

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 453 115**

51 Int. Cl.:

**B32B 27/32** (2006.01)

**B65D 65/40** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.05.2011 E 11721943 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2014 EP 2571690**

54 Título: **Una composición adecuada para una cubierta de estiramiento, un método para la producción de la misma y artículos hechos a partir de la misma**

30 Prioridad:

**17.05.2010 US 781247**

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

**04.04.2014**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MANDARE, PRASHANT;  
BUNKER, GREGORY;  
PATEL, RAJEN M.;  
JIN, YI;  
BENSASON, SELIM;  
DEMIRORS, MEHMET;  
HERMEL-DAVIDOCK, THERESA J.;  
HAYNE, SARAH M. y  
RUIZ, JOSE E.**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 453 115 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

Una composición adecuada para una cubierta de estiramiento, un método para la producción de la misma y artículos hechos a partir de la misma

### Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

- 5 Esta solicitud reivindica el beneficio de la Solicitud de los Estados Unidos No Provisional Número 12/781.247, presentada el 17 de mayo de 2010, titulada "STRETCH HOOD FILMS", que se incorpora por referencia en la presente memoria.

### Campo de la Invención

- 10 La presente invención se refiere a una composición adecuada para una cubierta de estiramiento, a un método para la producción del mismo, y a artículos hechos a partir del mismo.

### Antecedentes de la invención

- 15 Han existido diversas variedades de polímeros de polietileno polymerizados a lo largo de los años, que incluyen aquellos por el uso de química de radicales libres de alta presión (LDPE), en forma más tradicional polietilenos lineales de baja densidad (LLDPE), en forma típica hechos por el uso de catálisis de Ziegler-Natta y metaloceno o polietileno catalizado por geometría restringida, algunos polietilenos lineales, pero también algunos polietilenos sustancialmente lineales que contienen una ligera cantidad de ramificaciones de cadena larga. Si bien estos polímeros tienen positivos y negativos variables, dependiendo de la aplicación o el uso final, aún se desea un mayor control sobre la estructura del polímero.

- 20 En la actualidad, se ha hallado que los catalizadores de post-metaloceno pueden polimerizar en forma eficiente los etilenos en polímeros y composiciones de polímero que tienen perfiles de distribución de comonomero controlados, mientras que también controlan los niveles de insaturación en el polímero y que las películas de múltiples capas que comprenden tales nuevos polímeros, en especial cuando el nuevo polímero comprende una capa interna, son útiles como películas de cubierta de estiramiento. Las películas de cubierta de estiramiento son útiles en la separación en unidades de palé de bienes para envío y transporte.

### Síntesis de la invención

- 25 La presente invención proporciona una composición adecuada para una cubierta de estiramiento, un método para la producción del mismo, y artículos hechos a partir del mismo. En una realización, la presente invención proporciona una película de múltiples capas que tiene un espesor de por lo menos 3 mils que comprende por lo menos una capa interna y dos capas exteriores, en donde la capa interna comprende por lo menos 50 por ciento en peso de un copolímero de polietileno que tiene un índice de fusión menor que 2 gramos/10 minutos, una densidad menor que o igual a  $0,910 \text{ g/cm}^3$ , un calor total de fusión menor que 120 Joules/gramo y un calor de fusión por encima de  $115^\circ\text{C}$  de menos que 5 Joules/gramo, el calor total de fusión de la capa interna menor que el calor de fusión de cualquiera de las dos capas exteriores, y en donde la película de múltiples capas tiene una recuperación elástica de por lo menos 40% cuando se estira hasta el 100% de elongación.

- 35 En una realización alternativa, la presente invención proporciona una película de múltiples capas, como se describió anteriormente, en donde las capas exteriores son menores que 50 por ciento en peso de la película total.

En otra realización, la presente invención proporciona una película de múltiples capas, como se describió anteriormente, en donde la película tiene 3 capas y está hecha por medio de un proceso de película por soplado.

- 40 En otra realización alternativa, la presente invención proporciona una estructura de película de cubierta de estiramiento formada a partir de la película de múltiples capas, como se describió anteriormente.

En otra realización alternativa, la presente invención proporciona una película de múltiples capas, como se describió anteriormente, en donde el copolímero de polietileno en la capa interna tiene una distribución del peso molecular ( $M_w/M_n$ ) de por lo menos 2,5.

- 45 En otra realización alternativa, la presente invención proporciona una película de múltiples capas, en donde el copolímero de polietileno de la capa interna está caracterizado por una Constante de Distribución de Comonomero (CDC) mayor que aproximadamente 45 y tan alta como 400, y en donde el copolímero de polietileno tiene menos que 120 unidades de insaturación total/1.000.000 carbonos (C). La CDC se define como el Índice de Distribución de Comonomero dividido por el Factor de Forma de Distribución de Comonomero y multiplicado por 100 (Ecuación 1, en la Figura 1). El Índice de Distribución de Comonomero representa la fracción de peso total de cadenas de polímero en donde el contenido de comonomero oscila entre 0,5 del contenido de comonomero medio ( $C_{medio}$ ) y 1,5 de  $C_{medio}$  de  $35,0$  a  $119,0^\circ\text{C}$ . El Factor de Forma de Distribución de Comonomero se define como una proporción de la anchura en la mitad de la altura pico (*Media Anchura*) del perfil de distribución de comonomero dividido por la Desviación Estándar (*Desv. Est.*) del perfil de distribución de comonomero a partir de la temperatura pico ( $T_p$ ).

En otra realización alternativa, la presente invención proporciona una película de múltiples capas, como se describió anteriormente, en donde el copolímero de polietileno de la capa interna está caracterizado por hasta aproximadamente 3 ramificaciones de cadena larga/1000 carbonos.

5 En otra realización alternativa, la presente invención proporciona una película de múltiples capas, como se describió anteriormente, en donde el copolímero de polietileno de la capa interna está caracterizado en forma adicional como que comprende menos que 20 unidades de insaturación de vinilideno/1.000.000 C.

En otra realización alternativa, la presente invención proporciona una película de múltiples capas, como se describió anteriormente, en donde el copolímero de polietileno de la capa interna comprende un único pico de fusión de DSC.

10 En otra realización alternativa, la presente invención proporciona una película de múltiples capas, como se describió anteriormente, en donde la película de múltiples capas tiene impacto de punzón normalizado, medido de acuerdo con el ensayo Punzón B (g/mil) (ASTM D-1709), en el intervalo de 350 g/mil a 700 g/mil; por ejemplo, de 350 g/mil a 600 g/mil.

### Breve descripción de los dibujos

15 Para el propósito de ilustrar la invención, en los dibujos se muestra una forma que es representativa; sin embargo, se comprende que esta invención no está limitada a las disposiciones precisas y las instrumentalidades mostradas.

Las **Figs. 1 a 19** ilustran varias Ecuaciones correspondientes;

La **Fig. 20** ilustra las representaciones de las estructuras químicas de insaturaciones;

La **Fig. 21** ilustra las secuencias de pulso modificadas para la insaturación con un espectrómetro Bruker AVANCE 400 MHz;

20 La **Fig. 22** exhibe los límites de integración para la insaturación de una composición inventiva relacionada; la línea de rayas significa que la posición puede ser ligeramente diferente dependiendo de la muestra/catalizador;

La **Fig. 23** es una figura esquemática para obtener la temperatura pico, la media anchura y la temperatura media a partir del fraccionamiento de elución de cristalización (CEF);

La **Fig. 24** es un gráfico que ilustra la relación entre  $dW/dT$  vs. temperatura ( $^{\circ}C$ ) de datos de CEF; y

25 La **Fig. 25** es un gráfico que ilustra la relación entre el Flujo de calor (W/g) versus la temperatura ( $^{\circ}C$ ) generado a partir de los datos de DSC del 2<sup>do</sup> calor.

### Descripción detallada de la invención

30 La presente invención proporciona una composición adecuada para una cubierta de estiramiento, un método para la producción del mismo, y artículos hechos a partir del mismo. En una realización, la presente invención proporciona una película de múltiples capas que tiene un espesor de por lo menos 3 mils, por ejemplo, de 75  $\mu m$  a 300  $\mu m$ , o en la alternativa, de 75  $\mu m$  a 150  $\mu m$ , que comprende por lo menos una capa interna y dos capas exteriores, en donde la capa interna comprende por lo menos 50 por ciento en peso, por ejemplo, de 50 a 100 por ciento en peso, un copolímero de polietileno que tiene un índice de fusión menor que o igual a 2 gramos/10 minutos, por ejemplo de 0,2 a 2 gramos/10 minutos, o en la alternativa, de 0,2 a 1,5 gramos/10 minutos, una densidad menor que o igual a 0,910 g/cm<sup>3</sup>, por ejemplo de 0,8602 menor que o igual a 0,910 g/cm<sup>3</sup>, un calor total de fusión menor que 120 Joules/gramo y un calor de fusión por encima de 115 $^{\circ}C$  de menos que 5 Joules/gramo, y el calor total de fusión de la capa interna es menor que el calor de fusión de cualquiera de las dos capas exteriores, y en donde la película de múltiples capas tiene una recuperación elástica de por lo menos 40 por ciento, por ejemplo por lo menos 42 por ciento, cuando se estira hasta el 100 por ciento de su elongación.

40 En una realización alternativa, la presente invención proporciona una película de múltiples capas, como se describió anteriormente, en donde las capas exteriores son menores que 50 por ciento en peso de la película total.

En otra realización, la presente invención proporciona una película de múltiples capas, como se describió anteriormente, en donde la película tiene 3 capas y está hecha por medio de un proceso de película por soplado.

45 En otra realización alternativa, la presente invención proporciona una estructura de película de cubierta de estiramiento formada a partir de la película de múltiples capas, como se describió anteriormente.

En otra realización alternativa, la presente invención proporciona una película de múltiples capas, como se describió anteriormente, en donde el copolímero de polietileno en la capa interna tiene una distribución del peso molecular ( $M_w/M_n$ ) de por lo menos 2,5, por ejemplo, de 2,5 a 3,5.

50 En otra realización alternativa, la presente invención proporciona una película de múltiples capas, en donde el copolímero de polietileno de la capa interna está caracterizado por una Constante de Distribución de Comonomero

(CDC) mayor que aproximadamente 45 y tan alta como 400, y en donde el copolímero de polietileno tiene menos que 120 unidades de insaturación total/1.000.000 carbonos (C). La CDC se define como el Índice de Distribución de Comonomero dividido por el Factor de Forma de Distribución de Comonomero y multiplicado por 100 (Ecuación 1, en la Figura 1). El Índice de Distribución de Comonomero representa la fracción de peso total de cadenas de polímero en donde el contenido de comonomero oscila entre 0,5 del contenido de comonomero medio ( $C_{medio}$ ) y 1,5 de  $C_{medio}$  de 35,0 a 119,0°C. El Factor de Forma de Distribución de Comonomero se define como una proporción de la anchura en la mitad de la altura pico (*Media Anchura*) del perfil de distribución de comonomero dividido por la Desviación Estándar (*Desv. Est.*) del perfil de distribución de comonomero a partir de la temperatura pico ( $T_p$ ).

En otra realización alternativa, la presente invención proporciona una película de múltiples capas, como se describió anteriormente, en donde el copolímero de polietileno de la capa interna está caracterizado por hasta aproximadamente 3 ramificaciones de cadena larga/1000 carbonos.

En otra realización alternativa, la presente invención proporciona una película de múltiples capas, como se describió anteriormente, en donde el copolímero de polietileno de la capa interna está caracterizado en forma adicional como que comprende menos que 20 unidades de insaturación de vinilideno/1.000.000 C.

En otra realización alternativa, la presente invención proporciona una película de múltiples capas, como se describió anteriormente, en donde el copolímero de polietileno de la capa interna comprende un único pico de fusión de DSC.

En otra realización alternativa, la presente invención proporciona una película de múltiples capas, como se describió anteriormente, en donde la película de múltiples capas tiene impacto de punzón normalizado, medido de acuerdo con el ensayo Punzón B (g/mil) (ASTM D-1709), en el intervalo de de 350 g/mil a 700 g/mil; por ejemplo, de 350 g/mil a 600 g/mil.

En algunos procesos, también se pueden incluir ayudas de procesamiento, tales como plastificantes, en el polímero inventivo a base de etileno. Estas ayudas incluyen, pero no se limitan a, los ftalatos, tales como ftalato de dioctilo y ftalato de diisobutilo, aceites naturales tales como lanolina, y parafina, aceites nafténicos y aromáticos obtenidos de la refinación del petróleo, y resinas líquidas de materias primas de colofonia o petróleo. Las clases representativas de aceites útiles como ayudas de procesamiento incluyen aceite mineral blanco tal como aceite KAYDOL (Chemtura Corp.; Middlebury, Conn.) y aceite nafténico SHELLFLEX 371 (Shell Lubricants; Houston, Tex.). Otra aceite adecuada es el aceite TUFFLO (Lyondell Lubricants; Houston, Tex.).

En algunos procesos, polímeros inventivos a base de etileno se tratan con uno o más estabilizadores, por ejemplo, antioxidantes, tales como IRGANOX 1010 e IRGAFOS 168 (Ciba Specialty Chemicals; Glattbrugg, Suiza. Por lo general, los polímeros se tratan con uno o más estabilizadores antes de una extrusión u otros procesos de fusión. En otros procesos de realización, otros aditivos poliméricos incluyen, pero no se limitan a, absorbentes de luz ultravioleta, agentes antiestáticos, pigmentos, tintes, agentes de nucleación, rellenantes, agentes de deslizamiento, retardadores de ignición, plastificantes, ayudas de procesamiento, lubricantes, estabilizantes, inhibidores de humo, agentes de control de la viscosidad y agentes de antibloqueo. La composición inventiva de polímero a base de etileno puede, por ejemplo, comprender menos que 10 por ciento por el peso combinado de uno o más aditivos, con base en el peso de la composición inventiva de polímero a base de etileno y tales aditivos. Un beneficio particular de los polímeros reivindicados es la ausencia de agentes de matanza de catalizadores, distintos del agua, lo que de ese modo elimina la necesidad de estearato de calcio.

Las composiciones inventivas de polímero a base de etileno producidas se pueden componer en forma adicional. En algunas realizaciones, se pueden componer uno o más antioxidantes en las composiciones inventivas de polímero a base de etileno y las composiciones inventivas de polímero a base de etileno compuestas luego se peletizan. La composición de polímero a base de etileno compuesta puede contener cualquier cantidad de uno o más antioxidantes. Por ejemplo, las composiciones inventivas de polímero a base de etileno compuestas pueden comprender de aproximadamente 200 a aproximadamente 600 partes de uno o más antioxidantes fenólicos por un millón de partes de las composiciones inventivas de polímero a base de etileno. En adición, la composición de polímero a base de etileno compuesta puede comprender de aproximadamente 800 a aproximadamente 1200 partes de un antioxidante a base de fosfito por un millón de partes de las composiciones inventivas de polímero a base de etileno. Las composiciones inventivas de polímero a base de etileno compuestas pueden comprender en forma adicional de aproximadamente 300 a aproximadamente 1250 partes de estearato de calcio por un millón de partes de las composiciones inventivas de polímero a base de etileno.

## Usos

Las composiciones inventivas de polímero a base de etileno se pueden emplear en una variedad de procesos de fabricación termoplásticos convencionales para producir artículos útiles, que incluyen objetos que comprenden capas de por lo menos una película, tales como una película de monocapa, o por lo menos una capa en una película de múltiples capas preparada por medio de la procesos de recubrimiento por fundido, soplado, calandrado, o extrusión; artículos moldeados, tales como artículos moldeados por soplado, moldeados por inyección, o rotomoldeados; extrusiones; fibras; y telas tejidas o no tejidas. Las películas de múltiples capas, preferiblemente las películas de 3 capas, son útiles en la invención, en especial en donde la película de múltiples capas se puede utilizar en una

aplicación de cubierta de estiramiento. Las composiciones termoplásticas que comprenden las composiciones inventivas de polímero a base de etileno incluyen las mezclas con otros materiales naturales o sintéticos, polímeros, aditivos, agentes de refuerzo, aditivos resistentes a la ignición, antioxidantes, estabilizantes, colorantes, extensores, reticulantes, agentes de soplado, y plastificantes.

- 5 Se pueden agregar aditivos y adyuvantes a las composiciones inventivas de polímero a base de etileno luego de su formación. Los aditivos adecuados incluyen rellenanates, tales como partículas orgánicas o inorgánicas, que incluyen arcilla, talco, dióxido de titanio, zeolitas, metales en polvo, fibras orgánicas o inorgánicas, que incluyen fibras de carbono, fibras de nitrato de silicio, alambre de acero o malla, y cordones de nylon o poliéster, partículas nano-dimensionadas, arcillas, y así sucesivamente; adherentes, extensores de aceite, que incluyen aceites parafínicos o nafténicos; y otros polímeros naturales y sintéticos, que incluyen otros polímeros que son o se pueden preparar de acuerdo con los métodos de realización.

- 10 Se pueden llevar a cabo combinaciones y mezclas de las composiciones inventivas de polímero a base de etileno con otras poliolefinas. Los polímeros adecuados para mezclarlos con las composiciones inventivas de polímero a base de etileno incluyen polímeros termoplástico y no termoplástico que incluyen polímeros naturales y sintéticos.
- 15 Los polímeros representativos para mezclar incluyen polipropileno, (tanto polipropileno de modificación de impacto, polipropileno isotáctico, polipropileno atáctico, y copolímeros aleatorios de etileno/propileno), varios tipos de polietileno, que incluyen LDPE de radicales libres de alta presión, LLDPE de Ziegler-Natta, PE de metaloceno, que incluye PE de reactor múltiple (en mezclas "de reactor" de PE de Ziegler-Natta y PE de metaloceno, tales como los productos descritos en las Patentes de los Estados Unidos Núms. 6.545.088 (Kolthammer, et al.); 6.538.070 (Cardwell, et al.); 6.566.446 (Parikh, et al.); 5.844.045 (Kolthammer, et al.); 5.869.575 (Kolthammer, et al.); y 6.448.341 (Kolthammer, et al.)), acetato de etileno-vinilo (EVA), copolímeros de alcohol de etileno/vinilo, poliestireno, poliestireno modificado por impacto, ABS, copolímeros en bloque de estireno/butadieno y los derivados hidrogenados de los mismos (SBS y SEBS), y poliuretanos termoplásticos. Los polímeros homogéneos tales como
- 20 plastómeros y elastómeros de olefina, copolímeros a base de etileno y propileno (por ejemplo, los polímeros disponibles bajo la designación de marca Plastómeros & Elastómeros VERSIFY™ (The Dow Chemical Company), SURPASS™ (Nova Chemicals), y VISTAMAXX™ (ExxonMobil Chemical Co.)) también pueden ser útiles como componentes en mezclas que comprenden las composiciones inventivas de polímero a base de etileno.

- 25 Las composiciones inventivas de polímero a base de etileno se pueden emplear como resinas de sellado. En forma sorprendente, cierta distribución de ramificaciones de cadena corta (SCBD), como se muestra por la CDC, en combinación con cierta MWD, y un cierto nivel de ramificaciones de cadena larga (LCB) ha demostrado mejorar el rendimiento de adherencia en caliente y de sellado por calor, que incluye una fuerza mejorada de adherencia en caliente y sellado por calor, menores temperaturas de inicio de sellado por calor y adherencia en caliente, y una ampliación de la ventana de adherencia en caliente. El polímero etilénico se puede emplear como una resina de tubos y tuberías a través de una optimización de la SCBD y MWD, con bajos niveles de insaturación para una ESCR (resistencia al agrietamiento y estrés ambiental) mejorada y una PENT (Ensayo de tracción de Borde-Muesca de Pennsylvania) más alta. El polímero etilénico se puede emplear en aplicaciones en donde se desean una estabilidad UV y resistencia a la intemperie a través de una optimización de la SCBD y la MWD, en combinación con bajos niveles de insaturación, y bajos niveles de oligómeros incorporados altos comunes de bajo peso molecular. El polímero etilénico se puede emplear en aplicaciones en donde se desean bajos niveles de placas, floración, acumulación de matrices, formación de humo, extraíbles, sabor, y olor a través de una optimización de la SCBD y MWD con bajos niveles de oligómeros incorporados altos comunes de bajo peso molecular. El polímero etilénico se puede emplear en aplicaciones de películas estirables. En forma sorprendente, cierta SCBD, en combinación con cierta MWD, y un cierto nivel de ramificaciones de cadena larga (LCB) muestra una capacidad de estiramiento mejorada y una resistencia dinámica a la punción.

#### 45 **Definiciones**

El término "composición", como se emplea, incluye una mezcla de materiales que comprenden la composición, así como también productos de reacción y productos de descomposición formados a partir de los materiales de la composición.

- 50 Los términos "combinación" o "combinación de polímero", como se emplea, significan una mezcla física íntima (es decir, sin reacción) de dos o más polímeros. Una combinación puede ser o no miscible (no se separa en fases a un nivel molecular). Una combinación puede o no estar separada por fases. Una combinación puede o no contener una o más configuraciones de dominio, como se determina a partir de espectroscopía de transmisión de electrones, dispersión de la luz, dispersión de rayos X, y otros métodos conocidos en la técnica. La combinación se puede efectuar por medio de la mezcla física de dos o más polímeros en el nivel macro (por ejemplo, resinas de combinación de fusión o composición) o el nivel micro (por ejemplo, formación simultánea dentro del mismo reactor).

55 El término "lineal" se refiere a polímeros en donde la cadena principal del polímero carece de ramificaciones de cadena larga medibles o demostrables, por ejemplo, el polímero puede estar sustituido con un promedio de menos que 0,01 de cadenas largas por cada 1000 carbonos.

El término "polímero" se refiere a un compuesto polimérico preparado por medio de la polimerización de monómeros, ya sea del mismo o de diferente tipo. Por lo tanto, el término genérico polímero, abarca el término "homopolímero", que por lo general se emplea para referirse a polímeros preparados a partir de sólo un tipo de monómero, y el término "interpolímero" como se define. El término "polímero de etileno/ $\alpha$ -olefina" es indicativo de interpolímeros como se describe.

El término "interpolímero" se refiere a polímeros preparados por medio de la polimerización de por lo menos dos tipos diferentes de monómeros. El término genérico interpolímero incluye copolímeros, por lo general se emplean para referirse a polímeros preparados a partir de dos monómeros diferentes, y polímeros preparados a partir de dos tipos diferentes de monómeros.

El término "polímero a base de etileno" se refiere a un polímero que contiene más de 50 por ciento en moles de monómeros de etileno polimerizados (con base en la cantidad total de monómeros polimerizables) y, en forma opcional, puede contener por lo menos un comonomero.

El término "interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina" se refiere a un interpolímero que contiene más de 50 por ciento en moles de monómeros de etileno polimerizados (con base en la cantidad total de monómeros polimerizables) y por lo menos una  $\alpha$ -olefina.

### Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención pero no pretenden limitar el alcance de la invención. Los ejemplos de la presente invención demuestran una recuperación elástica mejorada mientras que mejoran la Rotura de Elmendorf y Punzón B de la dirección de máquina también.

### Producción de Resinas

Todos los materiales brutos (etileno, 1-octeno) y el solvente de proceso (un solvente isoparafínico de alta pureza de un intervalo de ebullición estrecho comercializado como Isopar E y comercialmente disponible de Exxon Mobil Corporation) se purifican con tamices moleculares antes de la introducción en el entorno de reacción. El hidrógeno se suministra en cilindros presurizados como un grado de alta pureza y no se purifica en forma adicional. La corriente de alimentación de monómero (etileno) al reactor se presuriza por medio de un compresor mecánico por encima de la presión de reacción a 750 psig. El solvente y la alimentación de comonomero (1-octeno) se presuriza por medio de una bomba de desplazamiento mecánico positivo por encima de la presión de reacción a 750 psig. Los componentes del catalizador individual se diluyen por partida en forma manual hasta las concentraciones de componentes especificadas con un solvente purificado (Isopar E) y se presurizó por encima de la presión de reacción a 750 psig. Todos los flujos de alimentación de reacción se miden con medidores de flujo de masa y se controlan en forma independiente con sistemas de control de válvulas automatizadas por computadora.

Los reactores de polimerización de solución continua consisten en dos bucles líquidos llenos, no adiabáticos, isotérmicos, de circulación, y controlados en forma independiente que operan en una configuración en serie. Cada reactor tiene un control independiente de todas las alimentaciones de componentes de solvente, monómero, comonomero, hidrógeno, y catalizador nuevos. La alimentación combinada de solvente, monómero, comonomero e hidrógeno en cada reactor está controlada por temperatura en forma independiente entre 5°C y 50°C y en forma típica 40°C por medio del paso de la corriente de alimentación a través de un intercambiador de calor. La nueva alimentación de comonomero a los reactores de polimerización se puede alinear en forma manual para agregar comonomero a una de tres elecciones: el primer reactor, el segundo reactor, o el solvente común y luego dividirlo entre ambos reactores proporcionados a la división de ingreso del solvente. El ingreso nuevo total a cada reactor de polimerización se inyecta en el reactor en dos ubicaciones por reactor aproximadamente con iguales volúmenes de reactor entre cada ubicación de inyección. La nueva alimentación se controla en forma típica en donde cada inyector recibe la mitad del nuevo flujo de masa de alimentación total. Los componentes del catalizador se inyectan en el reactor de polimerización a través de agujones de inyección especialmente diseñados y se inyecta cada uno por separado en la misma ubicación relativa en el reactor sin tiempo de contacto antes del reactor. La alimentación del componente del catalizador primario se controla por computadora para mantener la concentración del monómero de reactor en un blanco especificado. Los dos componentes del cocatalizador se alimentan con base en las proporciones molares calculadas especificadas para el componente del catalizador primario. En forma inmediata luego de cada nueva ubicación de inyección (ya sea de alimentación o de catalizador), las corrientes de alimentación se mezclan con los contenidos del reactor de polimerización que circula con elementos de mezcla estática Kenics. Los contenidos de cada reactor se circulan en forma continua a través de intercambiadores de calor responsables de la eliminación de la mayor parte del calor de reacción y con la temperatura del lado del refrigerante responsable de mantener el entorno de reacción isotérmica en la temperatura especificada. La circulación alrededor de cada bucle de reactor se proporciona por medio de una bomba de husillo. El efluente desde el primer reactor de polimerización (que contiene componentes de solvente, monómero, comonomero, hidrógeno, catalizador, y polímero fundido) dale del primer bucle de reactor y pasa a través de una válvula de control (responsable de mantener la presión del primer reactor en un blanco especificado) y se inyecta en el segundo reactor de polimerización de diseño similar. A medida que la corriente sale del reactor entra en contacto con agua para detener la reacción. En adición, en este punto se

pueden agregar varios aditivos tales como antioxidantes. La corriente luego pasa a través de otro conjunto de elementos de mezcla estáticos Kenics para dispersar de manera uniforme el catalizador y los aditivos.

Luego de la adición aditiva, el efluente (que contiene componentes de solvente, monómero, comonómero, hidrógeno, catalizador, y polímero fundido) pasa a través de un intercambiador de calor para elevar la temperatura de la corriente en la preparación para la separación del polímero de los otros componentes de reacción de menor ebullición. La corriente luego ingresa en una separación de dos etapas y un sistema de desvolatilización en donde el polímero se elimina del solvente, el hidrógeno, y el monómero y comonómero sin reaccionar. La corriente reciclada se purifica antes de ingresar en el reactor nuevamente. El polímero fusionado separado y desvolatilizado se bombea a través de una matriz especialmente diseñada para la peletización bajo el agua, se corta en pélets sólidos uniformes, se seca, y se transfiere a una tolva. Después de la validación de las propiedades de polímero iniciales los pélets de polímero sólido se vierten en forma manual en una caja para su almacenamiento. Cada caja en forma típica porta ~1200 libras de pélets de polímero.

Las porciones no de polímero eliminadas en el paso de desvolatilización pasan a través de varias piezas de equipamiento que separan la mayor parte del etileno que se elimina del sistema a una unidad de destrucción de ventilación (se recicla en unidades de elaboración). La mayor parte del solvente se recicla de vuelta al reactor después de que pasa a través de lechos de purificación. Este solvente aún puede tener comonómero sin reaccionar en el mismo que se fortifica con nuevo comonómero antes de la re-entrada al reactor. Esta fortificación del comonómero es una parte esencial del método de control de densidad de producto. Este solvente de reciclado aún puede tener algo de hidrógeno que luego se fortifica con nuevo hidrógeno para alcanzar el peso molecular blanco del polímero. Una cantidad muy pequeña de solvente deja el sistema como un coproducto debido al portador de solvente en las corrientes de catalizador y una pequeña cantidad de solvente que es parte de comonómeros de grado comercial.

#### **Composiciones inventivas de polímero a base de etileno (Ejemplo Inventivo 1)**

Las composiciones inventivas de polímero a base de etileno, es decir, el Ejemplo Inventivo 1, se preparan de acuerdo con el procedimiento anterior. El Ejemplo Inventivo 1 se ensayó por varias propiedades de acuerdo con los métodos de ensayo descritos a continuación, y estas propiedades se informan en la Tabla 2 y las Tablas 4 a 7. La Tabla 1 y 1a a 1d sintetizan las condiciones para la polimerización para el Ejemplo Inventivo 1.

#### **Especificaciones de Resina A (Composición para capas de revestimiento de las Películas Inventivas 1 y 2)**

La Resina A tiene un índice de fusión blanco de 0,8 dg/min y una densidad blanco de 0,912 g/cc. Se produce en un proceso de solución de reactor dual en donde se utiliza un catalizador de geometría restringida en el primer reactor y se utiliza un catalizador Ziegler-Natta en el segundo reactor. La Tabla 3 informa el índice de fusión, la densidad y el % de división de polímero para los dos reactores utilizados para hacer la Resina A.

#### **Fabricación de la Película**

Se utilizó una línea de película de siete capas por soplado Alpina para producir películas de 3 capas coextrusada que comprendía 2 capas de revestimiento (las capas 1 y 7, respectivamente) en donde cada una comprendía una capa individual que tenía un espesor de aproximadamente 20 por ciento en volumen, con base en el volumen total de la película de 3 capas coextrusada, y una capa central derivada de cinco capas individuales (capas 2 a 6) que tenía un espesor total de aproximadamente 60 por ciento en volumen, con base en el volumen total de la película de 3 capas coextrusada. La línea de película por soplado consiste en siete extrusoras alimentadas por ranuras con husillos de vuelo individuales (todos de 50 mm). La proporción de longitud/diámetro (L/D) para todos los husillos es de 30:1. La línea de película por soplado tiene una matriz de 250 mm con un sistema de enfriamiento anular de aire de doble borde, con una configuración de paquete de tamizado de 20:40:60:80:20 mesh y está equipada con un sistema de enfriamiento de burbuja interno. Las extrusoras 1 y 7 ingresan en las capas de revestimiento en ambos lados de la película coextrusada y las extrusoras 2, 3, 4, 5 y 6 ingresan en la capa central de la película de 3 capas. Todas las películas se producen con un espesor de 4 mil.

#### **Datos de extrusión — Película Inventiva 1**

Las extrusoras 1 y 7 contenían 93,5 % en peso de Resina A, 5 % en peso de partida maestra antibloqueo como se describe a continuación, 1,5 % en peso de partida maestra de deslizamiento y 0,5 % en peso de partida maestra de ayuda de proceso. Las extrusoras 2 a 6 contenían 98,5 % en peso de polímero inventivo (Ejemplo Inventivo 1), 1 % en peso de partida maestra de deslizamiento y 0,5 % en peso de partida maestra de ayuda de proceso. Las condiciones de fabricación se informan en las Tablas 8, 8a, y 8b.

La partida maestra de ayuda de proceso, Ingenia AC-0101, disponible de Polímeros Ingenia, comprende 8% en peso de una ayuda de proceso;

La partida maestra antibloqueo, AMPACET 10063, disponible de Ampacet Corp, comprende 20% en peso de un agente antibloqueo; y

La partida maestra de deslizamiento, AMPACET 10090, disponible de Amapcet Corp, comprende 5% en peso de un agente de deslizamiento.

**Datos de extrusión — Película Inventiva 2**

5 Las extrusoras 1 y 7 contenían 93,5 % en peso de resina A, 5 % en peso de la partida maestra antibloqueo, 1,5 % en peso de la partida maestra de deslizamiento y 0,5 % en peso de la partida maestra de ayuda de proceso. Las extrusoras 2 a 6 contenían 98,5 % en peso del polímero inventivo (Ejemplo Inventivo 1), 1 % en peso de partida maestra de deslizamiento y 0,5 % en peso de la partida maestra de ayuda de proceso. Las condiciones de fabricación se informan en la Tablas 9, 9a, y 9b.

10 La partida maestra de ayuda de proceso, Ingenia AC-0101, disponible de Polímeros Ingenia, comprende 8% en peso de una ayuda de proceso;

La partida maestra antibloqueo, AMPACET 10063, disponible de Amapcet Corp, comprende 20% en peso de un agente antibloqueo; y

La partida maestra de deslizamiento, AMPACET 10090, disponible de Amapcet Corp, comprende 5% en peso de un agente de deslizamiento.

15 **Datos de extrusión — Película Comparativa 1**

20 Las extrusoras 1 y 7 contenían 98,12 % en peso de un índice de fusión de 1,0, 0,918 g/cm<sup>3</sup> de polietileno de metaloceno de densidad, 1,38 % en peso de la partida maestra antibloqueo, y 0,5 % en peso de la partida maestra de ayuda de proceso. Las extrusoras 2 a 6 contenían 99,5 % en peso de un índice de fusión de 0,5, aproximadamente 0,930 g/cc de densidad, 7,5% en peso de unidades derivadas de VA en el copolímero de etileno acetato de vinilo y 0,5 % en peso de la partida maestra de ayuda de proceso. Las condiciones de fabricación se informan en la Tablas 10, 10a, y 10b.

La partida maestra de ayuda de proceso, Ingenia AC-0101, disponible de Polímeros Ingenia, comprende 8% en peso de una ayuda de proceso;

25 La partida maestra antibloqueo, AMPACET 10063, disponible de Amapcet Corp, comprende 20% en peso de un agente antibloqueo; y

La partida maestra de deslizamiento, AMPACET 10090, disponible de Amapcet Corp, comprende 5% en peso de un agente de deslizamiento.

**Datos de extrusión – Película Comparativa 2**

30 Las extrusoras 1 y 7 contenían 98,12 % en peso de un índice de fusión de 1,0, 0,918 g/cc de polietileno de metaloceno de densidad, 1,38 % en peso de la partida maestra antibloqueo, y 0,5 % en peso de la partida maestra de ayuda de proceso. Las extrusoras 2 a 6 contenían 99,5 % en peso de un índice de fusión de 0,5, aproximadamente 0,930 g/cc de densidad, 7,5% en peso de unidades derivadas de VA en el copolímero de etileno acetato de vinilo y 0,5 % en peso de la partida maestra de ayuda de proceso. Las condiciones de fabricación se informan en la Tablas 11, 11a, y 11b.

35 La partida maestra de ayuda de proceso, Ingenia AC-0101, disponible de Polímeros Ingenia, comprende 8% en peso de una ayuda de proceso;

La partida maestra antibloqueo, AMPACET 10063, disponible de Amapcet Corp, comprende 20% en peso de un agente antibloqueo; y

40 La partida maestra de deslizamiento, AMPACET 10090, disponible de Amapcet Corp, comprende 5% en peso de a agente de deslizamiento.

Las Películas Inventivas 1 y 2 y las Películas Comparativas 1 y 2 se ensayan por sus varias propiedades de acuerdo con los métodos de ensayo descritos a continuación y estas propiedades se informan en la Tabla 12.

**Métodos de Ensayo**

**Densidad**

45 Las muestras que se miden para la densidad se preparan de acuerdo con ASTM D 1928. Las mediciones se llevan a cabo dentro de una hora de muestra presión de la por el uso de ASTM D792, el Método B.

**Índice de fusión**

El índice de fusión, o  $I_2$ , se mide de acuerdo con ASTM D 1238, la Condición de 190 °C/2,16 kg, y se informa en gramos eluidos por cada 10 minutos.  $I_{10}$  se mide de acuerdo con ASTM D 1238, la Condición de 190 °C/10 kg, y se informa en gramos eluidos por cada 10 minutos.

### Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC)

5 La calibración valor de referencia del DSC Q1000 del Instrumento TA se lleva a cabo por el uso del asistente de calibración en el software. Primero, se obtiene un valor de referencia por medio del calentamiento de la célula de -80°C a 280°C sin ninguna muestra en el molde de DSC de aluminio. Después de eso, se utilizan estándares de zafiro de acuerdo con las instrucciones en el asistente. Luego aproximadamente 1 a 2 mg de una nueva muestra de indio se analiza por medio del calentamiento de la muestra a 180°C, el enfriamiento de la muestra a 120°C a una  
10 velocidad de enfriamiento de 10°C/min seguido por el mantenimiento de la muestra isotérmicamente a 120°C durante 1 minuto, seguido por el calentamiento de la muestra a partir de la fusión de 120°C a 180°C a una tasa de calentamiento de 10°C/min. Se determinan el calor de fusión y el inicio de la fusión de la muestra de indio y se controla que estén dentro de 0,5°C a 156,6°C durante el inicio de la fusión y dentro de 0,5 J/g a 28,71 J/g para el calor de fusión. Luego se analiza el agua desionizada se analiza por medio del enfriamiento de una pequeña gota de  
15 muestra nueva en el molde de DSC de 25°C a -30°C a una tasa de enfriamiento de 10°C/min. La muestra se mantiene en forma isotérmica a -30°C durante 2 minutos y se calienta a 30°C a una tasa de calentamiento de 10°C/min. Se determina el inicio de la fusión y se controla que esté dentro de 0,5°C a 0°C.

Las muestras de polímero se presionan en un película fina a una temperatura de 350°F. Aproximadamente 5 a 8 mg de muestra se pesan y se colocan en un molde de DSC. Una tapa se engarza sobre el molde para asegurar una  
20 atmósfera cerrada. El molde de muestra se coloca en la celda de DSC y luego se calienta en una tasa alta de aproximadamente 100°C/min hasta una temperatura por lo menos 30°C por encima de la temperatura de fusión del polímero, o 180 °C. La muestra se mantiene a esta temperatura durante aproximadamente 5 minutos. Luego la muestra se enfría a una tasa de 10°C/min hasta por lo menos 50°C por debajo de la temperatura de cristalización, o -40°C, y se mantiene en forma isotérmica a esa temperatura durante 5 minutos. La muestra luego se calienta a una  
25 tasa de 10°C/min hasta que se completa la fusión. Se analizan las curvas de entalpía resultantes. El calor de fusión de la curva fría (J/g) se calcula por medio de la integración desde el inicio de la cristalización a -20°C. El segundo calor de fusión de la curva de calentamiento (J/g) se calcula por medio de la integración desde -20°C hasta el final de la fusión. En forma adicional, una perpendicular al eje X (eje de temperatura) colocado a 115°C, para indentificar el área (J/g) antes y después de la gota como se ilustra en la Figura 25.

### 30 Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)

El sistema de GPC consiste en un cromatógrafo de alta temperatura Waters 150C (Milford, MA) (otros instrumentos de GPC a altas temperaturas adecuadas incluyen los Laboratorios de Polímeros (Shropshire, Reino Unido) Modelo 210 y Modelo 220) equipado con un refractómetro diferencial a bordo (RI). Los detectores adicionales pueden incluir un detector infrarrojo IR4 de Polímero ChAR (Valencia, España), los Detectores de Precisión (Amherst, MA) de un  
35 detector de dispersión de luz láser de 2 ángulos Modelo 2040, y un viscosímetro de solución capilar 150R 4-Viscotek (Houston, TX). Un GPC con los últimos dos detectores independientes y por lo menos uno de los primeros detectores algunas veces se denomina como "3D-GPC", mientras que el término "GPC" solo por lo general se refiere al GPC Convencional. Dependiendo de la muestra, se utiliza ya sea el ángulo de 15 grados o el ángulo de 90 grados del detector de dispersión de luz para propósitos de cálculo. La recolección de datos se lleva a cabo por el uso del software Viscotek TriSEC, Versión 3, y un Administrador de datos Viscotek DM400 de 4 canales. El sistema también está equipado con un dispositivo de desgasificación de solventes en línea de los Laboratorios de Polímeros (Shropshire, Reino Unido). Se pueden utilizar columnas de GPC de alta temperatura adecuadas tales como cuatro columnas de 13 micrones de 30 cm de largo Shodex HT803 o cuatro columnas de 30 cm de los Laboratorios de Polímeros de envase de 20 micrones de tamaño de poro mezclado (MixA LS, Laboratorios de Polímeros). El  
45 compartimiento del carrusel de muestra se opera a 140 °C y el compartimiento de columna se opera a 150 °C. Las muestras se preparan a una concentración de 0,1 gramos de polímero en 50 mililitros de solvente. El solvente cromatográfico y el solvente de preparación de la muestra contienen 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). Ambos solventes se rocían con nitrógeno. Las muestras de polietileno se agitan con suavidad a 160 °C durante cuatro horas. El volumen de inyección es de 200 microlitros. El caudal de flujo a lo largo del GPC se ajusta a 1  
50 ml/minuto.

El conjunto de columna de GPC se calibra antes de llevar a cabo los Ejemplos por medio de la ejecución de veintidós estándares de distribución del peso molecular poliestireno estrechos. El peso molecular (MW) de los estándares oscila entre 580 y 8.400.000 gramos por mol, y los estándares están contenidos en 6 mezclas "cóctel". Cada mezcla de estándar tiene por lo menos una década de separación entre pesos moleculares individuales. Las mezclas de  
55 estándar se adquieren de los Laboratorios de Polímeros (Shropshire, Reino Unido). Los estándares se preparan en 0,025 g en 50 ml de solvente para los pesos moleculares iguales a o mayores que 1.000.000 gramos por mol y 0,05 g en 50 ml de solvente para los pesos moleculares menores que 1.000.000 gramos por mol. Los estándares de poliestireno se disolvieron en 80 °C con una agitación suave durante 30 minutos. Las mezclas de estándares estrechos se llevan a cabo primero y con el fin de disminuir el componente de mayor peso molecular para minimizar la degradación. Los pesos moleculares pico de estándar de poliestireno se convierten en polietileno  $M_w$  por el uso

del Mark-Houwink K y los (algunas veces denominados como  $\alpha$ ) valores mencionados posteriormente para el poliestireno y el polietileno. Véase la sección de Ejemplos para una demostración de este procedimiento.

Con el peso molecular promedio en peso absoluto 3D-GPC (" $M_{w, Abs}$ ") y la viscosidad intrínseca también se obtienen en forma independiente a partir de estándares de polietileno estrechos adecuados por el uso de las mismas condiciones mencionadas con anterioridad. Estos estándares estrechos de polietileno lineal se pueden obtener de los Laboratorios de Polímeros (Shropshire, Reino Unido; Núm.de Parte PL2650-0101 y PL2650-0102).

El enfoque sistemático para la determinación de desplazamientos multi-detectores se lleva a cabo en una manera consistente con la publicada por Balke, Mourey, et al. (Mourey and Balke, *Chromatography Polym.*, Capítulo 12, (1992)) (Balke, Thitiratsakul, Lew, Cheung, Mourey, *Chromatography Polym.*, Capítulo 13, (1992)), que optimiza los resultados de log del triple detector ( $M_w$  y la viscosidad intrínseca) de Dow 1683 poliestireno amplio (American Polymer Standards Corp.; Mentor, OH) o su equivalente a resultados estrechos de calibración de columna estándar de la curva de calibración de los estándares de poliestireno estrechos. Los datos del peso molecular, para dar cuenta de la determinación del desplazamiento del volumen del detector, se obtienen en una manera consistente con la publicada por Zimm (Zimm, B.H., *J. Chem. Phys.*, 16, 1099 (1948)) y Kratochvil (Kratochvil, P., *Classical Light Scattering from Polymer Solutions*, Elsevier, Oxford, NY (1987)). La concentración general inyectada utilizada en la determinación del peso molecular se obtiene del área del detector de masa y la constante del detector de masa derivada de un homopolímero de polietileno lineal adecuado, o uno de los estándares de polietileno. Los pesos moleculares calculados se obtienen por el uso de una constante dispersión de luz derivada de uno o más de los estándares de polietileno mencionados y un coeficiente de concentración del índice refractivo,  $dn/dc$ , de 0,104. Por lo general, la respuesta del detector de masa y la constante de dispersión de luz se debe determinar a partir de un estándar lineal con un peso molecular en exceso de aproximadamente 50.000 daltons. La calibración del viscosímetro se puede lograr por el uso de los métodos descritos por el elaborador o en forma alternativa por el uso de los valores publicados de estándares lineales adecuados tales como Standard Reference Materials (SRM) 1475a, 1482a, 1483, o 1484a. Se asume que las concentraciones cromatográficas son lo suficientemente bajas como para eliminar el direccionamiento de los 2<sup>dos</sup> efectos de coeficientes virales (efectos de concentración sobre el peso molecular).

### g' por medio de 3D-GPC

El índice ( $g'$ ) para el polímero de muestra se determina primero por medio de la calibración de los detectores de dispersión de luz, viscosidad, y concentración descritos en el método de Cromatografía de Permeación en Gel *supra* con un polietileno de homopolímero SRM 1475a (o una referencia equivalente). Los desplazamientos de los detectores de dispersión de luz y viscosímetro se determinan con relación al detector de concentración como se describe en la calibración. Los valores de referencia se sustraen de los cromatogramas de dispersión de luz, viscosímetro, y concentración y las ventanas de integración luego se ajustan asegurándose de integrar todo el intervalo de volumen de retención de bajo peso molecular en los cromatogramas de dispersión de luz y viscosímetros que indican la presencia de polímeros detectables del cromatograma del índice refractivo. Se utiliza un polietileno de homopolímero lineal para establecer una línea de referencia lineal de Mark-Houwink (MH) por medio de la inyección de una referencia de polietileno de amplio peso molecular tal como el estándar SRM1475a, por medio del cálculo del archivo de datos, y por medio del registro de la viscosidad intrínseca (IV) y el peso molecular ( $M_w$ ), cada uno derivado de los detectores de dispersión de luz y viscosidad respectivamente y la concentración como se determina a partir de la constante del detector de masa RI para cada corte cromatográfico. Para el análisis de las muestras el procedimiento para cada corte cromatográfico se repite para obtener una línea de muestra de Mark-Houwink. Se destaca que para algunas muestras los menores pesos moleculares, la viscosidad intrínseca y los datos de los pesos moleculares se pueden necesitar extrapolar de manera tal que el peso molecular y la viscosidad intrínseca medidas se acerquen en forma asintótica a una curva de calibración de GPC de homopolímero lineal. Con este fin, varias muestras de polímero a base de etileno altamente ramificadas requieren que la referencia lineal se desvíe ligeramente para dar cuenta de la contribución de ramificaciones de cadena corta antes de proceder con el cálculo del índice de ramificaciones de cadena larga ( $g'$ ).

Se calcula g-prima ( $g'_i$ ) para cada corte cromatográfico de muestra ramificada (i) y se mide el peso molecular ( $M_i$ ) de acuerdo con la Ecuación 7 (en la Figura 3):

En donde el cálculo utiliza la  $IV_{\text{referencia lineal, j}}$  a un peso molecular equivalente, en la muestra de referencia lineal. En otras palabras, el corte de muestra IV (i) y el corte de referencia IV (j) tienen el mismo peso molecular ( $M_i = M_j$ ). Por simplicidad, los cortes de  $IV_{\text{referencia lineal, j}}$  se calculan a partir de un ajuste polinómico de quinto orden Del Gráfico de Mark-Houwink de referencia. La proporción IV, o  $g'_i$ , únicamente se obtiene en pesos moleculares mayores que 3.500 debido a las limitaciones de señal a ruido en los datos de dispersión de luz. El número de ramas a lo largo del polímero de muestra ( $B_n$ ) en cada corte de datos (i) se puede determinar por el uso de la Ecuación 8 (en la Figura 4), bajo la asunción de un factor épsilon de protección de la viscosidad de 0,75:

Finalmente, la cantidad promedio de LCBf por cada 1.000 carbonos en el polímero a lo largo de todos los cortes (i) se puede determinar por el uso de la Ecuación 9 (en la Figura 5):

### Índice de Ramificaciones de gpcBR por medio de 3D-GPC

En la configuración de 3D-GPC se pueden utilizar los estándares de polietileno y poliestireno para medir las constantes de Mark-Houwink,  $K$  y  $\alpha$  son independientes para cada uno de los dos tipos de polímero, poliestireno y polietileno. Estos se pueden utilizar para refinar los pesos moleculares equivalentes de polietileno Williams y Ward en la aplicación de los siguientes métodos.

5 El índice de ramificaciones de gpcBR se determina primer por medio de la calibración de los detectores de dispersión de luz, viscosidad, y concentración como se describe con anterioridad. Los valores de referencia luego se sustraen para los cromatogramas de dispersión de luz, viscosímetro, y concentración. Las ventanas de integración luego se ajustan para asegurar la integración de todo el intervalo del volumen de retención de bajo peso molecular en los cromatogramas de dispersión de luz y viscosímetro que indican la presencia de polímero detectable a partir del  
10 cromatograma de índice refractivo. Los estándares de polietileno lineales luego se utilizan para establecer las constantes de polietileno y poliestireno de Mark-Houwink como se describe con anterioridad. Tras la obtención de las constantes, los dos valores se utilizan para construir dos calibraciones convencionales de referencia lineal ("cc") para el peso molecular del polietileno y la viscosidad intrínseca del polietileno como una función del volumen de elución, como se muestra en las Ecuaciones 10 y 11 (la Figura 6 y 7):

15 El índice de ramificaciones de gpcBR es un método robusto para la caracterización de las ramificaciones de cadena larga. Véase Yau, Wallace W., "Examples of Using 3D-GPC — TREF for Polyolefin Characterization", *Macromol. Symp.*, 2007, 257, 29 a 45. El índice evita los cálculos 3D-GPC de corte por corte que tradicionalmente se utilizan en la determinación de los valores de  $g'$  y los cálculos de frecuencia de las ramificaciones en favor de áreas completas de detector de polímero y productos de punto de área. A partir de los datos de 3D-GPC, se pueden obtener la  
20 muestra a granel  $M_w$  por medio del detector de dispersión de luz (LS) por el uso del método del área pico. El método evita la proporción de corte por corte de la señal del detector de dispersión de luz por sobre la señal del detector de concentración como se requiere en la determinación  $g'$ .

25 El cálculo de área en la Ecuación 12 (en la Figura 8) ofrece más precisión, dado que como un área de muestra general es mucho menos sensible a la variación provocada por el ruido del detector y los ajustes del GPC sobre el valor de referencia y los límites de integración. En forma más importante, el cálculo del área pico no se ve afectado por los desplazamientos de volumen del detector. En forma similar, la viscosidad intrínseca de la muestra de alta precisión (IV) se obtiene por medio del método de área que se muestra en la Ecuación 13 (en la Figura 9):

en donde DP, representa la señal de presión diferencial monitoreada directamente del viscosímetro en línea.

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

35 En forma inicial, se determinan el peso molecular y la viscosidad intrínseca para una muestra de estándar de polietileno lineal, tal como SRM1475a o un equivalente, por el uso de las calibraciones convencionales tanto para el peso molecular como para la viscosidad intrínseca como una función del volumen de elución, de acuerdo con las Ecuaciones 14 y 15 (en las Figuras 10 y 11):

La Ecuación 16 (en la Figura 12) se utiliza para determinar el índice de ramificaciones de gpcBR:

40 En donde  $[\eta]$  es la viscosidad intrínseca medida,  $[\eta]_{cc}$  es la viscosidad intrínseca 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 de la calibración convencional. El  $M_w$  por medio de dispersión de luz (LS) por el uso de la Ecuación (12), en la Figura 8, comúnmente se denomina el  $M_w$  absoluto; mientras que el  $M_{w,cc}$  de la Ecuación (14), en la Figura 10, por el uso de la curva de calibración de peso molecular de GPC Convencional a menudo se denomina como la cadena de polímero  $M_w$ . Todos los valores estadísticos con el subíndice "cc" se determinan por el uso de sus respectivos volúmenes de elución, la calibración convencional correspondiente como se describe con anterioridad, y la concentración ( $C_i$ ) derivada de la respuesta del detector de masa. Los valores sin subíndice son valores medidos con base en el  
45 detector de masa, LALLS, y las áreas del viscosímetro. El valor de  $K_{PE}$  se ajusta en forma iterativa hasta que la muestra de referencia lineal tiene un valor medido de gpcBR de cero. Por ejemplo, los valores finales para  $\log \alpha$  y  $K$  para la determinación del 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.

50 Una vez que se han determinado los valores  $K$  y  $\alpha$ , el procedimiento se repite por el uso de las muestras ramificadas. Las muestras ramificadas se analizan por el uso de las constantes finales de Mark-Houwink como los mejores valores de calibración "cc" y por medio de la aplicación de las Ecuaciones 12 a 16, en las Figuras 8 a 12.

55 La interpretación del gpcBR es sencilla. Para los polímeros lineales, el gpcBR se calcula a partir de la Ecuación 16, en la Figura 12, será cercano a cero dado que los valores medidos por medio de LS y viscosimetría estarán cerca del estándar de calibración convencional. Para los polímeros ramificados, el gpcBR será mayor que cero, en especial con altos niveles de LCB, dado que el polímero medido  $M_w$  será mayor que el  $M_{w,cc}$  calculado y el  $IV_{cc}$  calculado será mayor que el polímero medido IV. De hecho, el valor de gpcBR representa el cambio fraccional IV debido al efecto de contracción del tamaño molecular como el resultado de las ramificaciones de polímero. Un valor

de gpcBR de 0,5 o 2,0 significaría un efecto de contracción del tamaño molecular de IV al nivel de 50% y 200%, respectivamente, versus una molécula de polímero lineal de peso equivalente.

Para estos Ejemplos particulares, la ventaja del uso de gpcBR en comparación con el índice  $g'$  y los cálculos de frecuencia de las ramificaciones se debe a la mayor precisión del gpcBR. Todos los parámetros utilizados en la determinación del índice de gpcBR se obtienen con buena precisión y no se ven afectados en forma perjudicial por la baja respuesta del detector de 3D-GPC a un alto peso molecular del detector de concentración. Los errores en la alineación del volumen del detector tampoco afectan la precisión de la determinación del índice de gpcBR. En otros casos particulares, otros métodos para la determinación de momentos  $M_w$  pueden ser preferibles a la técnica mencionada con anterioridad.

#### 10 **Método de CEF**

El análisis de distribución de comonomero se lleva a cabo con Fraccionamiento de Elución de Cristalización (CEF) (PolymerChar en España) (B. Monrabal et al, Macromol. Symp. 257, 71 a 79 (2007)). Se utiliza ortodichlorobenceno (ODCB) con 600 ppm de antioxidante de hidroxitolueno butilado (BHT) como el solvente. La preparación de la muestra se lleva a cabo con un automuestreador a 160°C durante 2 horas bajo agitación a 4 mg/ml (a menos que se especifique lo contrario). El volumen de inyección es 300  $\mu$ l. El perfil de temperatura del CEF es: cristalización a 3°C/min de 110°C a 30°C, equilibrio térmico a 30°C durante 5 minutos, elución a 3°C/min de 30°C a 140°C. El caudal de flujo durante la cristalización es a 0,052 ml/min. El caudal de flujo durante la elución es a 0,50 ml/min. Los datos se recolectan en un punto/segundo de datos.

La columna de CEF es envasada por la Dow Chemical Company con esferas de vidrio a 125  $\mu$ m  $\pm$  6% (Productos MO-SCI Specialty) con una tubería inoxidable de 1/8 pulgadas. Las esferas de vidrio son ácido lavado con MO-SCI Specialty bajo el requerimiento de la Dow Chemical Company. El volumen de la columna es 2,06 ml. La calibración de temperatura de la columna se lleva a cabo por el uso de una mezcla de polietileno Lineal del Material de Referencia Estándar NIST 1475a (1,0mg/ml) y Eicosane (2mg/ml) en ODCB. La temperatura se calibra por medio del ajuste de la tasa de calentamiento de elución de manera tal que el polietileno lineal de NIST 1475a tenga una temperatura pico a 101,0°C, y Eicosane tenga una temperatura pico de 30,0°C. La resolución de la columna de CEF se calcula con una mezcla de polietileno lineal de NIST 1475a (1,0mg/ml) y hexacontano (Fluka, purum,  $\geq$ 97,0%, 1mg/ml). Se alcanza una separación del valor de referencia de hexacontano y el polietileno de NIST 1475a. El área de hexacontano (de 35,0 a 67,0°C) al área de NIST 1475a de 67,0 a 110,0°C es 50 a 50, la cantidad de fracción soluble por debajo de 35,0°C es <1,8 % en peso. La resolución de la columna de CEF está definida en la Figura 13 en donde la resolución de la columna es 6,0.

#### 15 **Método de CDC**

La Constante de Distribución de Comonomero (CDC) se calcula a partir del perfil de distribución de comonomero por medio de CEF. La CDC se define como el Índice de Distribución de Comonomero dividido por el Factor de Forma de Distribución de Comonomero y multiplicado por 100 (Ecuación 1, en la Figura 1)

35 El Índice de Distribución de Comonomero representa la fracción de peso total de cadenas de polímero en donde el contenido de comonomero oscila entre 0,5 del contenido de comonomero medio ( $C_{medio}$ ) y 1,5 de  $C_{medio}$  de 35,0 a 119,0°C. El Factor de Forma de Distribución de Comonomero se define como una proporción de la media anchura de perfil de distribución de comonomero dividido por la desviación estándar del perfil de distribución de comonomero a partir de la temperatura pico ( $T_p$ ).

40 La CDC se calcula a partir del perfil de distribución de comonomero por medio de CEF, y la CDC se define como el Índice de Distribución de Comonomero dividido por el Factor de Forma de Distribución de Comonomero y multiplicado por 100 como se muestra en la Ecuación 1, en la Figura 1, y en donde Índice de Distribución de Comonomero representa la fracción de peso total de cadenas de polímero en donde el contenido de comonomero oscila entre 0,5 del contenido de comonomero medio ( $C_{medio}$ ) y 1,5 de  $C_{medio}$  de 35,0 a 119,0°C, y en donde el Factor de Forma de Distribución de Comonomero se define como una proporción de la media anchura de perfil de distribución de comonomero dividido por la desviación estándar del perfil de distribución de comonomero a partir de la temperatura pico ( $T_p$ ).

L CDC se calcula de acuerdo con los siguientes pasos:

50 (A) Obtener una fracción de peso en cada temperatura ( $T$ ) ( $w_T(T)$ ) de 35,0°C a 119,0°C con un incremento de pasos de temperatura de 0,200°C de CEF de acuerdo con la Ecuación 2, en la Figura 14.

(B) Calcular la temperatura media ( $T_{medio}$ ) a una fracción de peso acumulativa de 0,500, de acuerdo con la (Ecuación 3, en la Figura 15)

55 (C) Calcular el contenido de comonomero medio correspondiente en % en moles ( $C_{medio}$ ) a la temperatura media ( $T_{medio}$ ) por el uso de la curva de calibración del contenido de comonomero de acuerdo con la (Ecuación 4, en la Figura 16).

(D) Construir una curva de calibración del contenido de comonomero por el uso de una serie de materiales de referencia con una cantidad conocida del contenido de comonomero, es decir, once materiales de referencia con una distribución de comonomero estrecha (distribución de comonomero mono-modal en CEF de 35,0 a 119,0°C) con un peso promedio  $M_w$  de 35.000 a 115.000 (medido por medio de GPC Convencional) a un contenido de comonomero que oscila entre 0,0 % en moles y 7,0 % en moles se analizan con CEF bajo las mismas condiciones experimentales especificadas en las secciones de CEF experimentales;

(E) Calcular la calibración del contenido de comonomero por el uso de la temperatura pico ( $T_p$ ) de cada material de referencia y su contenido de comonomero; la calibración se calcula de cada material de referencia como se muestra en la Ecuación 4 como se muestra en la Figura 4, en donde:  $R^2$  es la constante de correlación;

(F) Calcular el Índice de Distribución de Comonomero a partir de la fracción de peso total con un contenido de comonomero que oscila entre  $0,5 * C_{medio}$  a  $1,5 * C_{medio}$ , y si  $T_{medio}$  es mayor que 98,0°C, el Índice de Distribución de Comonomero se define como 0,95;

(G) Obtener la máxima altura pico del perfil de distribución de comonomero de CEF por medio de la búsqueda de cada punto de datos para el pico más alto de 35,0°C a 119,0°C (si los dos picos son idénticos, luego se selecciona la menor temperatura pico); La media anchura se define como la diferencia de temperatura entre la temperatura delantera y la temperatura trasera en la mitad de la máxima altura pico, la temperatura delantera en la mitad del pico máximo se busca hacia adelante desde 35,0°C, mientras que la temperatura trasera en la mitad del pico máximo se busca hacia atrás desde 119,0°C, en el caso de una distribución bimodal bien definida, en donde la diferencia en las temperaturas pico es igual a o mayor que las 1,1 veces de la suma de la media anchura de cada pico, la media anchura de la composición inventiva de polímero a base de etileno se calcula como el promedio aritmético de la media anchura de cada pico;

(H) Calcular la desviación estándar de temperatura (*Desv. Est.*) de acuerdo con la Ecuación 5, en la Figura 17:

Un ejemplo de perfil de distribución de comonomero se muestra en la Figura 23.

#### 25 **Determinación de $M_{w-gpc}$ por medio de GPC Convencional**

Para obtener los valores de  $M_w-gpc$ , el sistema cromatográfico consiste en ya sea un Modelo de Laboratorios de Polímeros PL-210 o un Modelo de Laboratorios de Polímeros PL-220 equipado con un detector de concentración del índice refractivo (RI). Los compartimientos de columna y de carrusel se operan a 140 °C. Se utilizan tres columnas de B Mezclado de Laboratorios de Polímeros 10- $\mu$ m con un solvente de 1,2,4- triclorobenceno. Las muestras se preparan a una concentración de 0,1 g de polímero en 50 ml de solvente. El solvente utilizado para preparar las muestras contiene 200 ppm del antioxidante hidroxitolueno butilado (BHT). Las muestras se preparan por medio de la agitación suave durante 4 horas a 160 °C. El volumen de inyección utilizado es 100 microlitros y el caudal de flujo es 1,0 ml/min. La calibración del conjunto de columna de GPC se lleva a cabo con veintidós estándares de poliestireno de distribución del peso molecular adquiridos de los Laboratorios de Polímeros. Los pesos moleculares del pico del estándar de poliestireno se convierten en los pesos moleculares de polietileno mostrados en la Figura 18 en donde M es el peso molecular, A tiene un valor de 0,4316 y B es igual a 1,0.

Se determina un tercer orden polinómico para construir la calibración del peso molecular logarítmico como una función del volumen de elución. El peso molecular promedio en peso por medio de la calibración convencional anterior se define como  $M_{w-cc}$  en la ecuación mostrada en la Ecuación 14 como se muestra en la Figura 10. En este caso, la suma es a través de la curva de elución de GPC, en donde RI y  $M_{cc}$  representan la señal del detector RI y el peso molecular de calibración convencional en cada corte de elución por GPC. Los cálculos del peso molecular de polietileno equivalente se llevan a cabo por el uso del software Viscotek TriSEC, Versión 3.0. La precisión del peso molecular promedio en peso  $\Delta M_w$  es excelente a  $< 2,6$  %.

#### **Método de RMN $^1H$**

Se agregan 3,26 g de solución madre a 0,133 g de una muestra de poliolefina en 10 mm de un tubo de RMN. La solución madre es una mezcla de tetracloroetano- $d_2$  (TCE) y percloroetileno (50:50, p:p) con 0,001M  $Cr^{3+}$ . La solución en el tubo se purga con  $N_2$  durante 5 minutos para reducir la cantidad de oxígeno. El tubo de ensayo tapado se deja a temperatura ambiente hasta el día siguiente para hinchar la muestra de polímero. La muestra se disuelve a 110°C con agitación. Las muestras están libres de los aditivos que pueden contribuir a la insaturación, por ej., agentes de deslizamiento tales como erucamida.

La RMN  $^1H$  se opera con una crioprobeta de 10 mm a 120°C sobre un espectrómetro Bruker AVANCE de 400 MHz. La secuencia de pulso se muestra en la Tabla a continuación.

Se llevan a cabo dos experimentos para obtener la insaturación: los experimentos de control y el de doble presaturación.

Para el experimento de control, los datos se procesan con una función de ventana exponencial con LB=1 Hz, el valor de referencia se corrigió de 7 a -2 ppm. La señal del  $^1\text{H}$  residual de TCE se ajusta a 100, la integral  $I_{\text{total}}$  de -0,5 a 3 ppm se utiliza como la señal del polímero entero en el experimento de control. El número del grupo de  $\text{CH}_2$  y  $\text{NCH}_2$  en el polímero se calcula como se muestra en la Figura 19.

- 5 Para el experimento de doble presaturación, los datos se procesan con una función de ventana exponencial con LB=1 Hz, el valor de referencia se corrigió de 6,6 a 4,5 ppm. La señal del  $^1\text{H}$  residual de TCE se ajusta a 100, las integrales correspondientes para las insaturaciones ( $I_{\text{vinileno}}$ ,  $I_{\text{trisustituido}}$ ,  $I_{\text{vinilo}}$  e  $I_{\text{vinilideno}}$ ) se integraron con base en la región mostrada en la siguiente Figura 2. Se calculan el número de unidad de insaturación para el vinileno, trisustituido, vinilo y vinilideno:

$$10 \quad N_{\text{vinileno}} = I_{\text{vinileno}}/2$$

$$N_{\text{trisustituido}} = I_{\text{trisustituido}}$$

$$N_{\text{vinilo}} = I_{\text{vinilo}}/2$$

$$N_{\text{vinilideno}} = I_{\text{vinilideno}}/2$$

La unidad de insaturación/ 1.000.000 carbonos se calcula como se presenta a continuación:

$$15 \quad N_{\text{vinileno}}/1.000.000 \text{ C} = (N_{\text{vinileno}}/\text{NCH}_2) * 1.000.000$$

$$N_{\text{trisustituido}}/1.000.000 \text{ C} = (N_{\text{trisustituido}}/\text{NCH}_2) * 1.000.000$$

$$N_{\text{vinilo}}/1.000.000 \text{ C} = (N_{\text{vinilo}}/\text{NCH}_2) * 1.000.000$$

$$N_{\text{vinilideno}}/1.000.000 \text{ C} = (N_{\text{vinilideno}}/\text{NCH}_2) * 1.000.000$$

- 20 El requerimiento para el análisis de insaturación por RMN incluye: un nivel de cuantificación de  $0,47 \pm 0,02/1.000.000$  carbonos for Vd2 con 200 barridos (menos que 1 hora de adquisición de datos que incluyen el tiempo para llevar a cabo el experimento de control) con 3,9 % en peso de la muestra (para la estructura de Vd2, véase Macromolecules, vol. 38, 6988, 2005), en una crioprobeta de 10 mm a alta temperatura. El nivel de cuantificación se define como proporción de señal a ruido de 10.

- 25 La referencia de desplazamiento químico se ajusta a 6,0 ppm para la señal  $^1\text{H}$  de protones residuales de TCT-d2. El control se lleva a cabo con un pulso ZG, TD 32768, NS 4, DS 12, SWH 10.000 Hz, AQ 1,64s, D1 de 14s. El experimento de doble presaturación se lleva a cabo con una a secuencia de pulso modificada, O1P de 1,354 ppm, O2P de 0,960 ppm, PL9 de 57db, PL21 de 70 db, TD de 32768, NS de 200, DS de 4, SWH de 10.000 Hz, AQ de 1,64s, D1 de 1s, D13 de 13s. Las secuencias de pulso modificado para la insaturación con un espectrómetro Bruker AVANCE 400 MHz se muestran en la Figura 21.

### 30 **Contenido de Gel**

El Contenido de gel se determina de acuerdo con el Método A de ASTM D2765-01 en xileno. La muestra se corta al tamaño requerido por el uso de una hoja de afeitar.

### **Condiciones de Ensayo de la Película**

Las siguientes propiedades físicas se miden sobre las películas producidas:

- 35
- Brillo de 45°: ASTM D-2457.
  - Resistencia a la Rotura Elmendorf MD y CD: ASTM D-1922.
  - Resistencia a la Tracción MD y CD: ASTM D-882.
  - Resistencia al Impacto de Punzones: ASTM D-1709.
  - Ensayo de Cobertor de estiramiento 100/75:

- 40 Se utilizó una muestra de película de dimensiones 100mm x 25mm y un espesor dado para el ensayo de cobertor de estiramiento 100/75. La muestra de película se estiró hasta el 100% de elongación a una velocidad de 1.000 mm/min por el uso de un sistema de ensayo mecánico Instron 5581. Cuando se alcanzó el 100% de elongación, la muestra de película se mantuvo en esta posición durante 15 segundos y luego se volvió al 75% de elongación a una velocidad de 1.000 mm/min. Después de que se aguardara en esta elongación durante 5 minutos, la carga de la muestra se midió y se registró como la fuerza de fuerza de sujeción. Después de esto, los agarres de Instron se regresaron a la elongación cero y la muestra de película se retiró. Después de 24 horas de espera a condiciones
- 45

ambientes, se midió la longitud final de la película y se calculó la deformación permanente por el uso de la siguiente ecuación.

$$\% \text{ Deformación Permanente} = \frac{\text{longitud final} - \text{longitud inicial}}{\text{longitud inicial}} \times 100$$

5 La Recuperación elástica se calculó como

$$\text{Recuperación elástica} = 100 - \text{deformación permanente}$$

Se utilizaron 5 especímenes para cada muestra y se informan los valores promedio para la fuerza de fuerza de sujeción, el ajuste permanente y la recuperación elástica.

- Ensayo de Cobertor de estiramiento 60/40

10 Este ensayo es muy similar al ensayo de cobertor de estiramiento 100/75 excepto que inicialmente la muestra de película se estira hasta el 60% de elongación a una velocidad de 1000 mm/min, se mantiene ahí durante 15 segundos y luego se vuelve al 40% de elongación a la misma velocidad. La fuerza de sujeción se midió después de que se esperaran 5 minutos al 40% de elongación. El procedimiento para medir el conjunto permanente y la recuperación elástica son exactamente los mismos que el método de ensayo de cobertor de estiramiento 100/75.

15 Todas las solicitudes, publicaciones, patentes, procedimientos de ensayo, y otros documentos citados, que incluyen los documentos de prioridad, se incorporan en su totalidad por referencia en la medida en que tal descripción no sea inconsistente con las composiciones y métodos descritos y para todas las jurisdicciones en las que se permite tal incorporación.

20 La presente invención se puede llevar a cabo de otras formas sin alejarse del espíritu y los atributos esenciales de la misma, y, por consiguiente, se debe hacer referencia a las reivindicaciones adjuntas, en lugar de a la memoria precedente, como la que indica el alcance de la invención.

**Tabla 1**

1. INGRESOS DEL REACTOR	IE.. 1
Temperatura de Ingreso del Reactor Primario (°C)	40,0
Flujo Total de Solvente del Reactor Primario (lb/horas)	788
Flujo Nuevo de Etileno del Reactor Primario (lb/horas)	151
Flujo Total de Etileno del Reactor Primario (lb/horas)	158
Tipo de Comonomero	1-octeno
Flujo Nuevo de Comonomero del Reactor Primario (lb/horas)	0,0
Flujo Total de Comonomero del Reactor Primario (lb/horas)	14,6
Proporción de Solvente/Etileno del Ingreso del Reactor Primario	5,22
Flujo Nuevo de Hidrógeno del Reactor Primario (sccm)	4474
% en moles de Hidrógeno del Reactor Primario	0,43
Temperatura de Ingreso del Reactor Secundario (°C)	40,2
Flujo Total de Solvente del Reactor Secundario (lb/horas)	439,6
Flujo Nuevo de Etileno del Reactor Secundario (lb/horas)	142,0
Flujo Total de Etileno del Reactor Secundario (lb/horas)	145,8
Flujo Nuevo de Comonomero del Reactor Secundario (1b/horas)	14,3
Flujo Total de Comonomero del Reactor Secundario (lb/horas)	22,2
Proporción de Solvente/Etileno del Ingreso del Reactor Secundario	3,10
Flujo Nuevo de Hidrógeno del Reactor Secundario (sccm)	2223
% en moles de Hidrógeno del Reactor Secundario	0,234
Ubicación de inyección de Comonomero Nuevo	Reactor Secundario
División de Etileno (% en peso)	52,0

Tabla 1a

	<b>Unidades</b>	<b>Ejemplo Inventivo 1</b>
		<b>Prom.</b>
<b>1. INGRESO DEL REACTOR</b>		
División de ingreso de C2	%	<b>59,13</b>
Punto de ingreso de Octeno Seleccionado	#	<b>Bucle 1</b>
Flujo de Octeno Seleccionado	klbs/horas	<b>8,30</b>
Proporción de Octeno a Polímero	lb/lb	<b>15,6</b>
Flujo Nuevo de Etileno del Primer Reactor	klbs/horas	<b>25,4</b>
Proporción de Solvente a Etileno del Primer Reactor	lb/lb	<b>6,00</b>
Flujo de Solvente del Primer Reactor	klbs/horas	<b>158,4</b>
Flujo de Hidrógeno del Primer Reactor	lbs/horas	<b>6,4</b>
% en moles de Hidrógeno del Primer Reactor	% en moles	<b>0,35</b>
Temperatura de Ingreso del Primer Reactor	°C	<b>12,3</b>
Flujo Nuevo de Etileno del Segundo Reactor	klbs/horas	<b>18,1</b>
proporción de Solvente a Etileno del Segundo Reactor	lb/lb	<b>2,70</b>
Flujo de Solvente del Segundo Reactor	klbs/horas	<b>47,5</b>
Flujo de Hidrógeno del Segundo Reactor	lbs/horas	<b>1,18</b>
% en moles de Hidrógeno del Segundo Reactor	% en moles	<b>0,092</b>
Temperatura de Ingreso del Segundo Reactor	°C	<b>12,0</b>
Solvente de Reciclado FTnIR [C2]	% en peso	<b>0,75</b>
Solvente de Reciclado FTnIR [C8]	% en peso	<b>6,68</b>

Tabla 1b

<b>2. REACCIÓN</b>		<b>Ejemplo Inventivo 1</b>
FTnIR del Primer Reactor [C2]	g/l	<b>17,88</b>
Temp. de ingreso de agua templada del Primer Reactor	°C	<b>131,6</b>
Temperatura Seleccionada del Primer Reactor	°C	<b>140,1</b>
Presión Diferencial del Bucle del Primer Reactor	psid	<b>46,88</b>
Viscosidad de 10Log del Primer Reactor	LogcP	<b>2,950</b>
Densidad de Solución del Primer Reactor	g/cm3	<b>0,6098</b>
Velocidad de la bomba del Primer Reactor	rpm	<b>977</b>
Tiempo de residencia del Primer Reactor	Min	<b>10,15</b>
Proporción de reciclado del Primer Reactor	-	<b>7,58</b>
Proporción de ingreso de baja presión del Primer Reactor	lb/lb	<b>0,50</b>
Concentración del polímero del Primer Reactor	% en peso	<b>13,43</b>
Conversión de etileno por medio de FTnIR del Primer Reactor	-	<b>79,48</b>
FTnIR del Segundo Reactor [C2]	g/l	<b>7,80</b>
Temp. de ingreso de agua templada del Segundo Reactor	°C	<b>176,8</b>
Temperatura Seleccionada del Segundo Reactor	°C	<b>190,0</b>
Presión Diferencial del Bucle del Segundo Reactor	psid	<b>39,30</b>
Viscosidad de 10Log del Segundo Reactor	LogcP	<b>2,840</b>
Densidad de Solución del Segundo Reactor	g/cm3	<b>0,5988</b>
Velocidad de la bomba del Segundo Reactor	rpm	<b>1166</b>

<b>2. REACCIÓN</b>		<b>Ejemplo Inventivo 1</b>
Tiempo de residencia del Segundo Reactor	Min	<b>7,30</b>
Proporción de reciclado del Segundo Reactor	-	<b>6,51</b>
Proporción de ingreso de baja presión del Segundo Reactor	lb/lb	<b>0,09</b>
Concentración del polímero del Segundo Reactor	% en peso	20,88
Conversión Global de etileno por medio de FTnIR	%	<b>92,64</b>
Conversión Global de etileno por medio de ventilación	%	<b>92,63</b>
Flujo de masa de ventilación de etileno	lbs/horas	<b>1441</b>

Tabla 1c

<b>3. CATALIZADOR</b>		<b>Ejemplo Inventivo 1</b>
Flujo de DOC-6114 del Primer Reactor	lb/horas	<b>7,87</b>
Flujo de RIBS-2 del Primer Reactor	lb/horas	<b>6,37</b>
Flujo de MMAO-3A del Primer Reactor	lb/horas	<b>7,95</b>
Flujo de DOC-6114 del Segundo Reactor	lb/horas	<b>54,64</b>
Flujo de RIBS-2 del Segundo Reactor	lb/horas	<b>10,42</b>
Flujo de MMAO-3A del Segundo Reactor	lb/horas	<b>14,76</b>
Concentración de del Primer Reactor DOC-6114	% en peso de DOC-6114	<b>0,25</b>
Concentración de del Primer Reactor RIBS-2	% en peso de RIBS-2	<b>0,50</b>
Concentración de del Primer Reactor MMAO-3A (Al)	% en peso de Al	<b>0,10</b>
Concentración de del Segundo Reactor DOC-6114	% en peso de DOC-6114	<b>0,25</b>
Concentración de del Segundo Reactor RIBS-2	% en peso de RIBS-2	<b>1,80</b>
Concentración de del Segundo Reactor MMAO-3A (Al)	% en peso de Al	<b>0,10</b>
Proporción de RIBS-2 a Zr del Primer Reactor	proporción	<b>1,42</b>
Proporción de Aluminio a Zr del Primer Reactor	proporción	<b>16,17</b>
Eficiencia de Catalizador (Zr) del Primer Reactor	M lbs poli/ lb Zr	<b>15,52</b>
Eficiencia de RIBS-2 del Primer Reactor	M lbs poli/ lb RIBS-2	<b>0,83</b>
Proporción de RIBS-2 a Zr del Segundo Reactor	proporción	<b>1,20</b>
Proporción de Aluminio a Zr del Segundo Reactor	proporción	<b>4,32</b>
Eficiencia del Catalizador (Zr) del Segundo Reactor	M lbs poli/ lb Zr	<b>2,23</b>
Eficiencia de RIBS-2 del Segundo Reactor	M lbs poli/ lb RIBS-2	<b>0,14</b>
Eficiencia Global del Catalizador (Zr)	M lbs poli/ lb Zr	<b>3,90</b>
Eficiencia Global de RIBS-2	M lbs poli/ lb RIBS-2	<b>0,24</b>

Tabla 1d

5

**Nomenclatura detallada de catalizadores y componentes de catalizadores.**

Descripción	Nombre CAS
CAT-A	Zirconio, [2,2'4 1,3-propanedilbis (oxi-O)]bis [3",5 ,5"-tris (1,1-dimetiletil)-5'-metil[1,1':3',1"-terfeny1]-2'-olato-O]]dimetil-, (OC-6-33)-
CAT-B	[N-(1,1 -dimetiletil)- 1,1-dimetil-1-[(1,2,3,3a,8a- )-1,5, 6,7-tetrahidro-2-metil-s-indacen-1-il]silanaminato(2-)- N] [(1,2,3,4- )-1,3-pentadieno]-
RIBS-2	Aminas, bis(alquilo de sebo hidrogenado)metilo, tetrakis(pentafluorofenil)borato(1-)
MMAO-3A	Aluminoxanos, iso-Bu Me, ramificado, cíclico y lineal; aluminoxano de metilo modificado

Tabla 2

Índice de fusión, I <sub>2</sub> (lab)	dg/min	<b>0,79</b>
I <sub>10</sub> /I <sub>2</sub> (lab)	Proporción	<b>8,07</b>
Densidad (lab)	g/cm <sup>3</sup>	<b>0,904</b>
División de polímero en el reactor 1	% en peso	<b>50</b>

Tabla 3

	Reactor de División de Polímero 1(%)	Índice de fusión global (dg/min)	I <sub>10</sub> /I <sub>2</sub> global	Densidad global (kg/m <sup>3</sup> )
Resina A	54	0,8	8,3	912

5

Tabla 4

Unidad de Insaturación / 1.000.000 C					
	vinileno	trisustituido	vinilo	vinilideno	Total
Ejemplo Inventivo 1	16	7	55	12	90

Tabla 5

	Índice de Distribución de Comonomero	Desviación Estándar, °C	Media Anchura, °C	Media Anchura/Desv. Est.	CDC(Constante de Dist. de Comonomero)
Ejemplo Inventivo 1	89,10	9,48	6,61	0,70	127,9

Tabla 6

Muestra de DSC	Datos de la Curva Fría		Datos de la 2da Curva de Calor		
	Temperatura de cristalización (°C)	Calor Total de fusión-enfriamiento (J/g)	Punto de fusión pico (°C)	Calor Total de fusión-calentamiento(J/g)	Calor de fusión por encima de 115°C (J/g)
Ejemplo Inventivo 1	83,7	104,9	99,5	105,5	0,027

10

Tabla 7

	GPC Convencional	GPC Convencional	GPC Convencional	GPC Convencional
	M <sub>n</sub> (g/mol)	M <sub>w</sub> (g/mol)	M <sub>z</sub> (g/mol)	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
Ejemplo Inventivo 1	34,880	101,200	201,500	2,90

Tabla 8

Película Inventiva 1	Velocidad del husillo (RPM)	% de corriente de carga completa	Temperatura de fusión (°F)	Presión de fusión (psi)	% de Capa	Salida (lb/horas)
Extrusora 1	49,3	59	467	6354	20	75
Extrusora 2	42,1	53,3	473	5403	12	45
Extrusora 3	42,4	53,9	473	5678	12	45
Extrusora 4	43,6	52,7	455	476	12	45
Extrusora 5	43,1	50	453	4257	12	45
Extrusora 6	42,4	54,1	475	5506	12	45
Extrusora 7	49	58,8	462	7328	20	75

ES 2 453 115 T3

Todas las temperaturas se midieron en un punto durante el proceso, y se mantuvieron a aproximadamente el valor medido  $\pm 2^\circ$  F.

Tabla 8a

Perfil de Temperatura real ( $^\circ$ F)	Extrusora 1	Extrusora 2	Extrusora 3	Extrusora 4	Extrusora 5	Extrusora 6	Extrusora 7
Zona 1	85,4	79,7	81,5	82,1	79,6	80,7	80
Zona 2	300,6	305,5	302,4	304,5	304,5	312,5	308
Zona 3	379,6	380	379,8	380	379,2	381,1	380,1
Zona 4	379,8	379,9	380	381,8	379,9	382,2	379,9
Zona 5	381,7	379,6	379,2	381	379,4	377,3	381,8
Adaptador 1	450	450,4	449,6	449,6	450	450,8	450,2
Adaptador 2	451	455,6	448,1	453,1	444,7	449,2	443,7
Adaptador 3	450,4	452,2	447,8	450,6	449,7	448,1	447,6

5 Todas las temperaturas se midieron en un punto durante el proceso, y se mantuvieron a aproximadamente el valor medido  $\pm 2^\circ$  F.

Tabla 8b

Temperatura de la matriz 1 ( $^\circ$ F)	452,6	Proporción de Soplado	2,56	Hueco de la matriz (mm)	2
Temperatura de la matriz 2 ( $^\circ$ F)	447,9	Altura de la línea de Escarcha	36	Velocidad de la línea de contacto	49,9
Temperatura de la matriz 3 ( $^\circ$ F)	449,5	Posición plana (pulgadas)	39,58	Diámetro de la matriz (mm)	250
Temperatura de la matriz 4 ( $^\circ$ F)	449,8	fuelle izquierdo (pulgadas)	7,5		
Temperatura de la matriz 5 ( $^\circ$ F)	450,2	fuelle derecho (pulgadas)	7,5		
		Posición plana neta (pulgadas)	24,58		

10 Todas las temperaturas se midieron en un punto durante el proceso, y se mantuvieron a aproximadamente el valor medido  $\pm 2^\circ$  F.

Tabla 9

Película Inventiva 2	Velocidad del husillo (RPM)	% de corriente de carga completa	Temperatura de fusión ( $^\circ$ F)	Presión de fusión (psi)	% de Capa	Salida (lb/horas)
Extrusora 1	49,7	59	466,4	6310	20	75
Extrusora 2	42,3	53,9	468,8	5438	12	45
Extrusora 3	43,3	54,5	477,1	5752	12	45
Extrusora 4	43	54,3	457	4768	12	45
Extrusora 5	45,3	51,6	458,8	4332	12	45
Extrusora 6	42,2	54,7	477,8	5544	12	45
Extrusora 7	48,8	58,8	467,3	7182	20	75

Todas las temperaturas se midieron en un punto durante el proceso, y se mantuvieron a aproximadamente el valor medido  $\pm 2^\circ$  F.

15

Tabla 9a

Perfil de Temperatura real ( $^\circ$ F)	Extrusora 1	Extrusora 2	Extrusora 3	Extrusora 4	Extrusora 5	Extrusora 6	Extrusora 7
Zona 1	86,9	80,3	80,6	80,2	80,3	81	80,1
Zona 2	302,9	305,2	301,7	302	304,7	312,5	307,8
Zona 3	380,1	380,3	380,6	380	380,7	381	379,8
Zona 4	380,4	379,7	379,5	377,9	378,7	381,9	379,8

ES 2 453 115 T3

Perfil de Temperatura real (°F)	Extrusora 1	Extrusora 2	Extrusora 3	Extrusora 4	Extrusora 5	Extrusora 6	Extrusora 7
Zona 5	380,7	379,6	379,9	379,6	379,1	377,8	379,8
Adaptador 1	450,1	450,2	449,5	449	449,5	451	450
Adaptador 2	447,6	445,8	447,9	448,4	458,8	447,4	457,4
Adaptador 3	449	448,4	449,5	450	450,5	449,1	452,4

Todas las temperaturas se midieron en un punto durante el proceso, y se mantuvieron a aproximadamente el valor medido  $\pm 2^\circ$  F.

Tabla 9b

Temperatura de la matriz 1 (°F)	447	Proporción de Soplado	3,59	Hueco de la matriz (mm)	2
Temperatura de la matriz 2 (°F)	449,1	Altura de la línea de Escarcha	37	Velocidad de la línea de contacto (ft/min)	35,6
Temperatura de la matriz 3 (°F)	449,2	Posición plana (pulgadas)	55,67	Diámetro de la matriz (mm)	250
Temperatura de la matriz 4 (°F)	449,4	fuelle izquierdo (pulgadas)	11,5		
Temperatura de la matriz 5 (°F)	449,2	fuelle derecho (pulgadas)	11,5		
		layflat neto (pulgadas)	32,67		

5 Todas las temperaturas se midieron en un punto durante el proceso, y se mantuvieron a aproximadamente el valor medido  $\pm 2^\circ$  F.

Tabla 10

Película Comparativa 1	Velocidad del husillo (RPM)	% de corriente de carga completa	Temperatura de fusión (°F)	Presión de fusión (psi)	% de Capa	Salida (lb/horas)
Extrusora 1	45	63,3	473,4	7677	20	75
Extrusora 2	30,9	48,9	455,9	4587	12	45
Extrusora 3	26,9	47,9	462,5	4647	12	45
Extrusora 4	31,5	48,1	445,3	3911	12	45
Extrusora 5	32,6	48,2	436,6	3583	12	45
Extrusora 6	31,1	48,7	461,8	4513	12	45
Extrusora 7	46,4	65,6	472,7	8658	20	75

10 Todas las temperaturas se midieron en un punto durante el proceso, y se mantuvieron a aproximadamente el valor medido  $\pm 2^\circ$  F.

Tabla 10a

Perfil de Temperatura real (°F)	Extrusora 1	Extrusora 2	Extrusora 3	Extrusora 4	Extrusora 5	Extrusora 6	Extrusora 7
Zona 1	85,6	81,7	80,3	82,6	80,5	82,5	80,3
Zona 2	380,6	380,4	379,5	380,2	380,1	380	380,3
Zona 3	381,4	379,8	379,8	380,1	380	379,8	380,2
Zona 4	380,8	379,6	379,8	379,9	379,9	379,5	379,7
Zona 5	380,7	380,1	379,8	380	380,1	380	379,3
Adaptador 1	451	450,1	449,6	450,1	449,8	450	449,8
Adaptador 2	452,4	450,7	441,7	461,4	442,1	443,1	445,6
Adaptador 3	450,6	450,2	446,6	449,9	450,1	447,2	448,1

Todas las temperaturas se midieron en un punto durante el proceso, y se mantuvieron a aproximadamente el valor medido  $\pm 2^\circ$  F.

**Tabla 10b**

Temperatura de la matriz 1 (°F)	449,4	Proporción de Soplado	2,56	Hueco de la matriz (mm)	2
Temperatura de la matriz 2 (°F)	449,4	Altura de la línea de Escarcha	35	Velocidad de la línea de contacto (ft/min)	49,2
Temperatura de la matriz 3 (°F)	448,7	Posición plana (pulgadas)	39,58	Diámetro de la Matriz (mm)	250
Temperatura de la matriz 4 (°F)	449,6	fuelle izquierdo (pulgadas)	7,5		
Temperatura de la matriz 5 (°F)	449,4	fuelle derecho (pulgadas)	7,5		
		Posición plana neta (pulgadas)	24,58		

Todas las temperaturas se midieron en un punto durante el proceso, y se mantuvieron a aproximadamente el valor medido  $\pm 2^\circ$  F.

**Tabla 11**

Película Comparativa 2	Velocidad del husillo (RPM)	% de corriente de carga completa	Temperatura de fusión (°F)	Presión de fusión (psi)	% de Capa	Salida (lb/horas)
Extrusora 1	45	64,5	476,2	7649	20	74,7
Extrusora 2	31,1	48,9	455,4	4656	12	45
Extrusora 3	32,9	48,4	460,4	4853	12	45
Extrusora 4	32	48,2	443,4	3996	12	45
Extrusora 5	33,1	48,4	438,7	3616	12	45
Extrusora 6	30,9	48,8	459,8	4556	12	45
Extrusora 7	46,3	65,6	475,1	8667	20	75,3

5 Todas las temperaturas se midieron en un punto durante el proceso, y se mantuvieron a aproximadamente el valor medido  $\pm 2^\circ$  F.

**Tabla 11a**

Perfil de Temperatura real (°F)	Extrusora 1	Extrusora 2	Extrusora 3	Extrusora 4	Extrusora 5	Extrusora 6	Extrusora 7
Zona 1	86,1	80,4	81,7	82,8	80	82,6	80,1
Zona 2	380,4	380,2	379,9	380,4	380,2	380,5	380,2
Zona 3	380	379,9	380	380	380	380,3	380,2
Zona 4	380,1	380	379,9	380,1	380,1	379,7	379,7
Zona 5	378,9	380,2	380,1	380,3	380	380,1	380,1
Adaptador 1	449,9	450	450	450	449,9	450	449,8
Adaptador 2	456	448,8	444,6	456,2	449,9	444,4	450,6
Adaptador 3	451,8	449,4	446,4	449,9	450,4	446,5	449,6

10 Todas las temperaturas se midieron en un punto durante el proceso, y se mantuvieron a aproximadamente el valor medido  $\pm 2^\circ$  F.

**Tabla 11b**

Temperatura de la matriz 1 (°F)	450,6	Proporción de Soplado	3,59	Hueco de la matriz (mm)	2
Temperatura de la matriz 2 (°F)	450,7	Altura de la línea de Escarcha	35	Velocidad de la línea de contacto (ft/min)	34,7
Temperatura de la matriz 3 (°F)	450,5	Posición plana (pulgadas)	55,53	Diámetro de la Matriz (mm)	250
Temperatura de la matriz 4 (°F)	450,2	fuelle izquierdo (pulgadas)	11,5		

ES 2 453 115 T3

Temperatura de la matriz 1 (°F)	450,6	Proporción de Soplado	3,59	Hueco de la matriz (mm)	2
Temperatura de la matriz 5 (°F)	450,3	fuelle derecho (pulgadas)	11,5		
		Posición plana neta (pulgadas)	32,53		

Todas las temperaturas se midieron en un punto durante el proceso, y se mantuvieron a aproximadamente el valor medido  $\pm 2^\circ$  F.

Tabla 12

5 Datos de propiedades físicas de la película

Ensayo/Muestra	Comparativo 1	Comparativo 2	Ejemplo 1	Ejemplo 2
Cobertor de estiramiento - ensayo 100/75				
Recuperación elástica Promedio (%)	41,8	42,4	46,4	47,0
Promedio Deformación Permanente (%)	58,2	57,6	53,6	53,0
Cobertor de estiramiento - ensayo 60/40				
Recuperación elástica Promedio (%)	47,7	48,6	52,9	53,0
Deformación Permanente Promedio (%)	52,3	51,4	47,1	47,0
rotura de MD Promedio (g)	917	1143	1276	1403
rotura de MD Normalizado Promedio (g/mil)	229	286	319	351
Punzón B (g)	1180	1410	> 1500*	> 1500*
Punzón B (g/mil)	295	352,5	> 350	> 350
Esfuerzo de rotura de MD Promedio (psi)	4491	4698	6243	6384
Esfuerzo de rotura de CD Promedio (psi)	4347	4440	6124	6172

\*El valor máximo que se puede ensayar en el ensayo de punzón B es 1500 g.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Una película de múltiples capas que tiene un espesor de por lo menos 76,2  $\mu\text{m}$  (3 mils) que comprende por lo menos una capa interna y dos capas exteriores, en donde la capa interna comprende por lo menos 50 por ciento en peso de un copolímero de polietileno que tiene un índice de fusión menor que 2 gramos/10 minutos, una densidad menor que o igual a 0,910  $\text{g/cm}^3$ , un calor total de fusión menor que 120 Joules/gramo y un calor de fusión por encima de 115°C de menos que 5 Joules/gramo, en donde el calor total de fusión de la capa interna es menor que el calor de fusión de cualquiera de las dos capas exteriores, y en donde la película de múltiples capas tiene una recuperación elástica de por lo menos 40% cuando se estira hasta el 100% de elongación.
- 10 2. La película de múltiples capas según la reivindicación 1, en donde las capas exteriores son menores que 50 por ciento en peso de la película total.
3. La película de múltiples capas según la reivindicación 1 en donde la película tiene 3 capas y está hecha por el uso de un proceso de película por soplado.
4. Una estructura de película de cubierta de estiramiento formada a partir de una película según las reivindicaciones 1, 2 o 3.
- 15 5. La película de múltiples capas según la reivindicación 1 en donde el copolímero de polietileno en la capa interna tiene un  $M_w/M_n$  de por lo menos 2,5.
6. La película de múltiples capas según la reivindicación 1 en donde el copolímero de polietileno de la capa interna está caracterizado por una Constante de Distribución de Comonomero mayor que aproximadamente 45 y tan alta como 400, y en donde el copolímero de polietileno tiene menos que 120 unidades de insaturación total/1.000.000 C.
- 20 7. La película de múltiples capas según la reivindicación 1 en donde el copolímero de polietileno de la capa interna está caracterizado por hasta aproximadamente 3 ramificaciones de cadena larga/1000 carbonos.
8. La película de múltiples capas según la reivindicación 6 en donde el copolímero de polietileno de la capa interna está caracterizado en forma adicional como que comprende menos que 20 unidades de insaturación de vinilideno/1.000.000 C.
- 25 9. La película de múltiples capas según la reivindicación 1 en donde el copolímero de polietileno de la capa interna comprende un único pico de fusión de DSC.

$$CDC = \frac{\text{Índice de Distribución de Comonomero}}{\text{Factor de Forma de Distribución de Comonomero}} = \frac{\text{Índice de Distribución de Comonomero}}{\text{Media Anchura/Desv. Est.}} * 100$$

Ecuación 1

Figura 1

$$\% \text{ Cristalinidad} = ((H_i)/(292 \text{ J/g})) \times 100 \text{ (Ec. 6).}$$

Figura 2

$$g_i' = (IV_{\text{Muestra},i} / IV_{\text{referencia lineal},j}) \text{ (Ec. 7),}$$

Figura 3

$$\left[ \frac{IV_{\text{Muestra},i}}{IV_{\text{referencia lineal},j}} \right]_{M_{i=j}}^{1.33} = \left[ \left( 1 + \frac{B_{n,i}}{7} \right)^{1/2} + \frac{4}{9} \frac{B_{n,i}}{\pi} \right]^{-1/2} \text{ (Ec. 8).}$$

Figura 4

$$LCBf = \frac{\sum_{i=1}^i \left( \frac{B_{n,i}}{M_i / 14000} c_i \right)}{\sum c_i} \text{ (Ec. 9).}$$

Figura 5

$$M_{PE} = \left( \frac{K_{PS}}{K_{PE}} \right)^{1/\alpha_{PE}+1} \cdot M_{PS}^{\alpha_{PS}+1/\alpha_{PE}+1} \quad (\text{Ec. 10}),$$

Figura 6

$$[\eta]_{PE} = K_{PS} \cdot M_{PS}^{\alpha+1} / M_{PE} \quad (\text{Ec. 11}).$$

Figura 7

$$M_w = \sum_i w_i M_i = \sum_i \left( \frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) M_i = \frac{\sum_i C_i M_i}{\sum_i C_i} = \frac{\sum_i LS_i}{\sum_i C_i} = \frac{\text{ÁreaLS}}{\text{ÁreaConc.}} \quad (\text{Ec. 12})$$

Figura 8

$$IV = [\eta] = \sum_i w_i IV_i = \sum_i \left( \frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) IV_i = \frac{\sum_i C_i IV_i}{\sum_i C_i} = \frac{\sum_i DP_i}{\sum_i C_i} = \frac{\text{ÁreaDP}}{\text{ÁreaConc.}} \quad (\text{Ec. 13})$$

Figura 9

$$Mw_{CC} = \sum_i \left( \frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) M_i = \sum_i w_i M_i \quad (\text{Ec. 14}),$$

Figura 10

$$[\eta]_{CC} = \sum_i \left( \frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) IV_i = \sum_i w_i IV_i \quad (\text{Ec. 15}).$$

Figura 11

$$gpcBR = \left[ \left( \frac{[\eta]_{CC}}{[\eta]} \right) \cdot \left( \frac{M_w}{M_{w,CC}} \right)^{\alpha_{PE}} - 1 \right] \quad (\text{Ec. 16}),$$

Figura 12

$$\text{Resolución} = \frac{\text{Temperatura pico de NIST 1475a} - \text{Temperatura pico de Hexacontano}}{\text{Media altura y anchura de NIST 1475a} + \text{Media altura y anchura de Hexacontano}}$$

Figura 13

$$\int_{35}^{119.0} w_T(T) dT = 1 \dots\dots \quad \text{Ecuación 2}$$

Figura 14

$$\int_{35}^{T_{mediana}} w_T(T) dT = 0.5 \dots\dots\dots \quad \text{Ecuación 3}$$

Figura 15

$$\ln(1 - \text{contenido de comonómero}) = \frac{207,26}{273,12 + T} + 0,5533 \dots\dots \quad \text{Ecuación 4}$$

$$R^2 = 0,997$$

Figura 16

$$\text{Desv. Est.} = \sqrt{\frac{119.0}{35.0} \sum (T - T_p)^2 * w_T(T) \dots\dots} \quad \text{Ecuación 5}$$

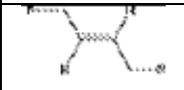
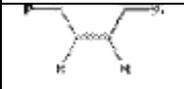
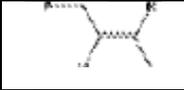
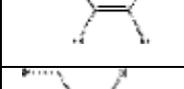
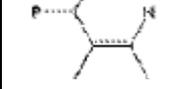
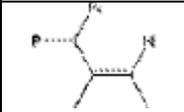
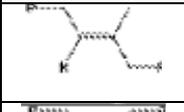
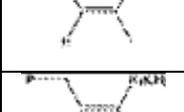
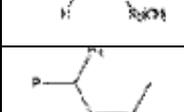
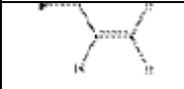
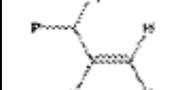
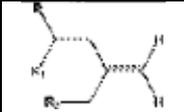
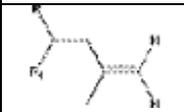
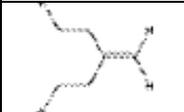
Figura 17

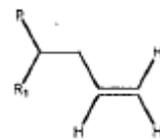
$$M_{\text{polietileno}} = A(M_{\text{poliestireno}})^B \quad (\text{Ec. 17})$$

**Figura 18**

$$NCH_2 = I_{\text{total}}/2 \quad (\text{Ec. 19}).$$

**Figura 19**

Grupo	Estructura	Notación
Vinileno		Vinileno 1
		
		Vinileno 2
		
		Vinileno 3
		
Insaturación trisustituida		Trisustituido
		
		
		
		
Vinilo		Vinilo 1
		Vinilo 2
Vinilideno		Vinilideno 1
		Vinilideno 2
		Vinilideno 3



**Vinilo 3**

**Figura 20**

```
;lc1prf2_zz  
relaciones prosol =<lcnmr>  
# incluir <Avance.incl>  
  
"d12 = 20u"  
"d11 = 4u"  
  
1 ze  
d12 pl21:f2  
2 30m  
d13  
d12 pl9:f1  
d1 cw:f1 ph29 cw:f2 ph29  
d11 do:f1 do:f2  
d12 pl1:f1  
p1 ph1  
go = 2 ph31  
30m mc #0 a 2 F0 (zd)  
salida
```

Figura 21

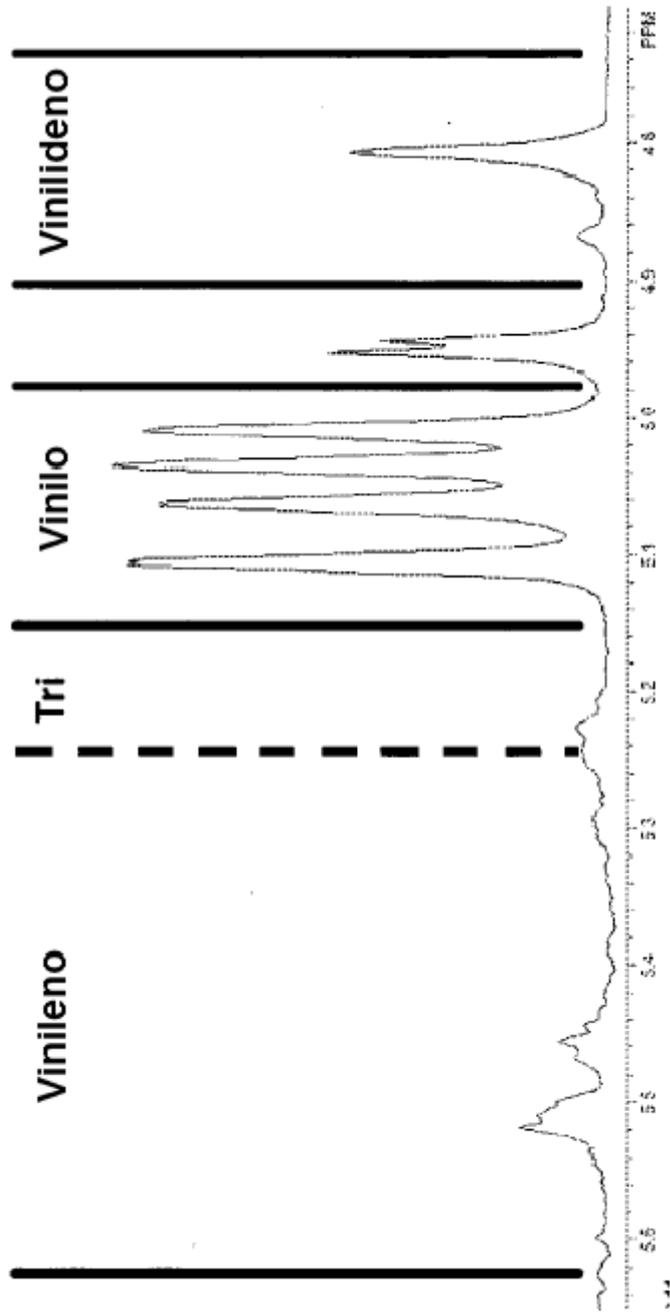


Figura 22

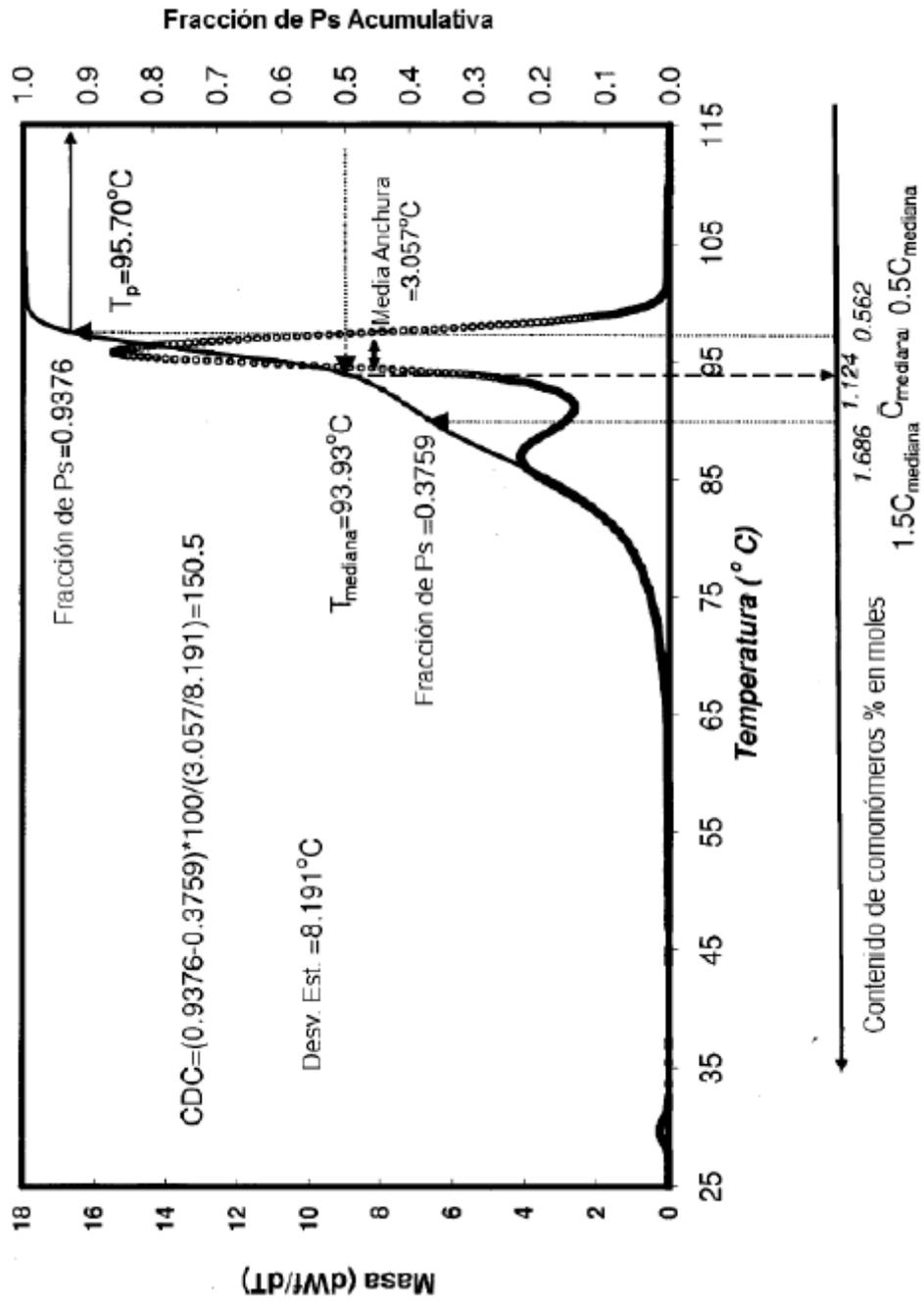


Figura 23

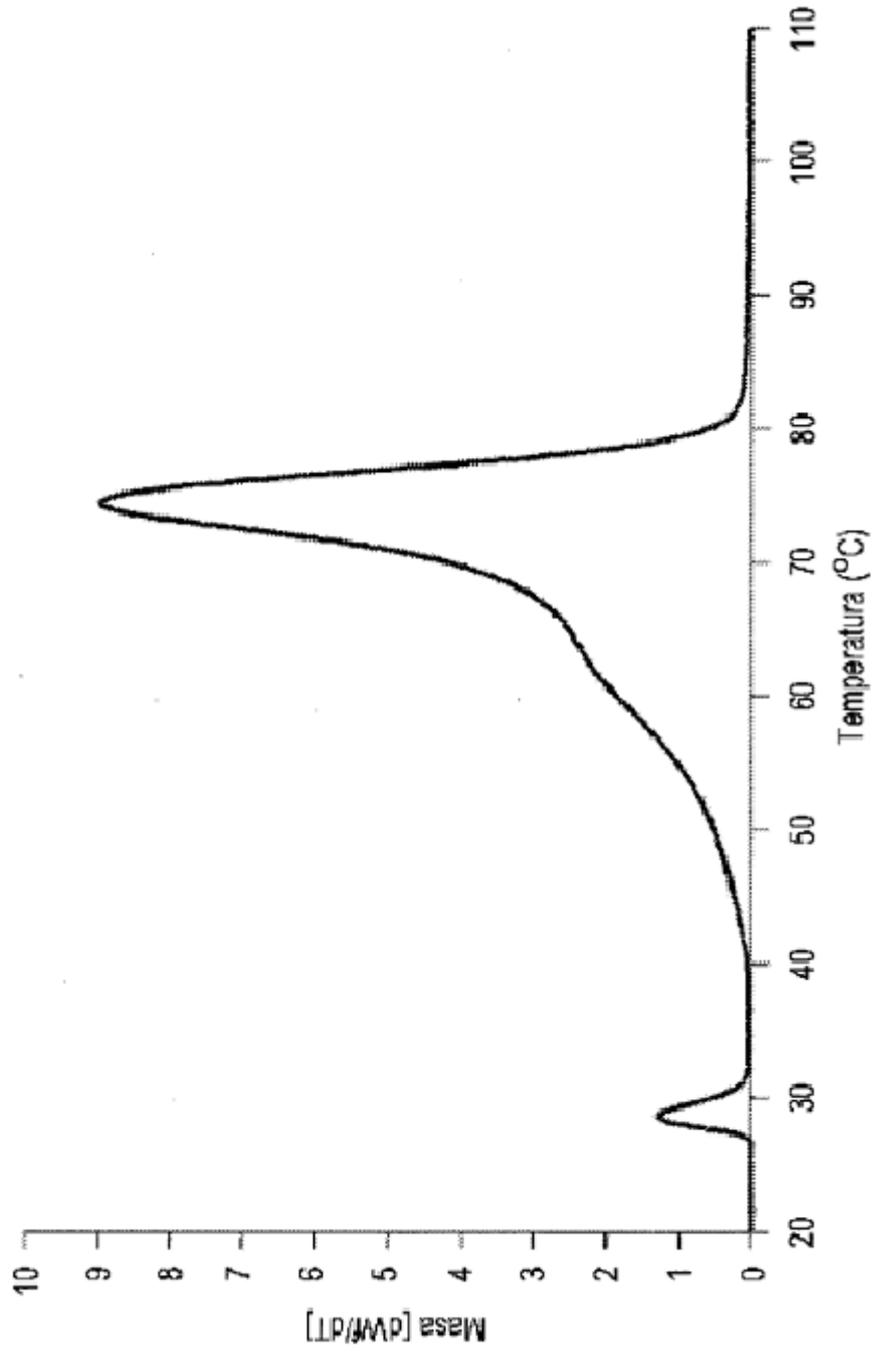


Figura 24

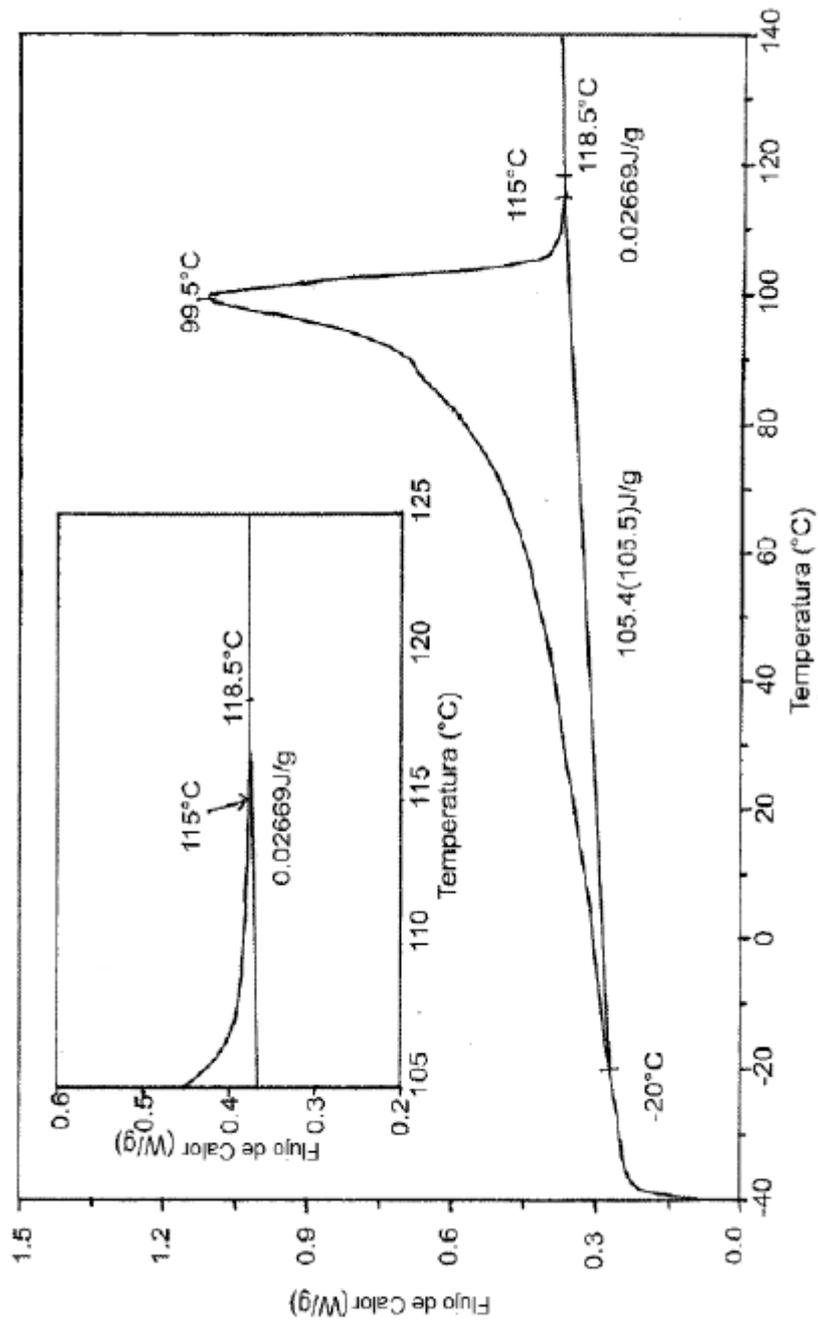


Figura 25