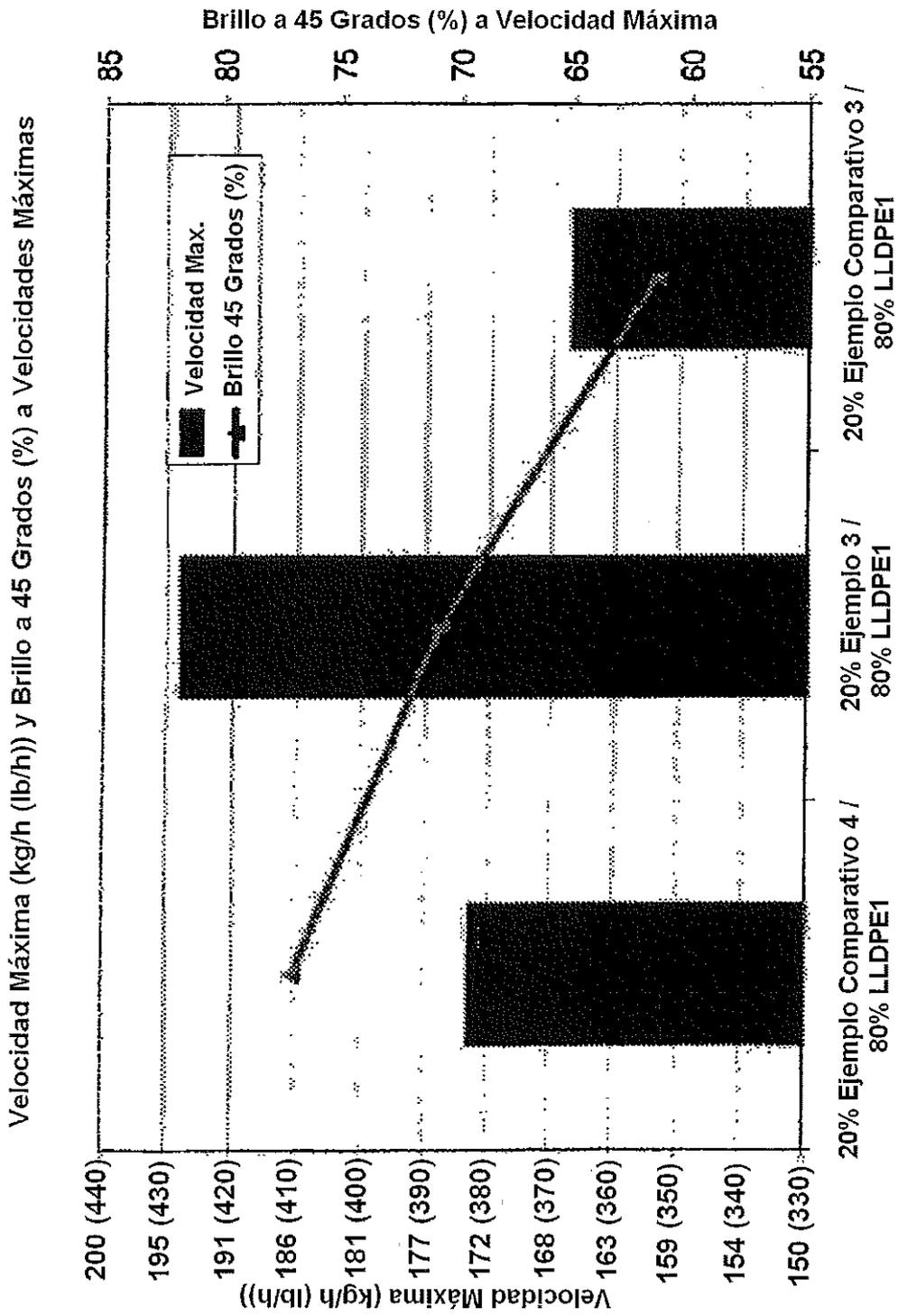


Figura 9

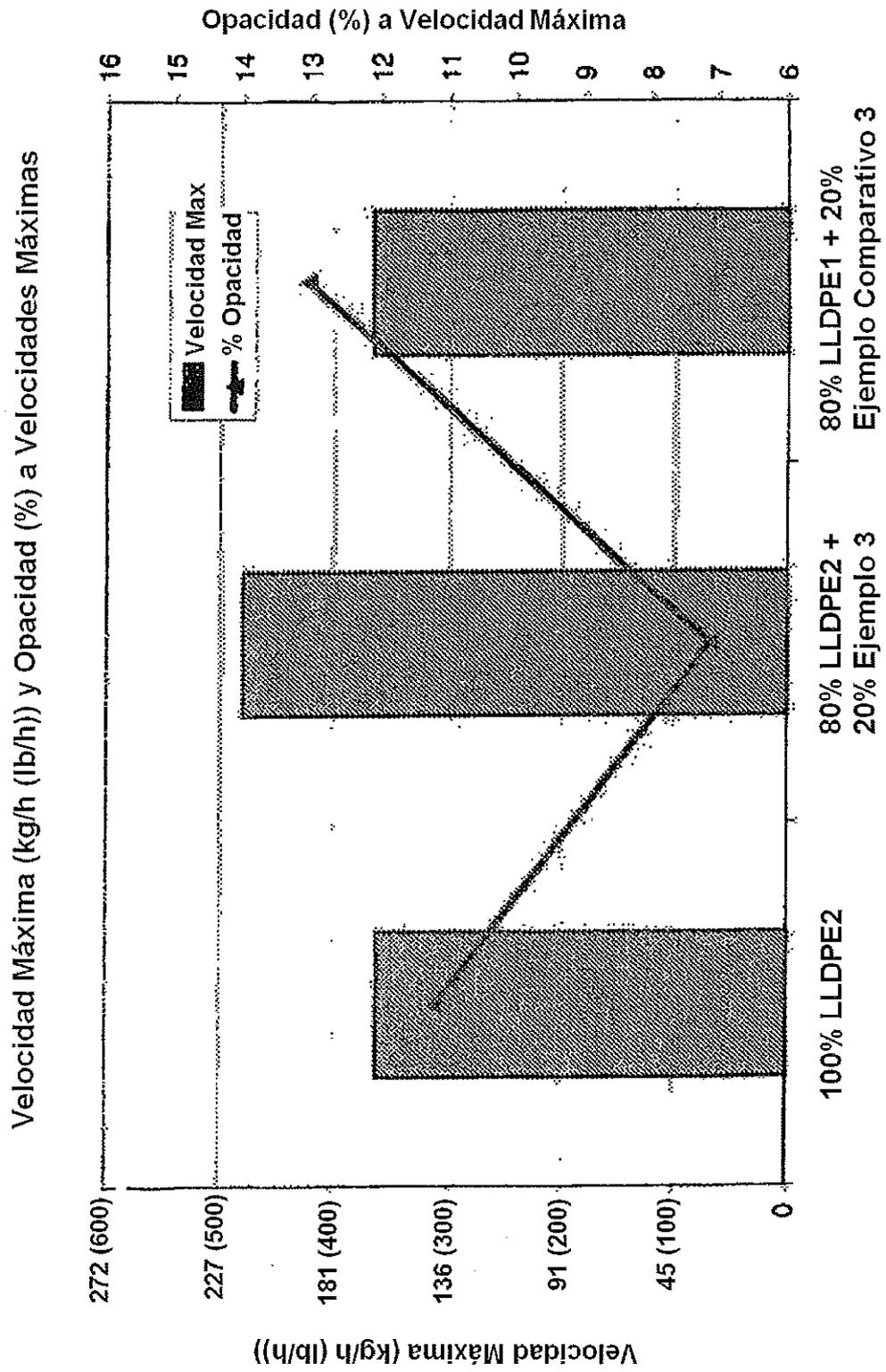


Figura 10

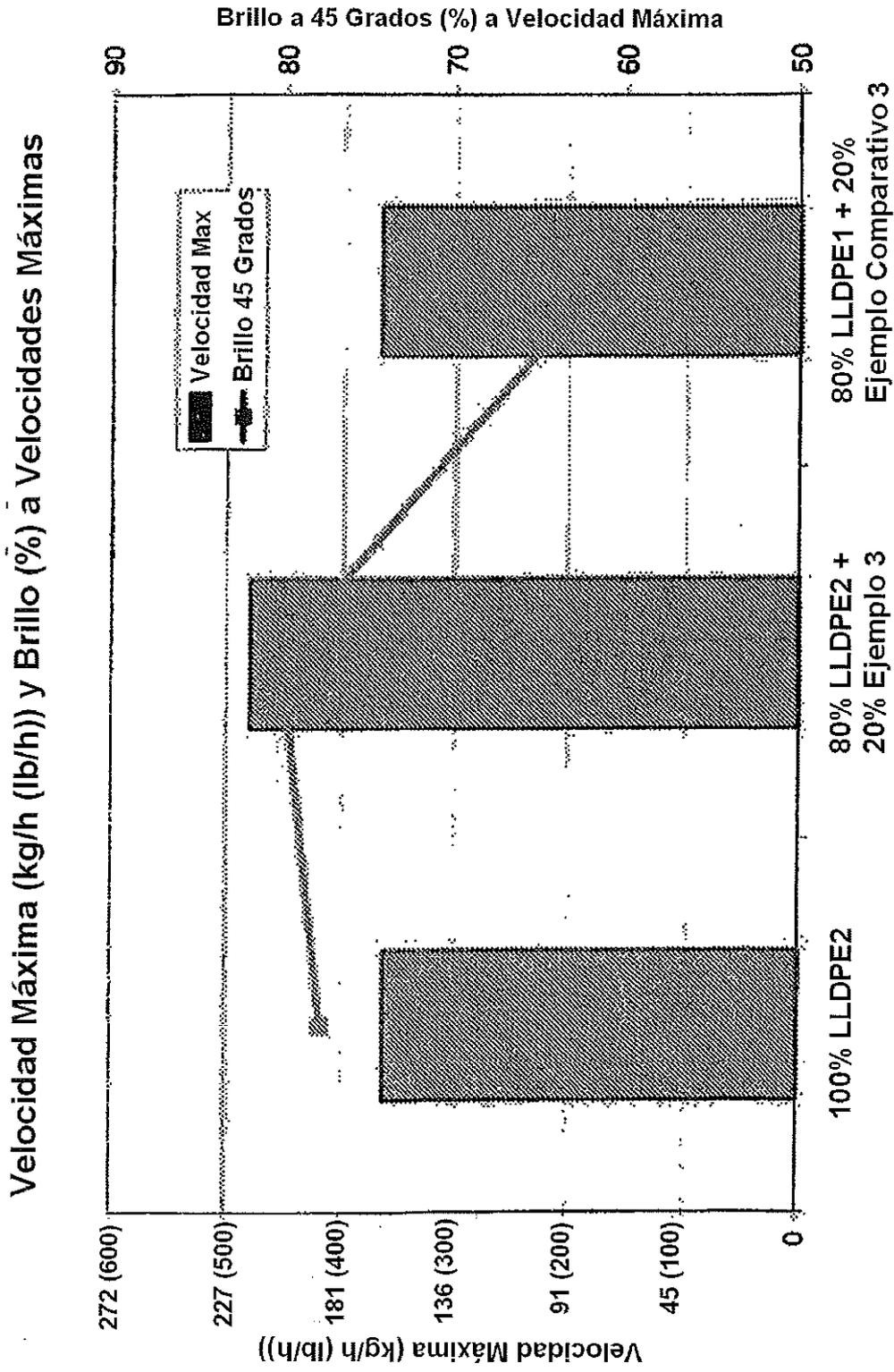


Figura 11

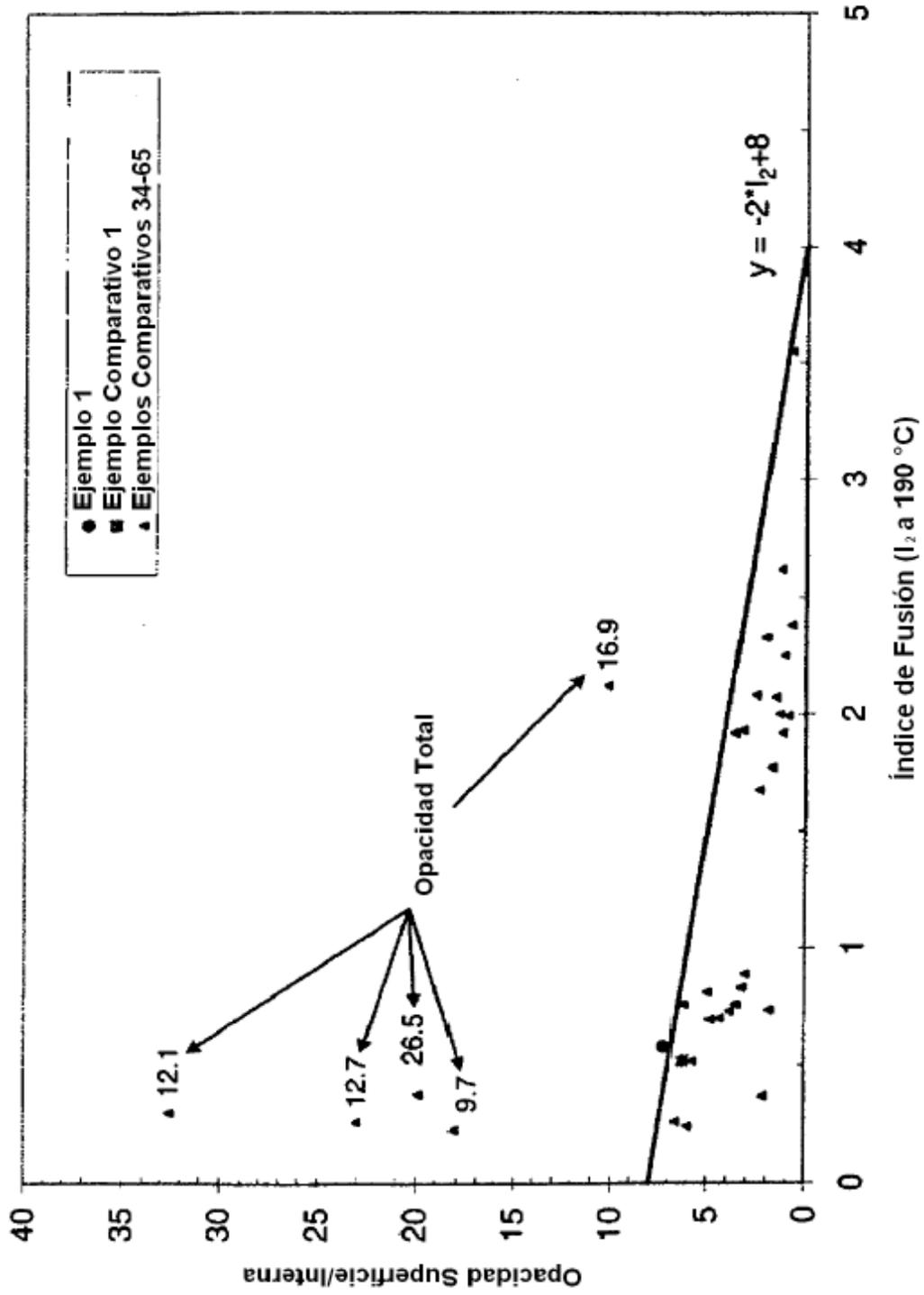


Figura 12