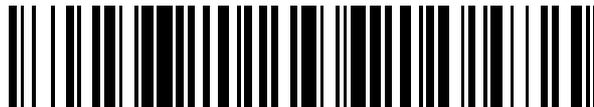


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 531 982**

51 Int. Cl.:

C08L 23/04 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.03.2006 E 06748279 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.12.2014 EP 1858973**

54 Título: **Una composición mejorada de polímero de etileno de baja densidad y método de fabricación de la misma**

30 Prioridad:

04.03.2005 US 658962 P

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

23.03.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**OSWALD, THOMAS;
RHODIUS, ANDREA M.;
EDDY, CHRISTOPHER R. y
CONRAD, CHRISTOPHER W.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 531 982 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 mejorada de polímero de etileno de baja densidad y método de fabricación de la misma

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a una composición mejorada de polímero de etileno de baja densidad y el método de fabricación de la misma.

Antecedentes de la Invención

10 La producción de películas de resinas de polietileno ("PE") vía el proceso de formación de película por soplado del fundido (también conocido como proceso de burbuja) es generalmente conocida. En el proceso de soplado del fundido, la estabilidad de la burbuja es un factor importante ya que restringe la tasa de producción de la película. Además, la estabilidad de la burbuja está directamente relacionada con la resistencia del fundido ("MS") de la resina.

Es también generalmente conocido que el polímero de baja densidad y alta presión ("LDPE") inherentemente posee una mayor resistencia del fundido que el polímero lineal ("LPE"). Por lo tanto, LDPE es particularmente útil en el soplado de burbujas de gran diámetro de calibre grueso.

15 La producción de LDPE puede facilitarse a través de diferentes métodos incluyendo, pero no limitado a, el proceso de autoclave o el proceso tubular. Aunque las resinas de LDPE de autoclave pueden poseer una alta resistencia del fundido, las películas producidas a partir de tales resinas no exhiben el mismo nivel de dureza exhibido por las películas producidas a partir de resinas LDPE tubulares que tienen el mismo índice de fusión ("MI") que las resinas LDPE de autoclave. Además, aunque la producción de resina de LDPE a través de un proceso tubular, es decir ,
20 utilizando un reactor tubular, puede proporcionar una conversión de etileno superior en comparación con el proceso de autoclave; sin embargo, el índice de fusión de una resina tubular se debe bajar significativamente comparado con una resina de autoclave para lograr la misma resistencia del fundido que la resina de autoclave; por lo tanto, esto puede por consiguiente afectar la tasa de producción negativamente.

La publicación del documento de patente europea N° 0 069 806 A1 revela un proceso para producir polietileno que tiene propiedades físicas y químicas constantes.

25 El documento de patente internacional WO-A-2006/049783 revela un proceso para producir composiciones de polietileno de baja densidad y polímeros producidos a partir de las mismas.

30 La solicitud del documento de patente de los Estados Unidos US-B-6.407.191 describe un homo o copolímero de etileno que tiene una densidad de entre 0,923 y 0,935 g/cm³, que tiene una distribución del peso molecular P_m/N_m de entre 3 y 10, y que comprende de 0,10 a 0,50 por ciento en peso de unidades derivadas de un compuesto que contiene un grupo carbonilo, basado en el peso total del homo o copolímero.

35 El documento de patente de los Estados Unidos US-B-5.582.923 describe una composición de extrusión de polímero de etileno que comprende de 80 a 95% en peso del total de la composición, de al menos una composición interpolimérica de etileno/α-olefina seleccionada del grupo que consiste en una composición de polímero de etileno lineal homogéneamente ramificado y una composición de polímero de etileno lineal heterogéneamente ramificado, en donde el polímero de etileno/α-olefina se caracteriza por tener una densidad en el intervalo de 0,85 g/cc a 0,940 g/cc y de 5 a 20%, en peso del total de la composición, de al menos un polímero de etileno de alta presión caracterizado porque tiene un índice de fusión I₂, menor de 6,0 g/10 minutos, una densidad de al menos 0,916 g/cc, una resistencia del fundido de al menos 9 cN como se determina usando una unidad de Gottfert Rheotens a 190° C, una relación P_M/N_M de al menos 7,0 y una distribución de peso molecular bimodal como se determina por
40 cromatografía de permeabilidad de gel, en donde la composición de extrusión del polímero de etileno tiene un índice de fusión, I₂, de al menos 1,0 g/10 minutos.

45 El documento de patente de los Estados Unidos US-B-5.721.025 revela una composición polimérica que comprende (A) de 10 a 100%, basado en el peso total de dicha composición, de una mezcla de (1) de 5 a 95% en peso, basado en 100 partes en peso de dicha mezcla, de al menos un polietileno de densidad ultra baja que es un copolímero de etileno lineal interpolimerizado de etileno y al menos una alfa-olefina en el intervalo de C₃-C₁₈ y que tiene (a) una densidad de 0,98 g/cc a menos de 0,916 g/cc, (b) un índice de fusión (I₂) de menos de 10 g/10 minutos, (c) una relación de flujo de fusión, I₁₀/I₂ mayor de 0,1 (d) una distribución de peso molecular, P_M/N_M mayor de 3 (e) un pico de punto de fusión mayor de 100° C como se mide por calorímetro de escaneado diferencial; y (2) de 5 a 95% en peso, basado en 100 partes en peso de dicha mezcla, de al menos un polietileno de baja densidad de alta presión
50 que tiene (a) una densidad de 0,916 g/cc a 0,93 g/cc, (b) un índice de fusión (I₂) de menos de 1 g/10 minutos y (c) una resistencia del fundido mayor de 10 cN como se determina usando una unidad Gottfert Rheotens a 190°C; y (B) de 0 a 90%, basado en el peso total de dicha composición, de al menos un polímero seleccionado del grupo que consiste en un polietileno de baja densidad lineal, un polietileno de baja densidad de alta presión, y un copolímero de etileno-acetato de vinilo.

A pesar de los esfuerzos de investigación para desarrollar y mejorar resinas de alta resistencia del fundido todavía hay necesidad de una resina de alta resistencia del fundido adecuada para la producción de alto rendimiento de películas.

Compendio de la invención

5 La presente invención es una composición mejorada de polímero de etileno de baja densidad y el método de fabricación de la misma. La composición de polímero según la presente invención incluye un componente mayor, y un componente menor. El componente mayor es una resina LDPE que tiene un índice de fusión (I_2) en el intervalo de 0,01 grados/minuto a 100 grados/minuto, una relación $P_{M(ABS)}/P_{M(GPC)}$ de 2,6 o menor, y una resistencia del fundido de menos de $(14,0 e^{(-1,05 * \log_{10}(MI))})$ cN. El componente menor es una resina LDPE que tiene un índice de fusión (I_2) de menos de 5 grados/minuto, una distribución de peso molecular mayor de 7, y una relación $P_{M(ABS)}/P_{M(GPC)}$ de al menos 2,7. La composición de polímero de la presente invención puede incluir además componentes adicionales. Además, la iniciación por radicales libres del proceso de polimerización según la presente invención incluye las etapas siguientes: proporcionar etileno; y hacer reaccionar el etileno en un sistema de reactor, que incluye al menos un reactor tubular y al menos un reactor de autoclave, a un intervalo de presión alta de medida de 126 MPa a medida de 385 MPa (18.000 psig a 55.000 psig), a una temperatura del reactor de 190° C a 400° C, en donde la alimentación del etileno a los reactores se divide en múltiples corrientes de alimentación de etileno, y al menos una de las corrientes de alimentación de etileno al reactor tubular consiste esencialmente de etileno sin reaccionar. Adicionalmente, el proceso de iniciación de la polimerización por radicales libres según la presente invención puede incluir además etapas de proporcionar al menos uno o más comonómeros; y hacer reaccionar el etileno y el comonómero(s) en el sistema reactor a una gama de presión alta de medida de 126 MPa a medida de 385 MPa (18,000 psig a 55,000 psig), a una temperatura de reacción de 190° C a 400° C.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a una composición de polímero de etileno de baja densidad según las reivindicaciones 1 a 14 y el método de fabricación de la misma, según las reivindicaciones 15 a 24, y los artículos formados con ella según las reivindicaciones 25 y 26.

Los siguientes términos tendrán los significados dados para los fines de esta invención:

La resistencia del fundido, como se usa en este documento, se refiere a la resistencia o fuerza (aplicada por un tambor de enrollado provisto de una celda de deformación) requerida para sacar un extruido fundido a una velocidad de arrastre a la cual la resistencia del fundido se estabiliza antes de la tasa de ruptura por encima de su punto de fusión a medida que pasa a través de un troquel de un plastómetro estándar tal como el descrito en la norma ASTM D1238-E.

Polímero, como se usa en este documento, se refiere a un compuesto polimérico preparado por polimerización de monómeros, ya sean del mismo tipo o de un tipo diferente. El término genérico polímero, por lo tanto, incluye el término "homopolímero", que se refiere a polímeros preparados solamente con un tipo de monómero, así como "copolímero", que se refiere a polímeros preparados de dos o más monómeros diferentes.

El término "LDPE," que también se puede denominar como "polímero de etileno de alta presión," "resina de tipo de baja densidad y alta presión," o "polietileno muy ramificado," se define para significar que el polímero es en parte o enteramente homopolimerizado o copolimerizado en reactores de autoclave o reactores tubulares a presiones por encima de 100 MPa (14.500 psi) con el uso de iniciadores de radicales libres, tal como peróxidos (véase por ejemplo el documento de patente de los Estados Unidos US 4.599.392).

El término "PE lineal" o "LPE," como se usa en este documento, se refiere a cualquier homopolímero o copolímero de polietileno, sustancialmente lineal o heterogéneo. El PE lineal puede hacerse por cualquier proceso tal como de fase gaseosa, fase de solución, o papilla o combinaciones de las mismas. El PE lineal puede consistir en uno o más componentes, cada uno de los cuales es también un PE lineal.

El término distribución de peso molecular o "PMD," como se usa en este documento, se refiere a la relación de peso del peso molecular medio (P_m) a peso molecular medio numérico (N_m), es decir (P_m/N_m).

La relación $P_{M(ABS)}/P_{M(GPC)}$, como se usa en este documento, se refiere a la relación de $P_{M(ABS)}$ a $P_{M(GPC)}$; en donde $P_{M(ABS)}$ es el peso molecular promedio en peso derivado del área de dispersión de la luz a bajo ángulo (tal como 15 grados) y la masa inyectada de polímero, y $P_{M(GPC)}$ es el peso molecular promedio en peso obtenido a partir de una calibración de GPC. El detector de dispersión de luz está calibrado para producir un peso molecular medio en peso equivalente al del instrumento GPC, para un patrón de homopolímero de polietileno lineal tal como NBS 1475.

La composición de polímero de baja densidad según la presente invención incluye un componente mayor, y un componente menor.

El componente mayor puede ser cualquier poliolefina. Preferiblemente, el componente mayor puede ser un polímero de etileno, por ejemplo, un polietileno de baja densidad de alta presión ("LDPE"). El componente mayor puede tener

cualquier índice de fusión (I_2); por ejemplo, el componente mayor puede tener preferiblemente un índice de fusión (I_2) en el intervalo de 0,01 a 100 grados/minuto. Más preferiblemente, el componente mayor puede tener un índice de fusión (I_2) en el intervalo de 0,1 a 5,0 grados/min, y más preferiblemente, en el intervalo de 0,2 a 2,0 grados/min. El componente mayor puede tener cualquier resistencia del fundido; por ejemplo, el componente mayor puede tener una resistencia del fundido de menos de $(14,0 e^{(-1,05 * \log_{10}(MI))})$ cN. El componente mayor puede tener cualquier relación $P_{M(ABS)}/P_{M(GPC)}$; por ejemplo, el componente mayor puede tener una relación $P_{M(ABS)}/P_{M(GPC)}$ de menos de 2,6. El componente mayor puede tener cualquier densidad; por ejemplo, el componente mayor puede tener una densidad en el intervalo de 0,917 a 0,935 g/cm³.

El componente menor puede ser cualquier poliolefina. Preferiblemente, el componente menor puede ser un polímero de etileno, por ejemplo, un polietileno de baja densidad y alta presión ("LDPE"). El componente menor puede tener cualquier índice de fusión (I_2); por ejemplo, el componente menor puede tener un índice de fusión (I_2) de menos de 5,0 grados/min. Preferiblemente, el componente menor puede tener un índice de fusión (I_2) en el intervalo de 0,1 a 2,0 grados/min; más preferiblemente, un índice de fusión (I_2) en el intervalo de 0,2 a 1,0 grados/min; y más preferiblemente, un índice de fusión (I_2) en el intervalo de 0,2 a 0,7 grados/minuto. El componente menor puede tener cualquier distribución de peso molecular ("PMD"); por ejemplo, el componente menor puede preferiblemente tener una distribución de peso molecular de mayor de 7. Más preferiblemente, el componente menor puede tener una distribución de peso molecular de mayor de 10. El componente menor puede tener cualquier relación $P_{M(ABS)}/P_{M(GPC)}$; por ejemplo, el componente menor puede tener una relación $P_{M(ABS)}/P_{M(GPC)}$ de al menos 2,7. Preferiblemente, el componente menor puede tener una relación $P_{M(ABS)}/P_{M(GPC)}$ de mayor de 3; y lo más preferible, el componente menor puede tener una relación $P_{M(ABS)}/P_{M(GPC)}$ de más de 3,5. El componente menor puede tener cualquier densidad; por ejemplo, el componente menor puede tener una densidad en el intervalo de 0,917 a 0,935 g/cm³.

En una realización preferida el componente menor tiene un índice de fusión (I_2) en el intervalo de 0,1 grados/minuto a 2,5 grados/minuto, y una relación $P_{M(ABS)}/P_{M(GPC)}$ de más de 3,0.

En una realización preferida el componente menor tiene un índice de fusión en el intervalo de 0,2 grados/minuto a 1,0 grados/minuto, y una relación $P_{M(ABS)}/P_{M(GPC)}$ de más de 3,5.

La composición de polímero de la presente invención puede comprender de 1 a 49 por ciento en peso del componente menor preferiblemente del 5 al 30 por ciento en peso del componente menor, y aún más preferible del 10 al 25 por ciento en peso del componente menor, basado en el peso total de ambos el componente mayor y el componente menor. Preferiblemente, la composición de polímero puede comprender del 3 al 25 por ciento en peso del componente menor, basado en el peso total de ambos, el componente mayor y el componente menor; y más preferiblemente, la composición del polímero puede comprender del 5 al 15 por ciento en peso del componente menor, basado en el peso total de ambos componentes, el componente mayor y el componente menor. Además, la composición del polímero puede comprender de 1 a 100 por ciento en peso de ambos, el componente mayor y el componente menor, basado en el peso de la composición del polímero, y el remanente del mismo puede ser cualquier otro componente adicional, como se describe a continuación. La composición de polímero puede tener cualquier índice de fusión (I_2); por ejemplo, la composición de polímero puede tener preferiblemente un índice de fusión (I_2) en el intervalo de 0,01 a 100,0 grados/minuto; y más preferiblemente, un índice de fusión (I_2) en el intervalo de 0,1 a 10,0 grados/minuto. La composición del polímero puede tener cualquier resistencia del fundido; por ejemplo, la composición del polímero puede tener una resistencia del fundido de más de $f * (14,0 e^{(-1,05 * \log_{10}(MI))})$; en donde $f=1$, preferiblemente $f=1,1$, y lo más preferible $f=1,2$; y en donde MI es el índice de fusión (I_2) de la composición de polímero. La composición del polímero puede tener cualquier relación $P_{M(ABS)}/P_{M(GPC)}$; por ejemplo, la composición del polímero puede preferiblemente tener una relación $P_{M(ABS)}/P_{M(GPC)}$ mayor de $\{1,2 + (7(P_M/10^6))\}$. La composición del polímero puede tener cualquier distribución de peso molecular (PMD); por ejemplo, la composición del polímero puede preferiblemente tener una distribución de peso molecular de menos de $\{3,0 + (4(P_M/10^5))\}$. La composición del polímero puede tener cualquier densidad; por ejemplo, la composición del polímero puede tener una densidad en el intervalo de 0,86 a 0,96; o como alternativa, la composición del polímero puede tener una densidad en el intervalo de 0,917 a 0,935 g/cm³.

La composición del polímero puede incluir además componentes adicionales que incluyen, pero no se limitan a, antioxidantes, agentes de deslizamiento, agentes antibloqueo, estabilizadores de UV, aditivos, polímeros naturales, polímeros sintéticos tales como polímeros de polietileno lineales, polietileno sustancialmente lineal, composiciones de polímero de etileno lineal homogéneamente ramificado, polímeros de etileno ramificado heterogéneamente, y mezclas de los mismos. Polímeros de polietileno sustancialmente lineales se describen además en los documentos de patente de los Estados Unidos Nos. 5.272.236; 5.278.272; 5.582.923; y 5.733.155. Las composiciones de polímero de etileno lineal homogéneamente ramificado se describen además en el documento de patente de los Estados Unidos N° 3.645.992. Los polímeros de etileno heterogéneamente ramificados se describen con más detalle en los documentos de patente de los Estados Unidos Nos. 4.076.698, 3.914.342, y 5.854.045. El LPE puede hacerse a través de fase gaseosa, en fase de solución o polimerización en suspensión, o cualquier combinación de los mismos, utilizando cualquier tipo de reactor o configuración de reactor conocido en la técnica, y puede además ser modificado por cualquier medio conocido en la técnica, por ejemplo, aumento de la resistencia del fundido usando haz de electrones, acoplamiento de peróxido, adaptación de oxígeno, y etc.

En la producción, la composición del polímero de la presente invención puede producirse vía diferentes métodos, por ejemplo a través de mezcla, reactores en paralelo, y reactores de autoclave-tubular en serie.

La composición polimérica de la presente invención puede producirse a través de la mezcla. El proceso de mezcla es generalmente bien conocido. En general, los componentes individuales, es decir, el componente mayor y el componente menor, pueden producirse individualmente, y después se mezclan para formar la composición polimérica de la presente invención.

En otra alternativa, la composición de polímero de la presente invención puede producirse vía reactores en paralelo. El uso de reactores en paralelo es generalmente conocido. En general, los componentes individuales, o sea el componente mayor y el componente menor, son simultáneamente producidos a través de reactores en paralelo, y mezclados para formar la composición de polímero de la presente invención después de la bajada de presión de los reactores.

En otra alternativa, la composición de polímero de la presente invención puede producirse a través de reactores de autoclave-tubular en serie. Puede haber uno o más de los reactores de autoclave-tubular en serie. El presente procedimiento se describe en términos de un único reactor de autoclave-tubular, sin embargo, el presente proceso no está limitado a un único reactor de autoclave-tubular, por ejemplo, pueden usarse múltiples reactores de autoclave-tubular en serie. Cuando se utiliza un reactor único de autoclave-tubular, el proceso puede preferiblemente incluir un proceso de polimerización de iniciación por radicales libres. La polimerización de iniciación por radicales libres puede incluir las siguientes etapas: proporcionar etileno; y hacer reaccionar el etileno en un sistema de reactor, que incluye al menos un reactor tubular y al menos un reactor de autoclave, a un intervalo de presión alta de medida 126 MPa a medida 385 MPa (18.000 psig a 55.000 psig), a una temperatura del reactor de 190° C a 400° C, en donde la alimentación del etileno a los reactores se divide en múltiples corrientes de alimentación de etileno, y al menos una de las corrientes de alimentación de etileno al reactor tubular consiste esencialmente en etileno sin reaccionar. Adicionalmente, el proceso de polimerización por iniciación con radicales libres según la presente invención puede incluir además etapas de proporcionar al menos uno o más comonómeros; y hacer reaccionar el etileno y el comonómero(s) en el sistema reactor a una gama de presión alta de medida 126 MPa a medida 385 MPa (18.000 psig a 55.000 psig), a una temperatura de reacción de 190° C a 400° C. La temperatura del reactor puede preferiblemente estar en el intervalo de 200° C a 350° C, preferiblemente en el intervalo de 210° C a 320° C, y lo más preferible en el intervalo de 220° C a 300° C. Los reactores de autoclave y tubulares se operan preferiblemente en serie en ese orden secuencial, en donde la máxima corriente dividida de alimentación de etileno al reactor tubular se define por $y=1-(0,35)^x$; en donde y representa la alimentación fraccional máxima al reactor tubular, y x representa el número total de flujos de alimentación de etileno al reactor tubular. Cada corriente de alimentación de etileno puede ser preferiblemente mantenida a una temperatura inferior a la temperatura del reactor. La temperatura del reactor tubular después de cada inyección de iniciador de radicales libres puede alcanzar una temperatura máxima de al menos 250° C. La temperatura máxima del reactor tubular, como se usa en este documento, se refiere a la temperatura máxima alcanzada en el reactor tubular después de que se inyectan los iniciadores de radicales libres. La composición de polímero de la presente invención puede producirse preferiblemente a través de la división de la alimentación de etileno entre el reactor de autoclave y el reactor tubular. Sin embargo, la composición de polímero de la presente invención puede también producirse mediante la dirección de la totalidad de la alimentación de etileno al reactor de autoclave. La división de la alimentación de etileno entre el reactor de autoclave y el reactor tubular facilita un mejor control de la distribución del peso molecular para una resina de peso molecular dado. La división de la alimentación de etileno entre el reactor de autoclave y el reactor tubular facilita la optimización de la resistencia del fundido, ramificación de cadena larga, distribución del peso molecular, reología, densidad and conversión total facilitando al mismo tiempo la conversión deseada de división entre los reactores ya que el reactor de autoclave puede ser operado a cualquier temperatura. El fraccionamiento de la alimentación de etileno facilita la producción de las composiciones de polímero con mayor resistencia del fundido y ramificación de cadena larga mientras que produce una parte sustancial de la composición de polímero en la sección de reactor tubular de la configuración reactor autoclave-tubular ya que facilita el control independiente de la distribución del peso a un peso molecular dado. Por lo tanto, este proceso es particularmente adecuado para producir resinas con una distribución únicamente amplia de peso molecular para un peso molecular dado. Además, el uso del reactor autoclave-tubular para producir la composición de polímero de la invención presente tiene ventajas sobre el proceso de mezcla ya que este proceso facilita la eliminación de la necesidad de manipular resinas múltiples, y condiciones de extrusión que puedan causar la formación de geles.

La composición de polímero de la presente invención puede también producirse por medio de un reactor autoclave-tubular, como se describió anteriormente, tal que la temperatura media del reactor de autoclave mínimamente sigue la función $Y = (0,006 P + 85)$; donde Y es la temperatura media del reactor en ° C y P es la presión del reactor autoclave en medida MPa (psig). La temperatura media del reactor se determina según la ecuación siguiente: temperatura media del reactor autoclave = $\sum (\text{fracción de peso hecho en } T_i) (T_i)$; donde T_i es la temperatura máxima en la zona de reacción i, e i es al menos 1.

Además, la composición de polímero de la invención presente puede también producirse por medio de un reactor autoclave-tubular, como se describió anteriormente, bajo las condiciones siguientes: F es mayor que o igual a

$(0,021*Y^2) - ((9,48*Y) + 1318)$; donde $F = ((X*Z)+((1-X)*Y)$, y donde X representa la fracción del polímero total convertido en el reactor tubular, y donde Z representa la temperatura máxima alcanzada en el reactor tubular en ° C.

En la aplicación, la composición de polímero de la presente invención puede usarse en cualquier aplicación o proceso donde la mayor resistencia del fundido a un índice de fusión dado es una ventaja, incluyendo, pero no limitado a, fundido y soplado de película, termoformación, moldeo por soplado, fabricación de espumas, y recubrimiento por extrusión.

La resina de autoclave de alta resistencia a la fusión puede añadirse a LDPE tubular de una gama de índices de fusión, dependiendo del uso final de esta forma permitiendo mayores tasas de producción para aplicaciones tales como película de encogimiento (~ 0,7 MI), película de propósito general (~ 2,0 MI), película transparente (~ 2,0 MI) y otros usos. A menudo el convertidor mezclará el LDPE con polietileno lineal (LPE) para aumentar las propiedades físicas de la película final producida. La mezcla resultante puede tener una tasa máxima de procesamiento más baja - esto generalmente se atribuye a la resistencia del fundido relativamente baja del LPE (polietileno lineal o sustancialmente lineal) comparado con LDPE. De esta forma al proporcionar un LDPE nuevo que muestra un umbral de inestabilidad de la burbuja mayor, esta invención permite al convertidor ya sea mezclar más LPE o funcionar a tasas más altas que sería posible, o una combinación de ambos. En el aspecto autoclave-tubular de la invención, la resina producida así puede ser de cualquier índice de fusión con el que las resinas tubulares se utilicen normalmente, pero con la resistencia del fundido mejorada se proporciona la habilidad de funcionar a tasas más altas o se facilita una mezcla adicional con más LPE que permite la tecnología actual o una combinación de ambas. En otro aspecto de esta invención, se puede añadir una cantidad menor de LDPE a LPE para aumentar la tasa de procesamiento de LPE - esto típicamente se produce a expensas de la reducción en las propiedades físicas de LPE (desgarro, punción, resistencia al maltrato etc); por lo tanto, es ventajoso proporcionar un LDPE con más capacidad para estabilizar la burbuja de LPE; que de esta manera requiere que menos LDPE sea incorporado, proporcionando por lo tanto una mezcla final con menor degradación de las propiedades físicas que anteriormente. El convertidor puede escoger usar el mismo nivel de LDPE que anteriormente y conseguir tasas de producción más altas, o menos LDPE que anteriormente y conseguir una mejor realización física o una combinación de ambos.

Métodos de Ensayo

Los métodos de ensayo incluyen lo siguiente:

Los valores de resistencia del fundido, expresados en centi-Newtons (cN), se determinan usando un Göttfert Rheotens. El espacio del aire, es decir la distancia desde la salida de la boquilla a las ruedas de recogida, se establece a 100 mm, y la aceleración de las ruedas es 2,4 mm/s². La fusión se produce con un Göttfert Rheotester 2000 a 190° C a no ser que se especifique de otra manera, equipado con un cañón de 12 mm y un troquel de entrada plana (L=30 mm y Ø DI =2 mm) a una velocidad de émbolo de 0,265 mm/s.

La densidad se mide según la norma ASTM D792.

El índice de fusión se prueba a 190° C según ISO 1133: 1997 o ASTM D1238: 1999; I₂ se mide con un peso de 2,16 kg. Los números se presentan en gramos por 10 minutos, o grados/min.

Se determina el peso molecular medio en peso (P_M) y el peso molecular medio en número (N_M) según métodos conocidos en la técnica que usan GPC convencional, tal como se describe más adelante.

Se empleó el método de cromatografía de permeabilidad de geles Gel Permeation chromatography "GPC", como se describe en este documento a continuación para obtener PMD y la relación P_{M(abs)}/P_{M(GPC)}:

El sistema de cromatografía consistió en un cromatógrafo de alta temperatura 150C de Waters (Millford, MA), equipado con un detector de dispersión de luz láser de doble ángulo Modelo 2040 de Precision Detectors (Amherst, MA). Se usó un ángulo de 15 grados en el detector de dispersión de luz para el cálculo de los pesos moleculares. Se llevó a cabo la recogida de datos usando un software Viscotek (Houston, TX) TriSEC versión 3 y un Gestor de Datos Viscotek DM400 de cuatro canales. Se equipó el sistema con un dispositivo de desgasificación de disolvente en continuo procedente de Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido).

Se operó el compartimiento del carrusel a 140° C y se operó el compartimiento de columna a 150° C. Las columnas usadas fueron 7 columnas mixtas-A LS de 20 micrómetros de Polymer Laboratories. El disolvente usado fue 1,2,4-triclorobenceno. Se prepararon las muestras a una concentración de 0,1 gramos de polímero en 50 mililitros de disolvente. El disolvente cromatográfico y el disolvente de preparación de muestras contenía 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). Ambas fuentes de disolvente se purgaron con nitrógeno. Las muestras de polietileno se agitaron suavemente a 160 grados Celsius durante 4 horas. El volumen de inyección usado fue de 200 microlitros y el caudal fue de 1,0 mililitros/minuto.

Se llevó a cabo la calibración del conjunto de columna de GPC con 18 patrones de poliestireno de distribución de peso molecular estrecha con pesos moleculares que variaron desde 580 hasta 8.400.000 que estuvieron dispuestos en 5 mezclas de "cóctel" con al menos una década de separación entre los pesos moleculares individuales. Los patrones se adquirieron en Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido). Se prepararon patrones de poli estireno

a 0,025 gramos en 50 mililitros de disolvente para pesos moleculares iguales o mayores que 1.000.000 y 0,05 gramos en 50 mililitros de disolvente para pesos moleculares menores que 1.000.000. Se disolvieron los patrones de poli estireno a 80 grados Celsius, con agitación suave, durante 30 minutos. En primer lugar se procesaron las mezclas de patrones estrechos con el fin de disminuir el componente de peso molecular más elevado para minimizar la degradación. Los pesos moleculares de los picos de los patrones de poli estireno se convirtieron en pesos moleculares de polietileno usando la siguiente ecuación (como se describe en Williams y Ward, *J. Polym. Sci. Polym. Let.*, 6, 621 (1968)):

$$M_{\text{polietileno}} = A \times (M_{\text{poliestireno}})^B$$

donde M es el peso molecular, A tiene un valor de 0,41 y B es igual a 1,0. Se usa un polinomio de cuarto orden para ajustar los respectivos puntos de calibración equivalentes de polietileno.

El recuento total de platos del conjunto de columnas del GPC se llevó a cabo con Eicosano (preparado con 0,04 g en 50 mililitros de TCB y disuelto durante 20 minutos con agitación suave). Se midieron la cuenta de platos y la simetría en una inyección de 200 microlitros de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$\text{Recuento de platos} = (5,54) (\text{VR en el pico máximo}) / (\text{Anchura del pico a } \frac{1}{2} \text{ altura})^2$$

Donde VR es el volumen de retención en mililitros y la anchura de pico está dada en mililitros.

$$\text{Simetría} = (\text{Anchura de pico trasero a } 1/10 \text{ de la altura} - \text{VR en el pico máximo}) / \text{VR en el pico máximo} - \text{Anchura de pico delantero a } 1/10 \text{ de la altura}$$

Donde VR es el volumen de retención en mililitros y la anchura de pico está dada en mililitros.

El Enfoque Sistemático para la determinación de los desajustes de multi-detector se llevó a cabo de manera coherente con lo publicado por Balke, Mourey y col. (Mourey y Balke, *Chromatography Polym.* Capítulo 12 (1992)) (Balke, Thitiratsakul, Lew, Cheung, Mourey, *Chromatography Polym.* Capítulo 13, (1992)), optimizando los resultados de log de PM de detector dual procedentes de poli estireno 1683 amplio de Dow hasta los resultados de calibración de columna de patrón estrecho a partir de la curva de calibración de patrones estrechos usando software desarrollada en la institución. Los datos de peso molecular se obtienen de manera coherente con lo publicado 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)). Se obtuvo la concentración inyectada total usada para la determinación del peso molecular a partir del área de índice de refracción de muestra y la calibración de detector de índice de refracción a partir de un homopolímero de polietileno lineal de peso molecular 115.000. Se asumió que las concentraciones de la cromatografía eran suficientemente bajas para eliminar la determinación de los efectos del segundo coeficiente Virial (efectos de la concentración sobre el peso molecular).

Con el fin de controlar las desviaciones con el tiempo, que pueda contener un componente de elución (provocado por cambios de la cromatografía) y un componente de caudal (provocado por cambios en la bomba), generalmente se usa un pico estrecho de elución tardía como "pico marcador". Por tanto, se estableció un marcador de caudal basado en el desajuste del pico del aire entre el disolvente del sistema de la cromatografía desgasificado y la muestra de elución sobre una de las mezclas de cóctel de poli estireno. Se usó el marcador de caudal para corregir linealmente el caudal de todas las muestras por medio de la alineación de los picos del aire. Posteriormente, se asume que cualesquiera cambios en el tiempo del pico marcador están relacionados con un cambio lineal tanto en el caudal como en la pendiente de la cromatografía.

Con el fin de facilitar la precisión más elevada de una medición de volumen de retención (VR) del pico del marcador de flujo, se usa una rutina de ajuste por mínimos cuadrados para ajustar el pico del cromatograma de concentración del marcador de flujo a una ecuación cuadrática. La primera derivada de la ecuación de segundo grado se usa entonces para resolver la verdadera posición del pico. Tras calibrar el sistema basado en el pico del marcador de flujo, se calcula el caudal eficaz (como medición de la pendiente de calibración) a partir de la Ecuación 1. En un sistema de SEC de alta temperatura, se puede usar un pico de desajuste antioxidante o un pico de aire (si la fase móvil se desgasifica lo suficiente) como marcador de flujo eficaz. Las características principales del marcador de caudal eficaz son como se muestra a continuación: el marcador de flujo debe ser mono-disperso. El marcador de flujo se debe diluir por completo en el volumen total de permeación de la columna. El marcador de flujo no debe interferir con la ventana de integración cromatográfica de la muestra.

Ecuación 1

$$\text{Flujo de caudal efectivo} = (\text{Flujo de caudal nominal}) (\text{Calibración del marcador de flujo} / \text{Marcador de flujo observado})$$

El conjunto de columnas preferido es de un tamaño de partícula de 20 micrómetros (μm) y de porosidad "mixta" para separar adecuadamente las fracciones de peso molecular más elevado apropiadas a las reivindicaciones.

La verificación de la adecuada separación de columna y de la apropiada velocidad de corte se puede hacer viendo el bajo ángulo (menor de 20 grados) del detector en línea de dispersión de luz sobre un patrón de polietileno de alta

5 presión y baja densidad NBS 1476. El cromatograma de dispersión de luz apropiado debería parecer bimodal (pico de PM muy elevado y pico de peso molecular moderado) con alturas de pico aproximadamente equivalentes. Debe haber una separación adecuada, que se demuestra a través de una altura de la depresión entre los dos picos de menos de la mitad de la altura total del pico LS. El recuento de platos para el sistema de cromatografía (basado en eicosano tal como se indica anteriormente) debe ser mayor de 32.000 y la simetría debe ser entre 1,00 y 1,12.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención, aunque no se pretende que limiten el alcance de la invención.

Resina usada en los ejemplos (MI = I₂, grados/min):

R1: LDPE 203M (Dow) - 0,3 MI, 0,921 g/cc (LDPE tubular)

10 R2: LDPE 662i (Dow)- 0,47 MI, 0,918 g/cc (LDPE autoclave: relación $P_{M(ABS)}/P_{M(GPC)} = 3,7$; PMD = 9,1)

R3: DOWLEX NG 2085B (Dow)- 0,85 MI, 0,920 g/cc (LPE)

R4: LDPE 204M (Dow) - 0,3 MI, 0,921 g/cc (LDPE tubular)

R5: DOWLEX 2045 (Dow) - 1,0 MI, 0,920 g/cc (LPE)

R6: LDPE 132i (Dow) - 0,22 MI, 0,921 g/cc (LDPE tubular: MS = 20 cN;

15 relación $P_{M(ABS)}/P_{M(GPC)} = 2,28$;

Blanco/Negro MB son pigmentos en una base LPE de MI = 20

Ejemplo 1 -2: Demostración de la utilidad de la invención en una aplicación comercial de gran diámetro, de calibre grueso, de multi-capas de alto rendimiento para película de ensilaje agrícola.

20 Las resinas para cada capa fueron mezcladas por mezcla en seco y se compusieron durante la extrusión en el troquel.

Estructura Coex A/B/C (33/34/33); Calibre de la película = 238 μm (micras) (9,4 mil); troquel = 142,2 cm (56 pulgadas); BUR = 2,0.

A: R1 (32%) + R2 (5%) + R3 (55%) + MB blanco (8%)

B: R1 (32%) + R2 (5%) + R3 (56%) + MB blanco (7%)

25 C: R1 (35%) + R2 (5%) + R3 (52%) + MB negro (8%)

Ejemplo de la invención 1: Rendimiento máximo = 1000 kg/hr.

Ejemplo Comparativo 2: En caso de que no haya R2 (balance formado por aumento de R1) Rendimiento máximo = 960 kg/hr.

30 Ejemplos 3 - 4: Demostración de la utilidad de la invención en una aplicación comercial de gran diámetro, de calibre grueso, de multi-capas de alto rendimiento para película de ensilaje agrícola.

Las resinas para cada capa fueron mezcladas por mezcla en seco y se compusieron durante la extrusión en el troquel.

Estructura Coex A/B/C (33/34/33); diámetro del troquel = 1,2 m (3,9 pies); diámetro de burbuja = 2,77 m (9 pies), calibre 228 μm (micras) (9,0 mil).

35 A: R4 (62%) + R2 (8%) + R3 (18%) + MB blanco (12%)

B: R4 (65%) + R2 (8%) + R3 (19%) + MB blanco (8%)

C: R4 (52%) + R2 (8%) + R3 (30%) + MB negro (10%)

Ejemplo 3 de la invención: Operado a una tasa de producción de 900 kg/hr.

40 Ejemplo Comparativo 4: %R2 = 0, el equilibrio formado por aumento en % de R4; La tasa de producción de 900 kg/hr no se pudo lograr ya que la burbuja se colapsaba antes de alcanzar 900 kg/hr.

En ausencia de R2 (equilibrio formado por aumento de R4), la burbuja se colapsó a la tasa de producción deseada. Con R2, se formó una burbuja estable.

5 Ejemplos 5 - 10: Demostración de la utilidad de la invención tanto en la presencia de LPE como un tercer componente como en su ausencia en equipo de laboratorio a pequeña escala. Una expresión de inestabilidad de la burbuja es "el respirar" por medio de lo cual se pone plana (layflat) y por lo tanto cambia el calibre de la película. La eficacia de la invención se mide como una reducción en varianza del layflat comparado con ejemplos que no eran de la invención que no contenían LDPE de alta resistencia del fundido (resina R2). El experimento se realiza creando una burbuja del calibre máximo posible en el equipo maximizando la tasa de producción del extruidor, minimizando la tasa de despegue y utilizando una relación de estallido (BUR) muy baja. En estas condiciones, se requiere un flujo de aire refrigerante muy frío para conseguir una burbuja estable. En el equipo usado se requirió un flujo de 2,6 m³/min (93 pies cúbicos/min) a 7,2° C (45° F). Después de haber logrado una burbuja estable con estas condiciones, se redujo el flujo de aire a 1,64 m³/min (58 pies cúbicos/min) y se midió la variación en layflat después de cinco minutos. Se requiere un tiempo fijo ya que la variación en layflat típicamente aumenta con el tiempo hasta que la burbuja fracasa. Estos ejemplos muestran que la composición de la invención es particularmente eficaz en presencia de LPE.

Estructuras monocapa. Cuando sea necesario, las resinas se mezclan en seco y se componen durante la extrusión.

15 Extrusora 5,08 cm (2 pulgadas) de diámetro, L/D = 24:1, temperatura de fusión = 228,9° C (444° F),

Diámetro del troquel = 7,62 cm (3 pulgadas); Espacio del troquel = 1778 µm (70 ml); BUR = 1,35 Tasa de producción = 25,4 kg/hr (56 libras/hr); tasa de despegue = 5,5 m/min (18 pies/min);

Variación de layflat medida con corriente de aire frío a 1,64 m³/min (58 pies³/min), temperatura = 7,2 - 10° C (45 - 50° F).

Ejemplo	Composición de la mezcla			Variación de layflat (cm) (pulgadas)		
	%R5	%R2	%R6	Max	Min	Varianza
Comp.5	0	0	100	19,7 (7,75)	12,1 (4,75)	7,6 (3)
Inv 6	0	5	95	18,7 (7,375)	13,0 (5,125)	5,7 (2,25)
Inv 7	0	20	80	17,8 (7)	14,3 (5,625)	3,5 (1,375)
Comp 8	20	0	80	16,5 (6,5)	14,0 (5,5)	2,5 (1)
Inv 9	20	5	75	17,2 (6,785)	15,2 (6)	2,0 (0,785)
Inv 10	20	10	70	16,8(6,625)	15,6 (6,125)	1,3 (0,5)

20

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende:
 - 5 un componente mayor, en donde dicho componente mayor que comprende una resina de LDPE que tiene un índice de fusión (I_2) probado a 190° C según ISO 1133:1997 o ASTM D1238 en el intervalo de 0,01 grados/min a 100 grados/min, una relación $P_{M(ABS)}/P_{M(GPC)}$ como se determina por cromatografía de permeabilidad de gel (GPC) de 2,6 o menos, y una resistencia del fundido como se determina usando un Göttfert Rheotens de menos de $(14,0 e^{(-1,05 * \log_{10}(MI))})$ cN;
 - 10 y un componente menor, en donde dicho componente menor que comprende una resina de LDPE que tiene un índice de fusión (I_2) probado a 190° C según ISO 1133:1997 o ASTM D1238 menor de 5 grados/min, una distribución de peso molecular determinada por cromatografía de permeabilidad de gel (GPC) mayor de 7, y una relación $P_{M(ABS)}/P_{M(GPC)}$ como se determina por cromatografía de permeabilidad de gel (GPC) de al menos 2,7.
2. La composición según la reivindicación 1, en donde dicho componente menor tiene un índice de fusión (I_2) en el intervalo de 0,1 grados/min a 2,5 grados/min, y una relación $P_{M(ABS)}/P_{M(GPC)}$ mayor de 3,0.
- 15 3. La composición según la reivindicación 1, en donde dicho componente menor tiene un índice de fusión I_2 en el intervalo de 0,2 grados/min a 1,0 grados/min, y una relación $P_{M(ABS)}/P_{M(GPC)}$ mayor de 3,5.
4. La composición según la reivindicación 1, en donde dicha composición comprende de 1 a 49 por ciento en peso del componente menor, basado en el peso total de dichos componentes mayor y menor.
5. La composición según la reivindicación 4, en donde dicha composición comprende de 5 a 30 por ciento en peso del componente menor, basado en el peso total de dichos componentes mayor y menor.
- 20 6. La composición según la reivindicación 4, en donde dicha composición comprende de 10 a 25 por ciento en peso del componente menor, basado en el peso total de dichos componentes mayor y menor.
7. La composición según la reivindicación 1, en donde dicha composición comprende de al menos 1 a 100 por ciento en peso de ambos dichos componente mayor y menor, basado en el peso total de dicha composición.
- 25 8. La composición según la reivindicación 1, en donde la resistencia del fundido de dicha composición es mayor de (1,1) $(14,0 e^{(-1,05 * \log_{10}(MI))})$ cN.
9. La composición según la reivindicación 1, en donde la resistencia del fundido de dicha composición es mayor de (1,2) $(14,0 e^{(-1,05 * \log_{10}(MI))})$ cN.
- 30 10. La composición según la reivindicación 1, en donde dicha composición comprende además un polietileno lineal.
11. La composición según la reivindicación 1, en donde dicha composición tiene un índice de fusión (I_2) en el intervalo de aproximadamente 0,01 grados/min a 100 grados/min, una resistencia del fundido mayor de $(14,0 e^{(-1,05 * \log_{10}(MI))})$ cN, y una relación $P_{M(ABS)}/P_{M(GPC)}$ mayor de $1,2 + (7 * P_M / 10^6)$.
- 35 12. La composición según la reivindicación 11, en donde el índice de fusión (I_2) de dicha composición está en el intervalo de 0,1 grados/min a 10 grados/min.
13. La composición según la reivindicación 11, en donde la resistencia del fundido de dicha composición es mayor de (1,1) $(14,0 e^{(-1,05 * \log_{10}(MI))})$ cN.
14. La composición según la reivindicación 11, en donde la resistencia del fundido de dicha composición es mayor de (1,2) $(14,0 e^{(-1,05 * \log_{10}(MI))})$ cN.
- 40 15. Un procedimiento de polimerización con iniciación de radicales libres para la preparación de la composición como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende las etapas de:
 - proporcionar etileno;
 - hacer reaccionar dicho etileno en un sistema de reactor que incluye al menos un reactor tubular y al menos un reactor de autoclave a un intervalo de presión alta de medida de 126 MPa a medida de 385 MPa (18,000 psig a 55,000 psig), a una temperatura del reactor de 190° C a 400° C;
 - 45 en donde la alimentación de etileno en los reactores se divide en múltiples corrientes de alimentación de etileno, y al menos una de dichas corrientes de alimentación de etileno en dicho reactor tubular consiste esencialmente en etileno sin reaccionar.

16. El procedimiento de polimerización con iniciación de radicales libres según la reivindicación 15, en donde dicho proceso comprende además las etapas de:
- proporcionar al menos uno o más comonómeros; y
- 5 hacer reaccionar dicho etileno y dicho comonómero(s) en dicho sistema reactor a un intervalo de presión alta de aproximadamente medida de 126 MPa a medida de 385 MPa (18,000 psig a 55,000 psig), a una temperatura de reacción de 190° C a 400° C
17. El procedimiento de polimerización con iniciación de radicales libres según cualquiera de las reivindicaciones 15 - 16, en donde dicha temperatura del reactor está en el intervalo de 200° C a 350° C.
- 10 18. El procedimiento de polimerización con iniciación de radicales libres según cualquiera de las reivindicaciones 15 - 16, en donde dicha temperatura del reactor está en el intervalo de 210° C a 320° C.
19. El procedimiento de polimerización con iniciación de radicales libres según cualquiera de las reivindicaciones 15 - 16, en donde dicha temperatura del reactor está en el intervalo de 220° C a 300° C.
- 15 20. El procedimiento de polimerización con iniciación de radicales libres según cualquiera de las reivindicaciones 17 - 19, en donde los reactores de autoclave y tubular operan en serie en ese orden secuencial, la corriente dividida de alimentación de etileno máxima al reactor tubular se define por $y=1-(0,35)^x$, en donde y representa el máximo de alimentación fraccionada para el reactor tubular, y x representa el número total de flujos de alimentación de etileno al reactor tubular.
21. El procedimiento de polimerización con iniciación de radicales libres según la reivindicación 20, en donde dicha corriente de alimentación de etileno está a una temperatura más baja que la temperatura del reactor.
- 20 22. El procedimiento de polimerización con iniciación de radicales libres según cualquiera de las reivindicaciones 15 - 21, en donde la temperatura media del reactor de autoclave sigue mínimamente la función $Y = ((0,006) (P)) + 85$, donde Y es la temperatura media del autoclave en grados Celsius y P es la presión del reactor de autoclave en medida MPa (psig).
23. El procedimiento de polimerización con iniciación de radicales libres según la reivindicación 22, en donde la temperatura del reactor tubular después de cada inyección de iniciador de radicales libres tiene una temperatura máxima de al menos 250° C.
- 25 24. El procedimiento de polimerización con iniciación de radicales libres según la reivindicación 23, en donde $F \geq (0,021*Y^2)-(9,48*Y)+(1318)$, donde $F=(X*Z)+((1-X)*Y)$, donde X representa la fracción de la cantidad total de polímero convertido en el tubo, y Z representa la temperatura máxima del reactor conseguida en el reactor tubular en grados Celsius.
- 30 25. Un artículo que comprende:
- una composición de polímero que comprende;
- un componente mayor, en donde dicho primer componente es una resina de LDPE que tiene un índice de fusión (I_2) probado a 190° C según ISO 1133:1997 o ASTM D1238 en el intervalo de 0,01 grados/min a 100
- 35 grados/min, una relación $P_{M(abs)}/P_{M(GPC)}$ como se determina por cromatografía de permeabilidad de gel (GPC) de 2,6 o menos, y una resistencia del fundido como se determina usando un Göttfert Rheotens de menos de $(14,0 e^{(-1,05 * \log_{10}(MI))})$ cN; y
- un componente menor, en donde dicho segundo componente es una resina de LDPE que tiene un índice de fusión (I_2) probado a 190°C según ISO 1133:1997 o ASTM D1238 menor de 5 grados/min, una distribución de peso molecular determinada por cromatografía de permeabilidad de gel GPC mayor de 7, y una relación $P_{M(abs)}/P_{M(GPC)}$ como se determina por cromatografía de permeabilidad de gel (GPC) de al menos 2,7.
- 40 26. Un artículo según la reivindicación 25, en donde la composición de polímero tiene un índice de fusión (I_2) en el intervalo de 0,01 grados/min a 100 grados/min, una resistencia del fundido mayor de $(14,0 e^{(-1,05 * \log_{10}(MI))})$ cN, una relación $P_{M(abs)}/P_{M(GPC)}$ mayor de $1,2+(7*P_M/106)$; y una PMD menor de $3,0+(4*P_M/10^5)$.

45