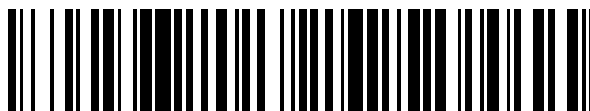


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 575 004**

51 Int. Cl.:

C08F 10/02 (2006.01)

C08F 110/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.10.2009** **E 09736347 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.04.2016** **EP 2331590**

54 Título: **Resinas de polietileno de baja densidad de alta presión con propiedades ópticas mejoradas producidas por el uso de agentes de transferencia de cadena altamente activos**

30 Prioridad:

07.10.2008 US 103374 P

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

23.06.2016

73 Titular/es:

DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48647, US

72 Inventor/es:

KARJALA, TERESA;
EDDY, CHRISTOPHER;
DEMIRORS, MEHMET;
YAU, WALLACE;
MUNJAL, SARAT;
HINRICHS, STEFAN;
WANG, JIAN;
BERBEE, OTTO;
ZSCHOCH, WERNER;
HOSMAN, CORNELIS y
HAZLITT, LONNIE

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 575 004 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

Resinas de polietileno de baja densidad de alta presión con propiedades ópticas mejoradas producidas por el uso de agentes de transferencia de cadena altamente activos

Campo de la invención

- 5 Esta invención se refiere a composiciones y procedimientos para formar polímeros a base de etileno de baja densidad tales como resinas de polietileno de baja densidad, de alta presión (LDPE, por sus siglas en inglés).

Antecedentes de la invención

- 10 Se ha producido LDPE en reactores autoclave, reactores tubulares y combinaciones de los mismos. Cada tipo de reactor presenta sus ventajas y desventajas, pero la economía y el diseño del producto conducen a la necesidad de mejoras. La operación de y el tipo o los tipos de reactor o reactores empleados pueden afectar drásticamente a las propiedades físicas del LDPE resultante. Se desean dichas mejoras para aplicaciones tales como película soplada y fundida, donde se desean especialmente buenas propiedades ópticas.

- 15 Los polímeros a base de etileno de baja densidad, de alta presión, presentan una densidad en el intervalo de 0,91 a 0,94 g/cm³. Los polímeros a base de etileno de baja densidad presentan típicamente estructuras de ramificación aleatoria que contienen tanto sustituyentes alquílicos (ramas de cadena corta) como ramas de cadena larga. La mayoría de los polímeros LDPE son homopolímeros, aunque algunos son copolímeros e interpolímeros, usando típicamente otros comonómeros de α -olefina.

- 20 Los agentes de transferencia de cadena (CTA, por sus siglas en inglés) o "telógenos", se usan con frecuencia para controlar el índice de fusión en un procedimiento de polimerización por radicales libres. "La transferencia de cadena" implica la terminación de cadenas poliméricas crecientes, limitando así el peso molecular último del material polimérico. Los agentes de transferencia de cadena son típicamente donadores de átomos de hidrógeno que reaccionan con una cadena polimérica creciente y detienen la reacción de polimerización de la cadena. Los CTA conocidos incluyen muchos tipos de compuestos donadores de átomos de hidrógeno, tales como hidrocarburos, aldehídos, cetonas y alcoholes, saturados o insaturados. Por manipulación de la concentración y el tipo de agente de transferencia de cadena usado en un procedimiento, se puede afectar a la longitud y distribución de peso molecular promedio de las cadenas poliméricas. Esto a su vez afecta al índice de fusión (I_2 o IF), que se relaciona con el peso molecular.

- 30 Muchos agentes de transferencia de cadena son conocidos en la técnica para uso en la producción de polietileno de baja densidad, de alta presión. Las referencias que describen el uso de agentes de transferencia de cadena en polimerización por radicales libres de etileno y polímeros a base de etileno incluyen Ehrlich, P. y Mortimer, G. A., "Fundamentals of the Free-Radical Polymerization of Ethylene", Advanced Polymers, Vol. 7, 386-448 (1.970); Mortimer, George A., "Chain Transfer in Ethylene Polymerization - IV. Additional Study at 1360 Atm and 130 °C", Journal of Polymer Science, Parte A-1, Vol. 8, 1.513-23 (1.970); Mortimer, George A., "Chain Transfer in Ethylene Polymerization - VI. The Effect of Pressure", Journal of Polymer Science, Parte A-1, Vol. 8, 1.543-48 (1.970); Mortimer, George A., "Chain Transfer in Ethylene Polymerization - VII. Very Reactive and Depletable Transfer Agents", Journal of Polymer Science, Parte A-1, Vol. 10, 163-168 (1.972); Patente británica N° 997.408 (Cave); Patente de EE.UU. N° 3.377.330 (Mortimer); Publicación de Patente de EE.UU. N° 2004/0054097 (Maehling, et al.) y Patentes de EE.UU. N° 6.596.241; 6.673.878 y 6.899.852 (Donck). Patente Británica GB 997408 describe el uso de mercaptanos como n- y terc-dodecilmercaptano como CTA en procedimientos de polimerización de etileno.

- 40 Después de la donación de átomos de hidrógeno, se sabe que un agente de transferencia de cadena puede formar un radical que puede iniciar una nueva cadena polimérica. El resultado es que el CTA original se incorpora en una cadena polimérica nueva o existente, introduciendo de ese modo una nueva funcionalidad en la cadena polimérica asociada al CTA original. El CTA puede introducir nueva funcionalidad en la cadena polimérica que no sea normalmente el resultado de la polimerización del monómero/comonómero.

- 45 Los polímeros a base de etileno de baja densidad producidos en presencia de los CTA se modifican en una serie de propiedades físicas, tales como la procesabilidad; propiedades ópticas de la película tales como turbidez, brillo y claridad; densidad; rigidez; límite de elasticidad; estirado de la película y resistencia al rajado. Por ejemplo, una α -olefina que actúa como un CTA también podría introducir una rama de cadena corta en una cadena polimérica en la incorporación.

50 Compendio de la invención

- Se describe un polímero a base de etileno con viscosidad de cizallamiento cero, η_0 , en Pascal-segundos a 190°C cuando se determina usando un método de Viscosidad de Cizallamiento Cero, descrito infra, un valor de peso molecular promedio ponderal absoluto, $M_{p, Abs}$, en gramos por mol y un valor de peso molecular promedio ponderal convencional, $M_{p, GPC}$. Estas propiedades para alguno del polímero a base de etileno descrito presentan la relación numérica siguiente: $(3,6607 * \log M_{p, Abs}) - 16,47 < \log \eta_0 * (M_{p, GPC} / M_{p, Abs}) < (3,6607 * \log M_{p, Abs}) - 14,62$ y el polímero a base de etileno comprende además azufre.

Breve descripción de los dibujos

El Sumario así como la Descripción Detallada se entenderán mejor cuando se lean junto con los dibujos adjuntos. Se debería entender, sin embargo, que el alcance de las invenciones reivindicadas no está limitado a las disposiciones precisas y las instrumentalizaciones mostradas. Los componentes en los dibujos no están necesariamente a escala. En los dibujos, como referencia las cifras designan partes correspondientes por todas las diversas vistas.

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

La Figura 2 es una curva de cromatografía de dispersión de la luz de concentración normalizada (LS) para un intervalo de log de peso molecular de GPC calibrado convencionalmente y partes del análisis de caracterización GPC-LS para el Ejemplo 1;

La Figura 3 es una curva de cromatografía de dispersión de la luz de concentración normalizada (LS) para un intervalo de log de peso molecular de GPC calibrado convencionalmente y partes del análisis de Caracterización GPC-LS para el Ejemplo Comparativo 4;

La Figura 4 es un diagrama del sistema 200 de reacción del procedimiento que se usa para la fabricación de los Ejemplos 1 y 2 así como los Ejemplos Comparativos 1-3;

La Figura 5 es una representación gráfica de Z_g o $\text{Log } \eta_0^*(M_{p, \text{GPC}}/M_{p, \text{Abs}})$, frente al logaritmo de peso molecular absoluto, $M_{p, \text{Abs}}$, para los Ejemplos 1 y 2, Ejemplos Comparativos 1-46 y Estándar Lineal 1;

La Figura 6 es una representación gráfica de la relación turbidez superficial/interna frente a índice de fusión (I_2) para los Ejemplos 1 y 2 así como para los Ejemplos Comparativos 1-4 y 47-82;

La Figura 7 es un cuadro de índice de fusión (I_2) frente a número de paso de extrusión frente a para el Ejemplo 1 y Ejemplo Comparativo 3 en condiciones atmosféricas;

La Figura 8 es una representación gráfica de viscosidad frente a frecuencia cuando se determina por Espectroscopía Mecánica Dinámica para los Ejemplos 1 y 2 y Ejemplos Comparativos 1-4;

La Figura 9 es una representación gráfica de $\tan \delta$ frente a frecuencia cuando se determina por Espectroscopía Mecánica Dinámica para los Ejemplos 1 y 2 y Ejemplos Comparativos 1-4;

La Figura 10 es una representación gráfica de ángulo de fase frente a G^* cuando se determina por Espectroscopía Mecánica Dinámica para los Ejemplos 1 y 2 y Ejemplos Comparativos 1-4.

Descripción de realizaciones de la invención.

Las composiciones inventivas son polímeros a base de etileno de baja densidad que tienen una distribución de peso molecular estrecha, que se pueden usar para películas sopladas y fundidas usadas solas o en mezclas con otros polímeros, creados en una polimerización por radicales libres de etileno y opcionalmente un comonómero, en presencia de al menos un agente de transferencia de cadena (CTA). Al menos uno de los agentes de transferencia de cadena es un CTA de alta actividad, tal como *terc*-dodecilmercaptano (TDM).

En procedimientos de producción de LDPE por radicales libres de alta presión, típicos, los agentes de transferencia de cadena "de baja actividad" se usan típicamente para controlar reacciones en el procedimiento. Un CTA de baja actividad presenta una constante de transferencia de cadena (C_s) que es menor que 1. Por ejemplo, en ciertas condiciones el propionaldehído presenta una $C_s \sim 0,33$ como se indica en Mortimer, George A., "Chain Transfer in Ethylene Polymerization - VII. Very Reactive and Depletable Transfer Agents", Journal of Polymer Science, Parte A-1, Vol. 10, 163-168 (1.972). La constante de transferencia de cadena, C_s , para un agente de transferencia de cadena se define como la relación de la constante de velocidad de la reacción para el agente de transferencia de cadena relativo a la constante de velocidad de la reacción para propagación del monómero.

Un agente de transferencia de cadena "de alta actividad" (C_s mayor que o igual a 1) es un agente de transferencia de cadena que presenta un grado suficientemente alto de actividad durante la polimerización por radicales libres que la cadena monomérica creciente aceptará más probablemente la donación de átomos de hidrógeno dada la oportunidad más bien que propagarse con otra molécula de monómero. En aquellos casos en los que la C_s es mayor que uno, el CTA de actividad alta en el fluido del procedimiento es consumida de una manera en la que la concentración relativa del agente de transferencia de cadena disminuye con respecto a la concentración de monómero a medida que la reacción transcurre en el tiempo. Si la reacción continúa y no se proporciona agente de transferencia de cadena adicional, el CTA de actividad alta llegará a agotarse. Es factible que un sistema de reacción puede no presentar suficiente agente de transferencia de cadena, si hay, para controlar el peso molecular.

Usando un agente de transferencia de cadena de alta actividad en el comienzo del procedimiento con un intervalo de C_s de mayor que 1 y puede ser hasta 5.000, preferiblemente hasta 500, la formación de las cadenas poliméricas de alto peso molecular se suprime al comienzo del procedimiento. Esto da como resultado polímeros con una

distribución de peso molecular más estrecha. La supresión evita la formación de cadenas poliméricas de peso molecular alto, altamente ramificadas, que se forman en las etapas posteriores del procedimiento.

Hay otros beneficios de usar un CTA de alta actividad para suprimir la formación de cadenas poliméricas de peso molecular alto en la parte temprana del procedimiento. La supresión mejora la conversión del procedimiento en un solo paso total mejorando la realización del sistema del procedimiento.

Sin embargo, usar eficazmente un agente de transferencia de cadena de alta Cs por sí mismo en un procedimiento de polimerización por radicales libres es un reto. Un medio para hacer esto sería añadir los CTA de alta Cs más adelante en el procedimiento. Otro medio sería incorporar al comienzo del procedimiento una combinación de al menos un CTA de alta Cs y al menos un CTA de baja Cs. En dicho procedimiento en el que la reacción transcurre desde el comienzo al final, el CTA de alta actividad se consume preferentemente durante el periodo en el que el monómero está en concentración relativamente alta, especialmente en sistemas de reactores tubulares con más de una zona de reacción (es decir, puntos de inyección de iniciador. Más adelante en el procedimiento, cuando tanto el monómero como el CTA de alta Cs se han agotado relativamente, el CTA de baja Cs, que no ha reaccionado significativamente con las cadenas poliméricas que se forman debido a sus velocidades de reacción y concentraciones relativas cuando se compara con el monómero, presenta una influencia mayor sobre el procedimiento soportando transferencia de cadena para controlar el peso molecular.

Adicionalmente, los polímeros producidos en presencia de agentes de transferencia de cadena, especialmente agentes de transferencia de cadena de Cs alta, pueden presentar propiedades físicas y químicas interesantes debido a la incorporación de los agentes de transferencia de cadena. Las propiedades que se pueden modificar incluyen su procesabilidad (por ejemplo, viscosidad de cizallamiento), propiedades ópticas tales como turbidez y claridad, densidad, rigidez, límite de elasticidad, estirado de la película y resistencia al desgarro.

Se describe que un polímero a base de etileno de baja densidad presenta una densidad de 0,90 a 0,94 g/cm³, una distribución de peso molecular, M_p/M_n , de 2 a 30 y un índice de fusión, I_2 , de 0,1 a 50 gramos por 10 minutos. La cantidad azufre en el polímero a base de etileno se basa en el peso total del polímero a base de etileno y se determina usando el método de Concentración de Azufre Total.

El polímero a base de etileno de baja densidad puede ser un homopolímero de etileno o puede ser un interpolímero a base de etileno constituido por etileno y al menos un comonómero. Los comonómeros útiles para incorporación en un interpolímero a base de etileno, especialmente un interpolímero de etileno/ α -olefina incluyen, pero no se limitan a, propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno, dienos no conjugados, polienos, butadienos, isoprenos, pentadienos, hexadienos (por ejemplo, 1,4-hexadieno), octadienos, estireno, estireno sustituido con halo, estireno sustituido con alquilo, tetrafluoroetilenos, vinilbenzociclobuteno, nafténicos, cicloalquenos (por ejemplo, ciclopenteno, ciclohexeno, cicloocteno) y mezclas de los mismos. El etileno se copolimeriza con frecuencia con al menos una α -olefina C_3 - C_{20} , tal como propeno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

El polímero a base de etileno de baja densidad puede comprender además azufre, donde el azufre puede ser al menos concentración de azufre total de 5 ppm basado en el peso total del polímero a base de etileno. El azufre que se incorpora en el polímero a base de etileno procede del uso de un agente de transferencia de cadena de alta Cs con azufre como parte de su estructura molecular. Algunos mercaptanos, tales como *terc*-dodecilmercaptano, son agentes de transferencia de cadena de alta Cs y preferentemente se incorporan en las cadenas poliméricas a base de etileno durante la polimerización por radicales libres para efectuar transferencia de cadena. Se cree que la incorporación de azufre a los polímeros a base de etileno conducirá a propiedades mejoradas tales como resistencia oxidativa.

Adicionalmente, también están presentes compuestos "sin azufre" o compuestos que contienen azufre incluidos como un subproducto y otros compuestos incorporados de manera homogénea con el polímero a base de etileno.

El polímero a base de etileno de baja densidad puede presentar una relación numérica entre turbidez interna, turbidez superficial e índice de fusión I_2 del polímero que sea diferente de otros polímeros a base de etileno de baja densidad. Se describe además un polímero a base de etileno con una relación de turbidez superficial/interna frente a relación de índice de fusión (I_2) para un intervalo de I_2 de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1,5 gramos por 10 minutos. Se describe además un polímero a base de etileno con una relación de turbidez superficial/interna frente a relación de índice de fusión que está constituido además por azufre. Se describe además un polímero a base de etileno con una relación de turbidez superficial/interna frente a una relación de índice de fusión que presenta ramificación de cadena larga cuando se caracteriza por un valor de gpcBR mayor que 0,05 cuando se determina por un Índice de Ramificación gpcBR por el método GPC-3D.

Se describe un polímero a base de etileno de baja densidad que comprende además azufre que presenta una relación numérica entre peso molecular convencionalmente calibrado, M_p , $M_{p, GPC}$ y un peso molecular absoluto, M_p , $M_{p, Abs}$, ambos en gramos por mol cuando se determina por el método de Cromatografía de Permeación en Gel de Triple Detector, descrito *infra*, y una viscosidad de cizallamiento cero, η_0 , en Pascal-segundos a 190°C, cuando se determina por el método de Viscosidad de Cizallamiento Cero, descrito *infra*. Se describe además un polímero a base de etileno con un peso molecular convencionalmente calibrado, un peso molecular absoluto y una relación de

viscosidad de cizallamiento cero que presenta ramificación de cadena larga cuando se caracteriza por un valor de gpcBR mayor que 0,05 cuando se determina por un Índice de Ramificación gpcBR por el método GPC-3D.

- Se describe un polímero a base de etileno de baja densidad que presenta una relación entre el valor de respuesta de dispersión de luz normalizada de concentración (LS) y el valor logarítmico de peso molecular convencionalmente calibrado, M_p , GPC, que es diferente del de otros polímeros a base de etileno de baja densidad. La diferencia se captura en una relación denominada un valor de Caracterización GPC-LS (Y). El valor de Caracterización GPC-LS (Y) se determina por el método de Caracterización GPC-LS, descrito *infra*. Se describe un polímero a base de etileno que tiene un valor de Caracterización GPC-LS (Y) de mayor que 2,1 y presenta ramificación de cadena larga. La ramificación de cadena larga se caracteriza por un valor gpcBR mayor que 0,05 cuando se determina por una Determinación de Índice de Ramificación de gpcBR por el método GPC-3D. También se describe un polímero a base de etileno que tiene un valor de Caracterización GPC-LS (Y) de mayor que 2,3, preferiblemente mayor que 2,4. También se describe un polímero a base de etileno con los valores de Caracterización GPC-LS (Y) determinados en un intervalo de 2,1 a 10. También se describe un polímero a base de etileno con los valores de Caracterización GPC-LS (Y) determinados que está constituido además por azufre.
- Los procedimientos descritos son procedimientos de reactor por radicales libres de alta presión para la polimerización de etileno y, opcionalmente, al menos un comonomero, para producir un aducto de polímero a base de etileno de baja densidad y calor de subproducto. Los procedimientos descritos usan al menos un agente o agentes de transferencia de cadena de Cs alta (y en algunos casos una mezcla de al menos una Cs alta y al menos una Cs baja) para ayudar en la formación de un polímero a base de etileno de baja densidad de distribución de peso molecular más estrecha que realizado tradicionalmente.
- Un procedimiento implica una reacción de polimerización a base de etileno de baja densidad iniciada por radicales libres en un procedimiento de reactor tubular. Además de alimentar el etileno al reactor y, opcionalmente, al menos un comonomero, se alimentan otros componentes al reactor para iniciar y soportar la reacción por radicales libres a medida que se forma el aducto de polímero a base de etileno, tal como iniciadores de reacción, catalizadores y agentes de transferencia de cadena. El procedimiento es una reacción de polimerización tubular donde un fluido del procedimiento parcialmente constituido por etileno se polimeriza mediante radicales libres creando una reacción altamente exotérmica. La reacción tiene lugar bajo alta presión de operación (100 MPa a 400 MPa (1.000 bar a 4.000 bar)) en flujo de fluido del procedimiento turbulento (por lo tanto polímeros a base de etileno de baja densidad también referidos como polímeros de "alta presión") a temperaturas máximas en el reactor de 160°C a 360°C, al tiempo que la temperatura de iniciación inicial para la reacción está entre 120°C y 200°C. En ciertos puntos a lo largo del tubo, una porción del calor producido durante la polimerización por radicales libres puede ser retirada a través de la pared del tubo. Los valores de conversión de un solo paso típicos para un reactor tubular oscilan de 20 a 40 por ciento. Los sistemas de reactores tubulares típicamente incluyen también al menos un bucle de reciclado de monómero para mejorar la eficacia de conversión.
- Un sistema de reacción de polimerización tubular máxima se muestra en la Figura 1. Un sistema 100 de reactor de tubos presenta un tubo 2 con una longitud típicamente de aproximadamente 250 a aproximadamente 2.000 metros. La longitud y el diámetro del tubo afecta al tiempo de permanencia y la velocidad del fluido del procedimiento así como la capacidad de adición/eliminación de calor del tubo 2. Las longitudes del reactor adecuadas, pero no limitantes, pueden estar entre 100 y 3.000 metros y algunos entre 500 y 2.000 metros. El tubo 2 también presenta un diámetro interno de trabajo de 30 a 100 mm basado en la producción del sistema deseada, el intervalo de presión operacional y el grado de flujo turbulento para mezcla y reacción. El diámetro interno de trabajo puede ampliarse y estrecharse en puntos a lo largo del tubo 2 para adaptarse a diferentes porciones del procedimiento, tales como mezcla turbulenta, inyección de iniciadores de reacción y alimentaciones y estrangulamiento del fluido del procedimiento (es decir, aceleración de la velocidad del fluido del procedimiento a expensas de pérdida de presión).
- Para estos procedimientos, la velocidad promedio del fluido del procedimiento es al menos 10 metros por segundo e incluso tan alta como 25 metros por segundo. La velocidad del fluido del procedimiento es importante por una serie de razones, incluyendo la producción del procedimiento total, conversión de etileno, capacidad de eliminación de calor y, para los procedimientos con una serie de zonas de reacción, gestión de las temperaturas de iniciación de la reacción local y cantidades de inyección de agentes de transferencia de cadena e iniciadores del procedimiento.
- Haciendo referencia a la Figura 1 y sistema 100 de reactor de tubos, un compresor 4 primario, que puede ser un compresor multietapa o dos o más compresores que funcionan en paralelo, se conecta en su lado de toma a una fuente de alimentación fresca de monómero/comonomero denominada conducto 6 de alimentación fresca y un conducto 8 de reciclado del sistema de baja presión.
- Haciendo referencia aún a la Figura 1, un segundo compresor, en algunos casos denominado un hipercompresor 5, que puede ser un compresor multietapa, se conecta a su toma en la descarga del compresor 4 primario así como la segunda de las dos corrientes de reciclado denominada conducto 26 de reciclado del sistema de alta presión.

Después de presurización por el hipercompresor 5, se alimenta el fluido del procedimiento al tubo 2 a través del conducto 12 como una corriente de alimentación del procedimiento aguas arriba. En algunos procedimientos descritos, el fluido del procedimiento se divide y se alimenta al tubo 2 en diferentes localizaciones de alimentación.

En tales procedimientos, parte del fluido del procedimiento se alimenta a un tubo 2 a través de un conducto 12 como una corriente de alimentación del procedimiento aguas arriba a la primera zona de reacción y las otras partes (dependiendo del número de divisiones realizadas en el fluido del procedimiento) se alimentaría al tubo 2 como corrientes de alimentación del procedimiento aguas abajo a las otras zonas de reacción a través de diversos conductos 14.

Como se describe, un procedimiento que usa diversas zonas de reacción con alimentaciones frescas, incluyendo una primera zona de reacción y al menos otra zona de reacción, mejora la conversión total de etileno por eliminación de calor en el sistema por la introducción de corriente de alimentación (es decir, iniciador, monómero) aguas abajo de la primera zona de reacción que están más frías que el fluido del procedimiento en el tubo 2. Los sistemas de reactores tubulares con múltiples zonas de reacción y alimentación permiten que el reactor de tubos opere a una temperatura del reactor máxima promedio inferior total. Esto asume que la conversión entre el reactor múltiple o las zonas de alimentación y reactores análogos de reacción no múltiple o tubulares de zona de alimentación se mantiene igual. Véase Goto, et al., J. Appl. Polymer Science, Appl. Polymer Symp., Vol. 36, 21 (1.981). Una razón para esto es que la alimentación del procedimiento aguas abajo que pasa por los conductos 14 se puede enfriar antes de inyección al sistema de reacción o está inherentemente más frío, reduciéndose de ese modo la temperatura del fluido del procedimiento de reacción total antes de la (re)iniciación de la polimerización. Como se menciona previamente, el enfriamiento del procedimiento permitiría que se añadiera iniciador adicional, mejorándose de ese modo la conversión de un solo paso de monómero/comonómeros. En tales procedimientos descritos, la temperatura de la corriente o corrientes de alimentación del procedimiento aguas abajo están preferiblemente por debajo de 120°C, más preferiblemente por debajo de 50°C y lo más preferiblemente por debajo de 30°C. Las temperaturas del reactor promedio inferiores son importantes debido a que se reduce el nivel total de ramificación de cadena larga, que produce productos de DPM más estrecha. Adicionalmente, el uso de múltiples localizaciones de alimentación a lo largo del tubo también es preferible para producir resinas de DPM estrecha para uso en aplicaciones tales como resinas para película donde son importantes las propiedades ópticas. Las localizaciones múltiples de alimentación también pueden dar como resultado un estrechamiento de la distribución de pesos moleculares relativo a sistemas análogos que no presentan zonas de reacción múltiples.

En los procedimientos descritos en los que hay más de una zona de reacción, uno o más conductos 7 de iniciador de radicales libres o de catalizador transportan iniciador o catalizador al tubo 2 cerca de o al comienzo de cada zona de reacción.

El tipo de iniciador de radicales libres que se tiene que usar no es crítico. Los ejemplos de iniciadores de radicales libres incluyen iniciadores a base de oxígeno tales como peróxidos orgánicos (PO). Los iniciadores preferidos son: peroxipivalato de terc-butilo, peróxido de di-t-butilo, peroxiacetato de t-butilo y peroxi- 2-etilhexanoato de terc-butilo y mezclas de los mismos. Estos iniciadores de peroxi orgánicos se usan en cantidades convencionales de entre 0,0001 y 0,01 por ciento en peso basado en el peso de alimentación de alta presión.

La reacción de polimerización por radicales libres que da como resultado el aducto de polímero a base de etileno descrito tiene lugar en cada zona de reacción en la que está presente iniciador o catalizador. La reacción es una reacción exotérmica que genera una gran cantidad de calor. Sin enfriamiento, la temperatura adiabática aumenta en el fluido del procedimiento y el aducto de polímero a base de etileno (que absorbe y retiene calor) daría como resultado reacciones desfavorables. Dichas reacciones pueden incluir descomposición de etileno (en el caso de que se descomponga etileno y polietileno en una reacción sin combustión en productos de base) o excesiva ramificación de cadena larga, que conduciría a un ensanchamiento de la distribución de peso molecular.

En procedimientos típicos, se forman cadenas de polímero de alto peso molecular y se depositan en los interiores de las paredes del tubo del reactor, aislando el procedimiento e impidiendo la eliminación de calor. En los procedimientos descritos, que incluyen el uso de un agente de transferencia de cadena de alta Cs y una velocidad del fluido del procedimiento por encima de 10 metros por segundo, se reduce la extensión a la que esta capa aislante se forma. Esto mejora el procedimiento de eliminación de calor frente a un procedimiento comparable que no use un agente de transferencia de cadena de alta Cs. También, en algunas realizaciones, el fluido del procedimiento en el tubo 2 se enfría periódicamente directamente por la adición de corriente o corrientes de alimentación del procedimiento aguas abajo desde el conducto 14. Debido a que mejora la eliminación de calor frente a un procedimiento comparable que no use un agente de transferencia de cadena de alta Cs o corrientes de alimentación del procedimiento aguas abajo enfriadas, el fluido del procedimiento del tubo 2 entra en al menos otra zona de reacción a una temperatura de reiniciación inferior; por lo tanto, conduciendo a conversión del procedimiento de un solo paso mejorada. Esto permite la adición de una cantidad mayor de catalizador o iniciador para alcanzar una temperatura del fluido del procedimiento máxima similar durante cada reiniciación de la reacción, si es necesario.

Cuando se suministra un agente de transferencia de cadena de alta Cs al procedimiento, se puede observar el impacto sobre la capacidad para eliminar calor del reactor tubular durante operaciones de estado estacionario cuando se compara con cuando no se usa un CTA de alta Cs. En algunos procedimientos descritos, cuando se compara con procedimientos similares y análogos en los que las condiciones son de otro modo equivalentes y están en estado estacionario pero no se usa un CTA de alta Cs:

(a) se elimina al menos 1% y preferiblemente al menos 3% más calor de al menos una zona de reacción y/o

(b) la diferencia de temperatura promedio entre las temperaturas de la entrada y la salida (la temperatura "delta") de un medio de eliminación de calor usado en un intercambiador de calor que retira calor de un sistema de reacción es estadísticamente significativamente mayor (es decir, mayor que 3 veces la desviación estándar de la temperatura delta durante un periodo de tiempo fijado) que la de un medio de eliminación de calor análogo usado en un intercambiador de calor análogo en un procedimiento análogo y/o

(c) la diferencia en la temperatura de salida del medio de eliminación de calor usado en un intercambiador de calor que retira calor de un sistema de reacción es al menos 1°C mayor durante un periodo de tiempo fijado que la de un medio de eliminación de calor análogo usado en un intercambiador de calor análogo en un procedimiento análogo.

10 En los procedimientos descritos, se añade al menos un agente de transferencia de cadena al fluido del procedimiento que presenta una Cs mayor que uno. En algunos procedimientos descritos, se añaden al menos dos agentes de transferencia de cadena - uno con una Cs mayor que uno y otro con una Cs menor que uno - al fluido del procedimiento. Se puede usar más de un agente de transferencia de cadena para aprovechar las propiedades relativas durante polimerización por radicales libres en el interior del tubo 2.

15 En procedimientos descritos, se añaden agentes de transferencia de cadena de manera que se mezclen tan homogéneamente como sea posible con el fluido del procedimiento antes de la introducción en el tubo 2. Dependiendo del diseño físico del sistema 100 de reactor de tubo y las características químicas del fluido del procedimiento y los CTA, dicho mezclado se puede conseguir por inyección de los CTA a la entrada del compresor 21 de refuerzo para el conducto 8 de reciclado del sistema de baja presión, en la entrada del compresor 4 primario, en la entrada del hipercompresor 5, a la salida del hipercompresor 5, a la entrada del tubo 2 o junto con la primera inyección de peróxido.

Aunque no se muestra en la Figura 1, es posible la alimentación selectiva de los CTA al reactor 2 de tubos. En tales casos, se pueden alimentar los CTA al tubo 2 de manera selectiva siendo inyectados en los conductos 12 ó 14 en vez de usar la fuente 23 de CTA como se muestra en la Figura 1. En casos específicos, los CTA se pueden inyectar desde la fuente 23 de CTA sólo en la corriente de alimentación del procedimiento aguas arriba vía el conducto 12. Esta flexibilidad en el procedimiento descrito teniendo en cuenta la inyección de los CTA a partir de la fuente 23 de CTA permite la inyección selectiva de los CTA sólo en la primera zona de reacción o sólo en una zona de reacción diferente o en algunas o todas las zonas de reacción. También permite que se inyecte la inyección de diferentes CTA, incluyendo los CTA con diferentes características de Cs, a partir de la fuente 23 de CTA en diferentes zonas (por ej., un CTA de alta Cs inyectado en la primera zona de reacción y un CTA de baja Cs inyectado en al menos otra zona de reacción) para optimizar la realización del sistema de reacción y las propiedades del aducto de polímero a base de etileno.

En algunos procedimientos descritos en los que se usa más de un CTA, uno de los agentes de transferencia de cadena presenta una Cs menor que uno y otro agente de transferencia de cadena presenta una Cs mayor que uno. En dichos procedimientos, se pueden alimentar los agentes de transferencia de cadena al sistema a diferentes tasas o cantidades de alimentación de manera que se personalice su eficacia en diferentes partes del procedimiento o para optimizar las propiedades del polímero a base de etileno. En algunos otros procedimientos descritos, la tasa de alimentación del CTA de baja actividad se puede regular por la cantidad del CTA de actividad baja reciclado detectada en cualquiera o las dos corrientes 26 y 8 de reciclado. Las cantidades de alimentación, la relación de agentes de transferencia de cadena entre sí y la cantidad relativa de agente de transferencia de cadena a la cantidad de etileno en el conducto 6 de alimentación fresca variarán dependiendo de diversos factores, incluyendo pero no limitado al tubo 2 y geometría del sistema 100 de reactor de tubos, tasas de producción, las actividades relativas de los agentes de transferencia de cadena y el tiempo de permanencia del tubo 2 total. Las cantidades de alimentación y la relación de los agentes de transferencia de cadena también se pueden regular basándose en las características del polímero a base de etileno finales, tales como viscosidad de la masa fundida, cantidad de producción total, distribución de peso molecular fijada como objetivo, índice de fusión deseado, temperatura máxima de la zona primera, los CTA residuales o subproductos de CTA y la velocidad del fluido del procedimiento del tubo.

En procedimientos descritos, la concentración de agente de transferencia de cadena en el fluido del procedimiento es de 1 a 600 ppm molares y preferiblemente de 1 a 200 ppm molares. En algunos procedimientos descritos, la concentración del CTA de alta Cs en la corriente de alimentación del procedimiento aguas arriba es de aproximadamente 1 a 600 ppm molares y preferiblemente de 1 a 200 ppm molares. En dichos procedimientos descritos, las concentraciones de CTA descritas se encuentran en la corriente de alimentación del procedimiento aguas arriba, tal como el conducto 12. En otros procedimientos descritos, la relación de flujo molar de CTA, que es la relación del CTA de alta Cs en moles/hora para el CTA de baja Cs en moles/hora en el fluido del procedimiento, es de 0,01 a 100, preferiblemente de 0,05 a 5 y más preferiblemente de 0,05 a 0,5.

Haciendo referencia a la Figura 1, una mezcla de polímero a base de etileno formada a partir de la reacción, monómero (y comonómero) no reaccionado y alimentaciones no usadas, tales como disolventes y los CAT o productos de degradación y de reacciones secundarias, se hace pasar de la salida 16 del tubo a la parte de la separación del procedimiento. La parte de separación y de reciclado del sistema 100 de reactor de tubos incluye un

separador (HPS) 18 de alta presión, que recibe el polímero producto y mezcla de fluido del procedimiento desde la salida del tubo 2. Las colas del HPS 18 transportan el aducto de polímero y cualquier monómero/comonómero no reaccionado restante y otras alimentaciones no usadas que se podían disolver con el aducto de polímero, al separador (LPS) 20 de baja presión. La corriente de componentes ligeros de presión superior pasa por el conducto 26 de reciclado del sistema de alta presión, que puede incluir un sistema 24 de refinamiento para enfriar y purificar la corriente y purgar gases inertes y reúne el fluido del procedimiento que pasa del compresor 4 primario al hipercompresor 5.

Cuando el medio de eliminación de calor es un líquido, se puede usar un intercambiador 30 de calor para efectuar transferencia de calor y enfriar el fluido del procedimiento y el aducto de polímero a base de etileno.

En los procedimientos descritos, hay una mejora total en la conversión de etileno. La mejora total viene de la reducción en la formación de cadenas de polímeros de alto peso molecular temprano en el procedimiento, mejoras en transferencia de calor y de la capacidad para usar más iniciador de radicales libres. Dadas condiciones de estado estacionario comparables, la mejora en la conversión de etileno para un procedimiento descrito usando al menos un agente de transferencia de cadena con una Cs mayor que 1 es al menos 0,3 por ciento mayor que la conversión de etileno en un procedimiento análogo carente de agente de transferencia de cadena con una Cs mayor que 1.

Usos finales

Los productos de uso final preparados usando los polímeros a base de etileno descritos incluyen todos los tipos de películas (por ejemplo, recubrimientos por soplado, fundición y extrusión (monocapa o multicapa)), artículos moldeados (por ejemplo, artículos moldeados por soplado y rotomoldeados), recubrimientos y formulaciones de hilos y cables, aplicaciones de reticulación, espumas (por ejemplo, sopladas con celdas abiertas o cerradas) y otras aplicaciones termoplásticas. Los polímeros a base de etileno descritos también son útiles como un componente de mezcla con otras poliolefinas.

Los tipos de películas que se pueden producir como productos de uso final de los polímeros a base de etileno descritos incluyen películas de ensilado, obturadores, sillas de ruedas, películas estiradas, envase para exhibición, películas retráctiles y bolsas para transporte pesado. Adicionalmente, también se pueden producir recubrimientos por soplado, fundición y extrusión (monocapa o multicapa) usando los polímeros a base de etileno descritos.

Definiciones

Los términos "mezcla" o "mezcla de polímeros" significan una mezcla de dos o más polímeros. Una mezcla puede ser o no miscible (sin fases separadas a nivel molecular). Una mezcla puede ser o no de fases separadas. Una mezcla puede contener o no una o más configuraciones de dominio, como se determina a partir de espectroscopía de transmisión de electrones, dispersión de luz, dispersión de rayos x y otros métodos conocidos en la técnica.

El término "comparable" significa similar o parecido. Para un procedimiento determinado, comparable significa que dos o más procedimientos funcionan usando el mismo equipo del procedimiento físico (por lo tanto, las unidades del procedimiento en cada funcionamiento son análogas entre sí), la diferencia entre los valores de la temperatura máxima para cada zona de reacción análoga (por ejemplo, Zona de Reacción 1-Temperatura máxima del Ejemplo 1 y la Zona de Reacción 1-Temperatura máxima del Ejemplo Comparativo 1) para cada una de las zonas de reacción diversas está en 1°C para el procedimiento que se tiene que estimar comparable.

La base de comparación es para un periodo de 2,5 horas de condiciones estacionarias usando datos promedio de 10 minutos (en vez de "datos puntuales", que son lecturas de datos individuales en puntos específicos en el tiempo).

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

El término "polímero a base de etileno" se refiere a un polímero que se forma a partir de más de 50 por ciento en moles de monómero de etileno polimerizado (basado en la cantidad total de monómeros polimerizables) y, opcionalmente, uno o más comonómeros. Un homopolímero de etileno es un polímero a base de etileno.

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

El término "homopolímero" es un polímero que se forma a partir de sólo un único tipo de monómero, tal como etileno.

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

El término "LDPE", también se puede referir como "polímero de etileno de alta presión" o "polietileno altamente ramificado" y se define para hacer referencia a que el polímero está parcial o completamente polimerizado en autoclave o reactores tubulares a presiones por encima de 91 MPa manométricos (13.000 psig) con el uso de iniciadores de radicales libres, tales como peróxidos (véase, por ejemplo, la Patente de EE.UU. 4.599.392 (McKinney, et al.).

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

El término "compuesto que contiene azufre" es un compuesto que contiene un grupo funcional -S- además de átomos de carbonos sustituidos con átomos de hidrógeno, donde se puede sustituir una porción de los átomos de hidrógeno por sustituyentes o restos inertes. La presencia de unidades derivadas de un compuesto que contiene grupo azufre, tales como mercaptanos, se puede determinar de manera cuantitativa usando técnicas conocidas, por ejemplo, por el método de la Concentración Total de Azufre dada *infra*.

Métodos de ensayo

Densidad: Las muestras para medición de la densidad de un polímero se preparan de acuerdo con ASTM D 1928. Las mediciones se realizan dentro de una hora de presión de la muestra usando ASTM D792, Método B.

Índice de fusión: Se mide el índice de fusión o I_2 , de un polímero base de etileno de acuerdo con ASTM D 1238, Condición 190 °C/2,16 kg.

Resistencia a la Fusión: Las mediciones de resistencia a la fusión se realizan en un Gottfert Rheotens 71.97 (Göettfert Inc.; Rock Hill, SC) unido a un reómetro capilar Gottfert Rheotester 2000. Se extruye una masa fundida polimérica a través de una boquilla capilar con un ángulo de entrada plano (180 grados) con un diámetro capilar de 2,0 mm y una relación entre dimensiones (longitud capilar/radio capilar) de 15. Después de equilibrar las muestras a 190°C durante 10 minutos, se hace funcionar el pistón a una velocidad de pistón constante de 0,265 mm/segundo. La temperatura de ensayo estándar es 190°C. La muestra se estira de manera uniaxial a un conjunto de ranuras de aceleración situadas 100 mm por debajo de la boquilla con una aceleración de 2,4 mm/segundo². Se registra la fuerza de tracción como una función de la velocidad de absorción de los rodillos prensadores. La resistencia a la fusión se indica como la fuerza de meseta (cN) antes de que se rompa la hebra. Las siguientes condiciones se usan en las mediciones de resistencia a la fusión: Velocidad del émbolo = 0,265 mm/segundo; aceleración de la rueda = 2,4 mm/s²; diámetro capilar = 2,0 mm; longitud capilar = 30 mm y diámetro del cilindro = 12 mm.

Espectroscopía Mecánica Dinámica: Espectroscopía Mecánica Dinámica (DMS, por sus siglas en inglés).

Se realizan mediciones de cizallamiento oscilatorio dinámico con el sistema ARES de TA Instruments (New Castle, DE) a 190°C usando placas paralelas de 25 mm a una abertura de 2,0 mm y a una deformación constante de 10% en una atmósfera de nitrógeno inerte. El intervalo de frecuencia es de 0,03 a 300 radianes/segundo en 5 puntos por década espaciada logarítmicamente. Se analizó la respuesta a la tensión en términos de amplitud y fase de los cuales se calcularon el módulo de almacenamiento (G'), módulo de pérdida (G''), módulo complejo (G^*), $\tan \delta$, ángulo de fase δ y viscosidad del complejo (η^*). El módulo del complejo, G^* , es un número complejo con G' ya que es real y G'' como sus componentes imaginarios, respectivamente ($G^* = G' + iG''$). La magnitud de G^* se indica como $|G^*| = (G'^2 + G''^2)^{1/2}$. Tanto $\tan \delta$ como el ángulo de fase δ están relacionados con la elasticidad relativa de los

materiales. $\tan \delta$ es la relación del módulo de pérdida al módulo de almacenamiento $(\tan \delta = \frac{G''}{G'})$ y el ángulo de

fase δ puede ser obtenido de $\delta = \tan^{-1} \frac{G''}{G'}$.

La viscosidad del complejo η^* es también un número complejo con η' como su componente real y η'' como su componente imaginario, respectivamente. La magnitud de η^* se indica como

$$\eta^* = (\eta'^2 + \eta''^2)^{1/2} = \left[\left(\frac{G''}{\omega} \right)^2 + \left(\frac{G'}{\omega} \right)^2 \right]^{1/2}, \quad \text{donde } \omega \text{ es la frecuencia angular en radianes/segundo.}$$

DSC: La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC, por sus siglas en inglés) se puede usar para medir la cristalinidad de una muestra a una temperatura determinada para un amplio intervalo de temperaturas. Por ejemplo, para realizar este análisis se usa, un TA Instruments Q1000 DSC, equipado con un RCS (Sistema de Enfriamiento Refrigerado) y un dispositivo automático de toma de muestras. Durante la prueba, se usa un flujo de gas de purga de nitrógeno de 50 ml/min. Cada muestra se presiona en una película delgada y se funde en la prensa a aproximadamente 175°C; la muestra fundida se enfría después con aire a temperatura ambiente (~25°C). Se extrae una muestra de 3-10 mg, 6 mm de diámetro del polímero enfriado, se pesa, se coloca en un recipiente de aluminio ligero (ca 50 mg) y se cierra por plegado de los bordes. Después se realiza el análisis para determinar sus propiedades térmicas. La conducta térmica de la muestra se determina subiendo y bajando una rampa de temperatura de la muestra para crear un flujo

de calor frente al perfil de temperaturas. En primer lugar, la muestra se calienta rápidamente a 180°C y se mantiene isotérmicamente durante 3 minutos con el fin de eliminar su historia térmica. A continuación, la muestra se enfría a -40°C a una velocidad de enfriamiento de 10°C/minuto y se mantiene isotérmicamente a -40°C durante 3 minutos. La muestra se calienta después a 150°C (esta es la rampa de "segundo calor") a una velocidad de calentamiento de 10°C/minuto. Se registran las curvas de enfriamiento y segundo calentamiento. La curva de enfriamiento se analiza fijando los puntos extremos de la línea de base desde el comienzo de la cristalización hasta -20°C. La curva de calentamiento se analiza fijando los puntos extremos de la línea de base desde -20°C hasta el final de la fusión. Los valores determinados son temperatura de fusión máxima (T_m), temperatura de cristalización máxima (T_c), el calor de fusión (H_f) (en Julios por gramo) y el % de cristalinidad calculado para las muestras de polietileno usando la Ecuación 1:

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

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

Cromatografía de Permeación en Gel de Triple Detector: El sistema de Cromatografía de Permeación en Gel de Triple Detector (GPC-3D o TD-GPC) consiste en un cromatógrafo de alta temperatura Waters (Milford, Mass) 150C (otros instrumentos GPC de altas temperaturas adecuados incluyen Polymer Laboratories (Shropshire, RU) Modelo 210 y Modelo 220 provistos de un refractómetro diferencial a bordo (RI). Los detectores adicionales pueden incluir un detector de infrarrojos IR4 de Polymer ChAR (Valencia, España), Detectores de Precisión (Amherst, Mass.) Detector de dispersión de luz láser de 2 ángulos (LS) Modelo 2040 y un viscosímetro de disolución capilar Viscotek (Houston, Tex.) 150R 4. Un GPC con estos últimos dos detectores independientes y al menos uno de los primeros detectores se refiere a veces como "GPC-3D o TD-GPC", mientras que el término "GPC" solo se refiere en general a un GPC convencional. Dependiendo de la muestra, se usa el ángulo de 15° o el ángulo de 90° del detector de dispersión de luz para fines de cálculo. La toma de datos se realiza usando el programa informático Viscotek TriSEC, Versión 3 y un Viscotek Data Manager DM400 de 4 canales. El sistema también está equipado con un dispositivo desgasificador de disolventes en línea, de Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido).

Se pueden usar las columnas GPC de alta temperatura apropiadas tales como cuatro columnas de 13 µm (micrómetros) Shodex HT803 de 30 cm de longitud o cuatro columnas Polymer Labs de 30 cm de relleno de tamaño de poro mixto de 20 µm (micrómetros) (MixA LS, Polymer Labs). Se hace funcionar el compartimiento del carrusel de muestras a 140°C y se hace funcionar el compartimiento de la columna a 150°C. Las muestras se preparan a una concentración de 0,1 gramos de polímero en 50 mililitros de disolvente. El disolvente cromatográfico y el disolvente de preparación de la muestra contienen 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT, por sus siglas en inglés) en triclorobenceno (TCB). Ambos disolventes se burbujan con nitrógeno. Se agitan suavemente las muestras de polietileno a 160°C durante cuatro horas. El volumen de inyección es 200 microlitros. El caudal a través de la GPC se ajusta a 1 ml/minuto.

El conjunto de columna GPC se calibra haciendo funcionar 21 patrones de poliestireno de distribución de peso molecular estrecha. El peso molecular (PM) de los patrones oscila de 580 a 8.400.000 y los patrones están contenidos en 6 mezclas de "cóctel". Cada mezcla de patrones tiene al menos una década de separación entre pesos moleculares individuales. Las mezclas estándar se adquieren en Polymer Laboratories. Se preparan patrones de poliestireno a 0,025 g en 50 ml de disolvente para pesos moleculares iguales a o mayores que 1.000.000 y 0,05 g en 50 ml de disolvente para pesos moleculares menores que 1.000.000. Se disolvieron los patrones de poliestireno a 80°C, con agitación suave, durante 30 minutos. Las mezclas de patrones estrechos se realizan primero y en orden de cantidad decreciente del componente de mayor peso molecular para minimizar la degradación. Los pesos moleculares máximos estándar de poliestireno se convierten en pesos moleculares de polietileno usando la Ecuación 2 (como se describe en Williams y Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1.968)):

$$M_{\text{polietileno}} = A \times (M_{\text{poliestireno}})^B \quad (\text{Ec. 2}),$$

donde M es el peso molecular de polietileno o poliestireno (como se indica) y B es igual a 1,0. Los expertos en la materia saben que A puede estar en un intervalo de 0,38 a 0,44 y se determina en el tiempo de calibración usando un patrón de polietileno de distribución de peso molecular amplia, como se indica en líneas generales en el Índice de Ramificación gpcBR por el método GPC-3D, *infra*, y específicamente la Ecuación 9. El uso de este método de calibración de polietileno para obtener valores de pesos moleculares, tales como M_p/M_n y estadísticas relacionadas, se define en la presente como el método de Williams y Ward.

El enfoque sistemático para la determinación de desviaciones de multi-detector se lleva a cabo de manera coherente con la publicada por Balke, Mourey, et al. (Mourey y Balke, *Chromatography Polym*, Capítulo 12, (1.992)) (Balke, Thitiratsakul, Lew, Cheung, Mourey, *Cromatography Polym*, Capítulo 13 (1.992)), optimizando los resultados de log (M_p y viscosidad intrínseca) de detector triple de poliestireno amplio Dow 1683 (American Polymer Standards, Corp.; Mentor, OH) o su equivalente a los resultados de calibración de columna con patrones estrechos a partir de la curva de calibración de patrones de poliestireno estrechos. Los datos de peso molecular se obtienen de manera coherente

con lo publicado por Zimm (Zimm, B. H., J. Chem. Phys. 16, 1.099 (1.948)) y Kratochvil (Kratochvil, P., Classical Light Scattering from Polymer Solutions, Elsevier, Oxford, NY (1.987)). La concentración inyectada global usada en la determinación del peso molecular se obtiene a partir del área del detector de masas y la constante del detector de masas derivada de un homopolímero de polietileno lineal adecuado, o uno de los patrones de polietileno de peso molecular promedio ponderal. Se obtienen los pesos moleculares calculados usando una constante de dispersión de luz, procedente de uno o más de los patrones de polietileno mencionados y un coeficiente de concentración de índice de refracción, dn/dc , de 0,104. De manera general, la respuesta del detector de masas y la constante de dispersión de la luz deben determinarse a partir de un patrón lineal con un peso molecular en exceso de aproximadamente 50.000 daltons. Se puede lograr la calibración del viscosímetro usando los métodos descritos por el fabricante o, alternativamente, usando los valores publicados de patrones lineales adecuados, tales como los Materiales de Referencia Estándar (SRM, por sus siglas en inglés) 1475a, 1482a, 1483 ó 1484a. Se supone que las concentraciones cromatográficas son lo suficientemente bajas para eliminar la determinación de los efectos del 2º coeficiente de viral (efectos de la concentración sobre el peso molecular).

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

Se determina el índice de ramificación gpcBR por medio de una primera calibración de los detectores de dispersión de luz, viscosidad y concentración como se ha descrito anteriormente. Posteriormente, se restan las líneas base de los cromatogramas de dispersión de luz, viscosímetro y concentración. A continuación, se ajustan las ventanas de integración para garantizar la integración de todo el intervalo de volumen de retención de peso molecular bajo en los cromatogramas de dispersión de luz y viscosímetro que indican la presencia de un polímero detectable a partir del cromatograma de índice de refracción. A continuación, se usan los patrones de polietileno lineal para establecer las constantes de Mark-Houwink de polietileno y poliestireno como se ha descrito anteriormente. Tras obtener las constantes, se usan los dos valores para construir dos calibraciones convencionales de referencia lineales para el peso molecular de polietileno y la viscosidad intrínseca de polietileno como función del volumen de elución, como se muestra en las Ecuaciones 3 y 4:

$$M_{PE} = \left(\frac{K_{PS}}{K_{PE}} \right)^{\frac{1}{\alpha_{PE}+1}} \cdot M_{PS}^{\frac{\alpha_{PS}+1}{\alpha_{PE}+1}} \quad (\text{Ec. 3}) \text{ y}$$

$$[\eta]_{PE} = K_{PS} \cdot M_{PS}^{\alpha+1} / M_{PE} \quad (\text{Ec. 4}).$$

El índice de ramificación gpcBR es un método robusto para la caracterización de ramificación de cadena larga como se discute en Yau, Wallace W., "Examples of Using 3D-GPC - TREF for Polyolefin Characterization", Macromol. Symp., 2.007, 257, 29-45. El índice evita los cálculos de GPC-3D desplazamiento a desplazamiento tradicionalmente usados en la determinación de valores de g' y los cálculos de frecuencia de ramificación en favor de todas las áreas de detector de polímero. A partir de los datos de GPC-3D, se puede obtener el peso molecular promedio ponderal absoluto volumétrico de las muestras ($M_{p, \text{Abs}}$) mediante el detector de dispersión de luz (LS) usando el método de área de pico. El método evita la proporción de desplazamiento a desplazamiento de la señal del detector de dispersión de luz con respecto a la señal de detector de concentración, tal y como se requiere para una determinación tradicional de g' .

Con GPC-3D, también se obtienen peso molecular promedio ponderal absoluto (" $M_{p, \text{Abs}}$ ") y viscosidad intrínseca independientemente usando las Ecuaciones 5 y 6:

$$M_p = \sum_i p_i M_i = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) M_i = \frac{\sum_i C_i M_i}{\sum_i C_i} = \frac{\sum_i LS_i}{\sum_i C_i} = \frac{\text{Área LS}}{\text{Área Conc.}} \quad (\text{Ec. 5})$$

El cálculo de área de la Ecuación 5 ofrece más precisión ya que, como área total de muestra, es mucho menos sensible a la variación provocada por el ruido del detector y los ajustes de GPC sobre la línea base y los límites de integración. De manera más importante, el cálculo del área máxima no se ve afectado por las desviaciones de

volumen del detector. Similarmente, se obtiene la viscosidad intrínseca de muestra de alta precisión (IV) por medio del método de área mostrado en la Ecuación 6:

$$IV = [\eta] = \sum_i p_i IV_i = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) IV_i = \frac{\sum_i C_i IV_i}{\sum_i C_i} = \frac{\sum_i DP_i}{\sum_i C_i} = \frac{\text{Área } DP}{\text{Área } Conc.} \quad (\text{Ec. 6}),$$

en la que DP_i es la señal de presión diferencial controlada directamente por el viscosímetro de forma continua.

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

10 Inicialmente, el peso molecular y la viscosidad intrínseca para una muestra de patrón de polietileno lineal, tal como SRM1475a o un equivalente, se determinan por medio del uso de calibraciones convencionales ("cc") para tanto peso molecular como viscosidad intrínseca como una función del volumen de elución, para las Ecuaciones 7 y 8:

$$M_{p \text{ cc}} = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) M_i = \sum_i p_i M_{cc,i} \quad (\text{Ec. 7}) \text{ y}$$

$$[\eta]_{cc} = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) IV_i = \sum_i p_i IV_{cc,i} \quad (\text{Ec. 8}).$$

Se usa la Ecuación 9 para determinar el índice de ramificación gpcBR:

$$gpcBR = \left[\left(\frac{[\eta]_{cc}}{[\eta]} \right) \cdot \left(\frac{M_p}{M_{p,cc}} \right)^{\alpha_{PE}} - 1 \right] \quad (\text{Ec. 9}),$$

- 15 en la que $[\eta]$ es la viscosidad intrínseca medida, $[\eta]_{cc}$ es la viscosidad intrínseca de la calibración convencional, M_p es el peso molecular promedio ponderal medido y $M_{p,cc}$ es el peso molecular promedio ponderal de la calibración convencional. El peso molecular promedio ponderal por dispersión de luz (LS) usando la Ecuación (5) se refiere comúnmente como "peso molecular promedio ponderal absoluto" o " $M_{p, Abs}$ ". El $M_{p,cc}$ de la Ecuación (7) usando la curva de calibración de peso molecular GPC convencional ("calibración convencional") se refiere con frecuencia como "peso molecular de la cadena principal de la cadena polimérica", "peso molecular promedio ponderal convencional" y " $M_{p,GPC}$ ".

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

25 Una vez que se han determinado los valores K y α usando el procedimiento descrito previamente, se repite el procedimiento usando las muestras ramificadas. Se analizan las muestras ramificadas usando las constantes de Mark-Houwink finales como los mejores valores de calibración "cc" y se aplican las Ecuaciones 5-8.

30 La interpretación de gpcBR es como sigue: Para los polímeros lineales, gpcBR calculado a partir de la Ecuación 9 es próximo a cero ya que los valores medidos por medio de LS y viscosimetría estarán próximos al patrón de calibración convencional. Para los polímeros ramificados, gpcBR será mayor que cero, especialmente con niveles elevados de ramificación de cadena larga, debido a que el peso molecular del polímero medido será mayor que el

$M_{p,cc}$ calculado y el IV_{cc} calculado será mayor que el IV polimérico medido. De hecho, el valor de $gpcBR$ representa el cambio IV fraccionario debido al efecto de contracción de tamaño molecular como resultado de la ramificación del polímero. Un valor de $gpcBR$ de 0,5 a 2,0 indica un efecto de contracción de tamaño molecular de IV al nivel de 50 % y 200 %, respectivamente, frente a una molécula polimérica lineal de peso equivalente.

5 Para estos Ejemplos particulares, la ventaja de usar $gpcBR$ en comparación con un "índice g " tradicional y los cálculos de frecuencia de ramificación se debe a la precisión más elevada de $gpcBR$. Todos los parámetros usados en la determinación del índice de $gpcBR$ se obtienen con buena precisión y no se ven afectados de manera negativa por la baja respuesta del detector GPC-3D a un peso molecular elevado a partir del detector de concentración. Los errores en la alineación del volumen del detector no afectan tampoco a la precisión de la determinación del índice de $gpcBR$.

10 Viscosidad a Cizallamiento Cero: Las muestras para mediciones de deformación se prepararon en una prensa de sobremesa Tetrahedron programable. El programa mantuvo la fusión a 177°C durante 5 minutos a una presión de 10^7 Pa. Se retiró después el acompañamiento a la mesa de trabajo para dejarlo enfriar a temperatura ambiente. Se troquelaron después las muestras de ensayo de la placa usando una punzonadora y una boquilla portátil con un diámetro de 25 mm. La muestra tiene un espesor de aproximadamente 1,8 mm.

15 Se obtienen viscosidades a cizallamiento cero mediante los ensayos de deformación que se realizaron en un reómetro de tensión controlada AR-G2 (TA Instruments; New Castle, Del) usando placas paralelas de 25 mm de diámetro a 190°C. Se añaden doscientas ppm de antioxidante, una mezcla 2:1 de IRGAFOS 168 e IRGANOX 1010 (Ciba Specialty Chemicals; Glattbrugg, Suiza), para estabilizar cada muestra previamente a moldeado por compresión. La estufa del reómetro se fija a temperatura de ensayo de 190°C durante al menos 60 minutos previamente a poner a cero la instalación fija. A la temperatura de ensayo se inserta un disco de muestra moldeado por compresión entre las placas y se permitió que alcanzara el equilibrio durante 5 minutos. Se deja disminuir después la placa superior a 50 μm por encima de la abertura de ensayo deseada (1,5 mm). Se recorta cualquier material superfluo y se reduce la placa superior a la abertura deseada. Se realizan mediciones bajo purga de nitrógeno a un caudal de 5 l/min. El tiempo de deformación predeterminado se fija durante 6 horas.

20 Se aplica una tensión de cizallamiento baja de 5 a 20 Pa para todas las muestras para asegurar que la velocidad de cizallamiento de estado estacionario es suficientemente baja para estar en la región Newtoniana. El estado estacionario se determina tomando una regresión lineal de todos los datos en la ventana de tiempo del 10% última de la representación gráfica de $\log(J(t))$ frente a $\log(t)$, donde $J(t)$ es deformación a tensión constante y t es tiempo de deformación. Si la pendiente de la regresión lineal es mayor que 0,97, se considera que se ha alcanzado el estado estacionario, después se detiene el ensayo de deformación. En todos los casos en este estudio, las muestras alcanzaron el estado estacionario en 6 horas. La velocidad de cizallamiento del estado estacionario se determina a partir de la pendiente de la regresión lineal de todos los puntos de datos en la ventana de tiempo del 10% última de la representación gráfica de ϵ frente a t , donde ϵ es tensión. La viscosidad a cizallamiento cero se determina a partir de la relación del estrés aplicado a la velocidad de cizallamiento de estado estacionario.

35 Se realiza el ensayo de cizallamiento oscilatorio dinámico antes y después del ensayo de deformación en la misma muestra de 0,1 a 100 rad/s a tensión del 10%. Se comparan los valores de viscosidad del complejo de los dos ensayos. Si la diferencia de los valores de viscosidad a 0,1 rad/s es mayor que 5%, se considera que la muestra se ha degradado durante el ensayo de deformación y se desecha el resultado.

40 Concentración de Azufre Total: La concentración total de azufre encontrado en el producto de polímero a base de etileno - tanto unido de manera molecular al polímero a base de etileno como "sin" azufre (es decir, azufre contenido en subproducto y otros compuestos incorporados de manera homogénea con el polímero a base de etileno) - se determina por fluorescencia de rayos X (XRF, por sus siglas en inglés) usando un espectrómetro de fluorescencia de rayos X Axios-Petro (XRF) con un tubo de Rh de PANalytical GmbH (Kassel-Waldau, Alemania). El espectrómetro XRF se calibra usando un patrón de 1.000 $\mu g/kg$ de S en aceite de parafina (Cat. N° ORG-S8-2Z; Spex Certiprep; Metuchen, NJ) y aceite limpio (Standard oil; Merck KGaA, Darmstadt, Alemania). Se entiende que la letra "S" en este caso se refiere a azufre elemental. El método XRF presenta un umbral de detección de azufre de 5 ppm en peso basado en las intensidades netas de los patrones. Todos los patrones y las muestras se midieron en recipientes para muestra cubiertos con una película a base de polipropileno. Para cada medición, se presionaron calientes aproximadamente 3 g de polímero a base de etileno en un disco de 31 mm de diámetro, dando como resultado una muestra de aproximadamente 4 mm de espesor. Los discos de muestra se aseguraron después en el centro del recipiente para muestras con un anillo de centrado para ensayo. El espectrómetro XRF se fija en las condiciones enumeradas en la Tabla 1 para cada ensayo y el ensayo realizado.

Tabla 1: Condiciones del espectrómetro XRF para cada ensayo de Concentración de Azufre Total.

Atributo	Ajuste
Canal	S
Línea	KA
Cristal	Ge 111-C
Colimador	300 μm
Máscara del colimador	27 mm
Detector	Flujo
Filtro de tubo	Be (150 μm)
kV	25
mA	96
Ángulo ($^{\circ}\text{T}$)	110,6620
Fondo de Compensación 1 ($^{\circ}\text{T}$)	1,0000
Fondo de Compensación 2 ($^{\circ}\text{T}$)	-1,6000
Tiempo de Medición	10 s (para cada canal)
Método de fondo	Factores calculados

Las intensidades corregidas de fondo se exportaron al programa de corrección de la matriz "Parámetros de Fundamentos de Ordenador Personal para Windows" por Fundex Software and Technology, Inc. (Northridge, CA).
5 Se determina una curva de calibración lineal basada en la concentración de azufre a partir de las respuestas de intensidad de estándares de aceite y azufre. La curva de calibración lineal se usa para calcular la concentración de azufre total en cada muestra. Se fijó la composición del flotante a C_1H_2 .

Turbidez superficial e interna: Se midió en las muestras la turbidez interna y se muestreó la turbidez total y se preparó de acuerdo con ASTM D 1003. Se usa un Hazegard Plus (BYK-Gardner USA; Columbia, MD) para ensayo.
10 Se determina la turbidez superficial como la diferencia entre la turbidez total y la turbidez interna. La turbidez superficial tiende a estar relacionada con la rugosidad superficial de la película, en el caso de que la turbidez superficial aumente al aumentar la rugosidad superficial. La relación turbidez superficial a turbidez interna es el valor de la turbidez superficial dividido por el valor de la turbidez interna.

Condiciones de fabricación de película soplada: Las películas de la muestra son películas sopladas por extrusión producidas en una Tubería de Película Soplada Monocapa COVEX de 45 mm (Barcelona, España) usando las condiciones en la Tabla 2.
15

Tabla 2: Condiciones de tratamiento de película soplada por extrusión para producir muestras usadas en ensayos de Turbidez Superficial e Interna.

Variable	Unidad	Valor
Temperatura del Aire en anillo de enfriamiento	°C	23
Amps	A	23
Espesor Promedio	Um	50
R.D.S. (Relación de Soplado)	---	2,5
Abertura de la boquilla	Mm	1
Altura de la línea de congelación	Mm	300
Planeidad	Mm	584
Velocidad de Línea	m/min	9,5
Presión de Fusión, Adaptador	bar	0
Presión de Fusión, Cilindro	MPa (bar)	20,3 (203)
Temperatura de Fusión, Adaptador	°C	213
Temperatura de Fusión, Cilindro	°C	194
Tasa de Salida	kg/h	29
RPM	Rad/s (rpm)	8 (77)
Volts	V	250

- 5 Caracterización GPC-LS: El análisis de una curva de respuesta del cromatograma LS de concentración normalizada para una muestra particular usando un intervalo de peso molecular predeterminado es útil en la diferenciación de los polímeros de realización de polímeros a base de etileno de baja densidad análogos y comparativos comercialmente disponibles. El parámetro de "Caracterización GPC-LS", Y, se diseña para capturar la única combinación de distribución de peso molecular (DPM) y el perfil GPC-LS para un material específico. Las propiedades de interés son índice de fusión (I_2), DPM, ramificación de cadena larga y turbidez. Los atributos deseables para un polímero con 10 una turbidez baja son índice de fusión mayor (I_2), DPM más estrecha y valores inferiores de ramificación de cadena larga.

Resumiendo, el valor de la Caracterización de GPC-LS se designa para capturar las características de baja ramificación de cadena larga, DPM estrecha y alto índice de fusión (I_2). La Figura 2 proporciona un ejemplo y guía para usar el método de Caracterización de GPC-LS para identificar realizaciones inventivas.

- 15 Un polímero a base de etileno que presenta ramificación de cadena larga, tal como polímeros a base de etileno de baja densidad, se puede diferenciar usando una técnica de análisis denominada "Caracterización de GPC-LS". En el método de Caracterización GPC-LS, la determinación se realiza usando la respuesta de detector de dispersión de luz (LS) para una muestra tratada por un GPC-3D calibrado de manera convencional ("cc-GPC") por un intervalo de pesos moleculares de la muestra. Los pesos moleculares de la muestra se convierten en valores logarítmicos para fines de escalamiento. La respuesta LS es "de concentración normalizada" así la respuesta LS se puede comparar 20 entre muestras, ya que es conocido en la técnica que las señales de LS no normalizadas pueden variar enormemente de muestra a muestra sin normalización. Cuando se representan gráficamente, los valores logarítmicos del intervalo de los pesos moleculares cc-GPC y los valores LS de concentración normalizada forman una curva de cromatograma LS de concentración normalizada tal como la mostrada en la Figura 2.

Una vez que está disponible la curva de cromatograma LS de concentración normalizada, la determinación del valor de Caracterización GPC-LS es directo. En el método de Caracterización GPC-LS, se determina un valor de Caracterización GPC-LS (Y) usando la siguiente ecuación:

$$Y = (0-x) \cdot (A/B) \quad (\text{Ec. 10}).$$

- 5 Esencialmente, el valor de Caracterización GPC-LS es una relación entre dos áreas asociadas (A y B) y una pendiente indexada de una línea (x) entre dos puntos sobre la curva del cromatograma LS de concentración normalizada en los valores logarítmicos de dos valores de pesos moleculares cc-GPC especificados. Los valores de peso molecular cc-GPC especificados intentan soportar una fracción de peso molecular que se sepa que contiene cadenas poliméricas con ramificación de cadena larga.

- 10 La primera etapa en el análisis es la generación de la curva de cromatograma LS de concentración normalizada que representa los valores de respuesta LS de concentración normalizada frente a los valores logarítmicos de pesos moleculares cc-GPC para el polímero que se está examinando.

- La segunda etapa es dibujar una línea recta entre dos puntos en la curva del cromatograma LS de concentración normalizada. La línea recta y los puntos proporcionarán la base para la determinación de las áreas A y B. Los dos puntos, un primer punto y un segundo punto, están situados en la curva del cromatograma LS de concentración normalizada y representan los valores de la respuesta LS de concentración normalizada (un primero y un segundo valor de la respuesta LS de concentración normalizada) en los valores logarítmicos para dos valores de peso molecular cc-GPC (un primer y un segundo valor de peso molecular cc-GPC logarítmico). El primer punto (Punto 1 en la Figura 2) se define que está en la curva del cromatograma LS de concentración normalizada (que representa el primer valor de la respuesta LS de concentración normalizada) correspondiente al valor logarítmico de peso molecular cc-GPC de 350.000 gramos/mol (que representa el primer valor de peso molecular cc-GPC logarítmico), que es un valor de aproximadamente 5,54. El segundo punto (Punto 2 en la Figura 2) se define que está en la curva del cromatograma LS de concentración normalizada en el valor de la respuesta LS de concentración normalizada (que representa el segundo valor de la respuesta LS de concentración normalizada) correspondiente a un valor logarítmico de peso molecular cc-GPC de 1.150.000 gramos/mol (que representa el segundo valor de peso molecular cc-GPC logarítmico), que es un valor de aproximadamente 6,06. Se sabe en la técnica que la diferenciación en la ramificación de cadena larga se muestra típicamente alrededor de peso molecular de cc-GPC 1 M gramos/mol.

- La tercera etapa es para determinar el área A entre la línea recta y la curva del cromatograma LS de concentración normalizada entre los dos valores de peso molecular cc-GPC logarítmicos. El área A se define como que es el valor de A1 menos A2. En realizaciones preferidas, el área A se define para el intervalo de valores entre el valor logarítmico de peso molecular cc-GPC 350.000 gramos/mol y el valor logarítmico de peso molecular cc-GPC 1.150.000 gramos/mol.

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

- Como se puede observar en la Figura 2, el área definida como A1 llena el intervalo completo entre los dos pesos moleculares cc-GPC logarítmicos; por lo tanto $A = A1$. En muchos casos, la línea recta estará "por encima de la" curva del cromatograma LS de concentración normalizada para el intervalo de peso molecular cc-GPC logarítmico y no intersectará con la curva del cromatograma LS de concentración normalizada excepto en los Puntos 1 y 2. En estos casos, $A = A1$ y $A2 = 0$. En algunas realizaciones, sin embargo, A no es igual a A1. La curva del cromatograma LS de concentración normalizada mostrada en la Figura 3 muestra un ejemplo de cuando esto tiene lugar.

- En algunas realizaciones, como se puede observar en la Figura 3, la línea recta puede intersectar con la curva del cromatograma LS de concentración normalizada en al menos otro punto además de los Puntos 1 y 2 (véase la Figura 3 en "Intersección de la Línea Recta "). En tales situaciones, A1 se determina como se definió previamente. Para el ejemplo mostrado en la Figura 3, A1 sería el área entre la curva del cromatograma LS de concentración normalizada y la línea recta entre el valor del peso molecular cc-GPC logarítmico de aproximadamente 5,8 al valor logarítmico de peso molecular cc-GPC 1.150.000 gramos/mol.

- A2 se define como la inversa de A1. A2 es el área ligada entre la línea recta y la curva del cromatograma LS de concentración normalizada donde la respuesta LS de concentración normalizada de la línea recta es menor que la respuesta LS de concentración normalizada para la curva del cromatograma LS de concentración normalizada entre los dos valores de peso molecular cc-GPC logarítmicos. Para el ejemplo mostrado en la Figura 3, A2 es el área entre la curva de la respuesta LS de concentración normalizada y la línea recta entre el valor del peso molecular cc-GPC logarítmico de aproximadamente 5,8 al valor logarítmico de peso molecular cc-GPC 350.000 gramos/mol.

En el cálculo de un valor total para A, A se define de nuevo como el área A1 menos el área A2. En algunas realizaciones, como se puede ver gráficamente en la Figura 3, A puede dar como resultado un valor negativo, reflejando que la línea recta define más de un área debajo de la curva de respuesta LS de concentración normalizada que por encima de ella.

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

- 10 La quinta etapa es para determinar el valor de x, el valor que indexa la pendiente. El valor de la x es un factor de indexación que justifica la pendiente de la línea recta establecida para determinar las áreas A y B. El valor de x no es la pendiente de la línea recta; sin embargo, representa un valor reflejo de la diferencia entre los Puntos 1 y 2. El valor de x se define por la Ecuación 11:

$$x = \frac{\frac{LS_{\text{respuesta}}(\text{Punto } 2, \text{CN}) - LS_{\text{respuesta}}(\text{Punto } 1, \text{CN})}{LS_{\text{respuesta}}(\text{Punto } 2, \text{CN})}}{\log PM_{(\text{Punto } 2, \text{ccGPC})} - \log PM_{(\text{Punto } 1, \text{ccGPC})}} \quad (\text{Ec. } 11)$$

- 15 donde "la respuesta LS" son los valores de respuesta LS de concentración normalizada para los Puntos 1 y 2, respectivamente, y "log PM" son los pesos moleculares cc-GPC logarítmicos para los Puntos 1 y 2, respectivamente. En realizaciones preferidas, el valor de x es negativo, indicando que la línea recta tiene pendiente decreciente. En algunas realizaciones, la línea recta puede intersectar la curva de cromatograma LS normalizada al menos una vez entre los Puntos 1 y 2.

- 20 Finalmente, una vez establecidos x, A y B, el valor de Caracterización GPC-LS (Y) se determina usando la Ecuación 10 previamente presentada:

$$Y = (0-x) \cdot (A/B) \quad (\text{Ec. } 10).$$

- 25 Cuando se examina una curva de respuesta del cromatograma LS, se sabe que el tamaño del pico LS a aproximadamente log PM 6 está relacionado con el nivel de ramificación de cadena larga en el polímero. Cuanto más pequeño es el pico de LS log PM 6, el valor de la pendiente del segmento de línea en la gráfica de LS llega a ser más negativo debido a que la línea está más inclinada. Esto da como resultado una pendiente indexada más negativa de un valor de la línea (x). Un valor de x más negativo contribuye a un valor de Y positivo superior, dada la relación en la Ecuación 10.

- 30 El otro término que contribuye a Y en la Ecuación 10 es la relación de área de A/B. Cuanto mayor relación A/B se proporcione, mayor el valor Y. Esta relación se ve afectada por el índice de fusión (I_2) y los valores de DPM del polímero. Estos dos valores a su vez afectan tanto como el pico del polímero principal se aleje del pico previo de LS cerca de la región de PM alta de Log PM 6. Un valor de índice de fusión (I_2) superior significa un PM menor, que indica una separación más distinta entre los dos picos de respuesta. Esto crearía un valle más profundo entre las fracciones de PM alto y bajo. Un valle más profundo crea un área mayor debajo del segmento de la línea, designado como "A". Una DPM estrecha significa una curva de respuesta LS menos amplia y presenta el efecto similar de crear un valle más profundo en la representación gráfica y de nuevo un área A mayor.

Multi-paso de extrusión: Se puede ensayar una medición relativa de estabilidad atmosférica (esto es, resistencia a ataque y degradación oxidativos) de dos o más resinas haciendo pasar muestras poliméricas por un extrusor calentado varias veces en condiciones atmosféricas y después ensayando las características físicas tales como el índice de fusión (I_2) después de cada pase.

- 40 Las muestras poliméricas son tratadas a través de un extrusor de doble tornillo micro-18 LEISTRIZ (obtenido de American Leistritz Extruder Corporation, Somerville, NJ). El extrusor se controla y se hace funcionar mediante un sistema informatizado PolyLab System de HAAKE™ (Thermo Fischer Scientific; Waltham, MA). El extrusor consta de 6 zonas de calentamiento de 90 mm de longitud cada uno y una boquilla calentada con un orificio de la hebra de 3 mm. La primera zona es la garganta de alimentación y se enfría con camisa con agua que fluye para evitar la formación de puente del polímero de la alimentación. La primera zona está provista de un cono abierto para recibir la alimentación de polímero de un alimentador de doble sinfín K-TRON KV2T20 (Pitman, NJ). Las cinco zonas calentadas se fijan a 135, 165, 200, 220 y 220°C, respectivamente. La boquilla en el extremo del extrusor se calienta a 220°C.

- 50 Cada tornillo tiene un diámetro de 18 mm y una longitud de 540 mm, dando como resultado una relación L/D de 30. La pila de tornillo para las primeras cinco zonas consta de un diseño adelantado abierto con una inclinación de 30 grados (de la vertical). La zona final de la pila de tornillo es un diseño adelantado ligeramente más estrecho con una

inclinación de 20 grados (de la vertical). El diseño del tornillo total imparte poco cizallamiento al polímero y principalmente promueve el material por las secciones del cilindro calentadas. El polímero fundido se comprime cerca del final del tornillo a través del elemento de mayor inclinación para proporcionar suficiente contrapresión para forzar el material fundido por la boquilla.

- 5 Cuando se trata, los tornillos giran a 26 rad/s (250 rotaciones por minuto (rpm)). El polímero es alimentado al extrusor por el alimentador con suficiente polímero para tratar tantos pases como sea necesario al tiempo que se permite la adquisición de una muestra, preferiblemente aproximadamente 50 gramos, después de cada pase para análisis.

- 10 La hebra polimérica fundida resultante se suministra a un baño de agua fría donde solidifica. Después de la solidificación, la hebra de polímero pasa por un cuchillo de aire para retirar el agua antes de ser cortada por un picador de hebras en gránulos de polímero. En la peletización, se obtiene la muestra para análisis antes de devolver el resto de vuelta al alimentador para tratamiento adicional si es necesario.

Ejemplos

- 15 La invención se ilustra además por medio de los siguientes ejemplos, no limitantes. En la discusión de los Ejemplos y Ejemplos Comparativos, se definen varios términos. Hay dos composiciones de Ejemplo y conjuntos de información del procedimiento para su creación: Ejemplo 1 y Ejemplo 2. Hay tres composiciones de Ejemplos Comparativos y conjuntos de información del procedimiento. Las realizaciones del procedimiento que crearon los Ejemplos Comparativos 1, 2 y 3 son análogos por que son producidos usando la misma preparación del procedimiento que los Ejemplos 1 y 2. Los Ejemplos Comparativos 1 y 2 son directamente comparativos con los Ejemplos 1 y 2, respectivamente. La información descrita considerando el Ejemplo Comparativo 3 es en general comparativo por que las condiciones son similares, pero no comparativas, para los dos Ejemplos 1 y 2 y el procedimiento es análogo (misma preparación del procedimiento). La información del procedimiento en los Ejemplos Comparativos 1, 2 y 3 están disponibles *infra*.

- 25 Además de los Ejemplos Comparativos 1-3, también se usan varios Ejemplos Comparativos "comerciales" (Ejemplos Comparativos 4, 5, 6 y siguientes) para fines de comparación referidos a propiedades materiales. Los ejemplos comparativos "comerciales", como se pueden referir a veces, son materiales de LDPE que están generalmente disponibles "listos para usar" y son vendidos comercialmente o son grados de LDPE que han sido producidos en pequeñas cantidades en un laboratorio que, si se aumenta la escala adecuadamente, se podían producir y vender comercialmente.

- 30 Cuando se discuten las condiciones del procedimiento y se comparan, las condiciones del procedimiento se pueden referir por su denominación del producto (por ejemplo, las condiciones del procedimiento para producir producto del Ejemplo 1 se pueden referir como "el procedimiento del Ejemplo 1").

- 35 Los Ejemplos 1 y 2 así como los Ejemplos Comparativos 1, 2 y 3 son producidos en el mismo sistema de reacción del procedimiento; por lo tanto, haciendo referencia al mismo equipo entre las realizaciones, el procedimiento físico y sus unidades son análogos entre sí. La Figura 4 es un diagrama de bloques simple del sistema 200 de reacción del procedimiento usado para producir los mencionados Ejemplos y Ejemplos Comparativos.

- 40 El sistema 200 de reacción del procedimiento en la Figura 4 es un sistema de producción de polietileno de baja densidad, de alta presión, reciclado, doble, de bucle parcialmente cerrado. El sistema 200 de reacción del procedimiento está constituido por un conducto 206 de alimentación de etileno fresco; compresores 204A y 204B primarios paralelos; hipercompresor 205, que está constituido por dos hipercompresores 205A y 205B paralelos, constituidos además cada uno por una primera etapa de compresión y una segunda etapa de compresión con interrefrigeradores 205C en medio de cada etapa de compresión; un reactor 202 de tubos; un conducto 212 de alimentación de la primera zona de reacción; un conducto 214 de alimentación de las zonas de reacción aguas abajo; un primer conducto 207 de iniciador de peróxido conectado a una primera fuente 247 de iniciador de peróxido; un segundo conducto 287 de iniciador de peróxido conectado a la primera fuente 247 de iniciador de peróxido; un tercer conducto 217 de iniciador de peróxido conectado a una segunda fuente 257 de iniciador de peróxido; primera (230), segunda (231) y tercera (232) camisas de refrigeración (usando agua) montadas alrededor de la carcasa externa del reactor 202 de tubos; un precalentador 235 montado alrededor de la carcasa externa en la parte frontal del reactor 202 de tubos; un separador 218 de alta presión; una tubería 226 de reciclado de alta presión; un sistema 50 224 de reciclado de alta presión; un separador 220 de baja presión; una tubería 208 de reciclado de baja presión; un compresor 221 reforzador y un conducto 223 de alimentación de CTA conectado a una fuente 253 de alimentación de CTA.

- 55 El reactor 202 de tubos comprende además tres zonas de reacción demarcadas por la localización de los puntos de inyección de peróxido. El reactor 202 de tubos tiene una longitud de aproximadamente 1.540 metros. El conducto 212 de alimentación de la primera zona de reacción está unido a la parte frontal del reactor 202 de tubos a 0 metros y alimenta una porción del fluido del procedimiento en la primera zona de reacción. La primera zona de reacción empieza en el punto de inyección #1 (271), que está situado aproximadamente 120 metros diagonal de la parte frontal del reactor 202 de tubos y termina en el punto de inyección #2 (272). El primer conducto 207 de iniciador de

peróxido está conectado al reactor 202 de tubos en el punto de inyección #1 (271). La segunda zona de reacción empieza en el punto de inyección #2 (272), que está aproximadamente 520 metros diagonal de la parte frontal del reactor 202 de tubos. Una rama del conducto 214 de alimentación de las zonas de reacción aguas abajo, que alimentan una porción del fluido del procedimiento directamente a la segunda zona de reacción y el segundo conducto 287 de iniciador de peróxido están conectados al reactor 202 de tubos en el punto de inyección #2 (272). La segunda zona de reacción termina en el punto de inyección #3 (273). La tercera zona de reacción empieza en el punto de inyección #3 (273), que está situado aproximadamente 980 metros diagonal desde la parte frontal del reactor 202 de tubos. Una rama del conducto 214 de alimentación de las zonas de reacción aguas abajo está conectada ligeramente arriba del tubo-aproximadamente 10 metros-del punto de inyección #3 (273) y alimenta una porción del fluido del procedimiento a la tercera zona de reacción.

El precalentador 235 y la primera zona de reacción del reactor 202 de tubos tienen un diámetro de 4 centímetros. La segunda zona de reacción del reactor 202 de tubos tiene un diámetro de 6 centímetros. La tercera zona de reacción del reactor 202 de tubos tiene un diámetro de 6 centímetros.

Para todos los Ejemplos y los Ejemplos Comparativos 1-3, aproximadamente 50% del fluido del procedimiento se dirige a la primera zona de reacción vía el conducto 212 de alimentación de la primera zona de reacción. Aproximadamente 35% del fluido del procedimiento se dirige a la segunda zona de reacción vía el conducto 214 de alimentación de las zonas de reacción aguas abajo. El fluido del procedimiento restante se dirige a la tercera zona de reacción vía el conducto 214 de alimentación de las zonas de reacción aguas abajo.

Para todos los Ejemplos y los Ejemplos Comparativos 1-3, se usa una mezcla que contiene peroxi-2-etilhexanoato de t-butilo (TBPO), peróxido de di-t-butilo (DTBP) y un disolvente hidrocarbonado de n-parafina (intervalo de ebullición 180-240°C) como la mezcla de iniciador para los puntos de inyección primero (271) y segundo (272). Para el punto de inyección #3 (273), se usa una mezcla que contiene DTBP y el disolvente hidrocarbonado de n-parafina. La Tabla 3 muestra el peso de la disolución de iniciador de peróxido usada para cada una de las realizaciones de prueba.

Tabla 3: Caudales máxicos de iniciador de peróxido en kilogramos por hora en cada punto de inyección usados para producir los Ejemplos 1-2 y Ejemplos Comparativos 1-3.

Peróxido (PO)	orgánico	Ejemplo 1	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo 2	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo Comparativo 3
Posición de inyección	Material	(kg/h)	(kg/h)	(kg/h)	(kg/h)	(kg/h)
Punto de Inyección #1	TBPO	0,89	0,86	0,89	0,87	0,86
Punto de Inyección #1	DTBP	0,37	0,36	0,38	0,37	0,36
Punto de Inyección #2	TBPO	1,30	1,35	1,69	1,69	1,22
Punto de Inyección #2	DTBP	0,55	0,57	0,71	0,71	0,52
Punto de Inyección #3	TBPO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Punto de Inyección #3	DTBP	0,63	0,64	0,79	0,78	0,59

Para los Ejemplos 1 y 2, se inyecta una mezcla de dos agentes de transferencia de cadena - un CTA con una Cs menor que uno (propionaldehído o "PA") y un CTA con una Cs mayor que uno (terc-dodecilmercaptano o "TDM") - en el fluido del procedimiento en la entrada del hipercompresor 205A paralelo. El TDM es Sulfole® 120 Mercaptan de Chevron Philips Chemical Co. de Woodlands, Texas. Cuando se usa más de un CTA en el procedimiento descrito, los CTA son bombeados individualmente y se mezclan juntos en línea. Siendo alimentadas en la entrada de los hipercompresores 205A paralelos, las mezclas de CTA para los Ejemplos 1 y 2 son alimentadas sólo a la parte frontal del reactor 202 de tubos vía el conducto 212 de alimentación de la primera zona de reacción. Los Ejemplos

Comparativos 1 y 2 también son “alimentados frontalmente” al reactor 202 de tubos de la misma manera; sin embargo, sólo se alimenta PA durante esas realizaciones del procedimiento. El Ejemplo Comparativo 3, como los Ejemplos Comparativos 1 y 2, sólo usa PA como su agente de transferencia de cadena, pero el procedimiento del Ejemplo Comparativo 3 no alimenta la cantidad completa de CTA a la parte frontal del reactor 202 de tubos. Aunque no se muestra en la Figura 4, se alimenta una porción de la alimentación de CTA para el Ejemplo Comparativo 3 a las zonas de reacción segunda y tercera. Esto se lleva a cabo por inyección de una porción de la alimentación de CTA a la entrada de los hipercompresores 205B paralelos. Como se discutió previamente, la descarga de fluido del procedimiento del hipercompresor 205B paralelo se alimenta a las zonas de reacción segunda y tercera usando el conducto 214 de alimentación de las zonas de reacción aguas abajo.

Las cantidades y composiciones de las alimentaciones de CTA para los procedimientos comparativos son las únicas variables de control cambiadas entre los funcionamientos del procedimiento comparativo de los Ejemplos 1 y 2 y Ejemplos Comparativos 1 y 2. Las otras variables del procedimiento controladas se fijan a valores comparables para las cuatro realizaciones.

La Tabla 4 muestra las cantidades y composición de los agentes de transferencia de cadena que se usan en el procedimiento descrito.

Tabla 4: Caudales máxicos de agente de transferencia de cadena para los Ejemplos 1 y 2 y Ejemplos Comparativos 1, 2 y 3. Obsérvese que "Alimentación Frontal" se refiere a los CTA que son alimentados al tubo del reactor vía el conducto de alimentación de la primera zona de reacción y que "Alimentación Aguas Abajo" se refiere a los CTA que son alimentados al tubo del reactor vía el conducto de alimentación de las zonas de reacción aguas abajo.

Localización de Adición de Agente de Transferencia de Cadena	Ejemplo 1	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo 2	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo Comparativo 3
	(kg/h)	(kg/h)	(kg/h)	(kg/h)	(kg/h)
tipos CTA	PA+TDM	PA	PA+TDM	PA	PA
Velocidad Frontal - PA	15,5	22,6	15,1	23,0	19,5
Velocidad Aguas Abajo - PA	0,0	0,0	0,0	0,0	4,0
Alimentación Frontal - TDM	14,0	0,0	14,0	0,0	0,0
Alimentación Aguas Abajo - TDM	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

El caudal másico, en kg/hora, de los agentes de transferencia de cadena en el reactor 202 de tubos depende de muchos factores, tales como el gasto y la solubilidad, pero lo más notablemente las constantes de transferencia de cadena relativas de los dos o más CTA. Por ejemplo, en el Ejemplo 1 y 2, el caudal másico del agente de transferencia de cadena que tiene una C_s mayor que 1 (TDM) es menor que el caudal másico del agente de transferencia de cadena que tiene una C_s mayor que 1 (PA).

El caudal molar, en kg/mol, de un agente de transferencia de cadena se refiere al caudal másico tomando el caudal másico del CTA y dividiendo por el peso molecular del CTA en kg/mol. Por ejemplo, el peso molecular de PA es 0,058 kg/g-mol. El peso molecular de TDM es 0,201 kg/g-mol.

Las condiciones del procedimiento de tubo del reactor usadas para fabricar los Ejemplos 1 y 2 y Ejemplos Comparativos 1, 2 y 3 se proporcionan en la Tabla 5.

ES 2 575 004 T3

Tabla 5: Condiciones de producción y resultados para los Ejemplos 1 y 2 y Ejemplos Comparativos 1, 2 y 3. Obsérvese que "ACR" significa "agua de la camisa de refrigeración".

Funcionamiento de Prueba	Unidades	Ejemplo 1	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo 2	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo Comparativo 3
Presión de Entrada al Reactor	MPa (bar)	233 (2.331)	233 (2.329)	233 (2.330)	233 (2.330)	232 (2.320)
Zona de Reacción 1 - Temperatura de Iniciación	°C	140,0	140,0	140,0	140,0	145,0
Zona de Reacción 1 - Temperatura Máxima	°C	284,7	285,1	286,8	287,1	287,7
Zona de Reacción 1 - Temperatura de Salida	°C	201,4	204,6	201,7	205,2	203,4
Temperatura del Fluido del Procedimiento Aguas Abajo	°C	70,3	65,9	69,1	64,1	67,7
Zona de Reacción 2 - Temperatura de Iniciación	°C	150,1	149,8	150,0	149,9	150,0
Zona de Reacción 2 - Temperatura Máxima	°C	290,4	290,2	295,6	295,3	287,3
Zona de Reacción 2 - Temperatura de Salida	°C	228,8	230,5	231,3	232,5	229,5
Zona de Reacción 3 - Temperatura de Iniciación	°C	211,2	214,0	213,5	214,9	213,0
Zona de Reacción 3 - Temperatura Máxima	°C	290,2	289,7	295,1	294,6	288,0
Temperatura Agua de Entrada - ACR	°C	168,6	168,6	168,9	168,9	168,7
Delta T - ACR - Zona de Reacción 1	°C	21,4	20,9	21,3	20,9	21,7
Delta T - ACR - Zona de Reacción 2	°C	23,1	23,0	24,4	24,0	22,2
Delta T - ACR - Zona de Reacción 3	°C	10,8	10,8	10,8	10,8	10,7
Caudal - ACR - Zona de Reacción 1	MT/h	100	100	100	100	100
Caudal - ACR - Zona de Reacción 2	MT/h	120	120	120	120	120
Caudal - ACR - Zona de Reacción 3	MT/h	210	210	210	210	210

Funcionamiento de Prueba	Unidades	Ejemplo 1	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo 2	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo Comparativo 3
Alimentación de Etileno Fresca	MT/h	15,6	15,4	16,1	15,9	15,2
Producción de Etileno en Reactor de Tubo	MT/h	55,7	56,0	55,9	56,1	56,0
Conversión de Etileno	%	27,7	27,3	28,4	28,0	26,9
Tasa de Producción de Polietileno	MT/h	15,4	15,3	15,9	15,7	15,0

Se puede observar de los datos proporcionados en la Tabla 5 que existe evidencia de los efectos de la supresión de las cadenas de polímero de peso molecular alto tempranas en el procedimiento debido a la presencia de los agentes de transferencia de cadena de Cs alta. Como se muestra en la Tabla 4, el agente de transferencia de cadena de Cs alta, TDM, es alimentado sólo al procedimiento - y sólo a la parte frontal del procedimiento - durante las realizaciones para los Ejemplos 1 y 2. En las condiciones del procedimiento indicadas en la Tabla 5, TDM, el agente de transferencia de cadena de Cs alta, presenta una Cs mayor que 1 pero menor que 100 y que de PA, el CTA de Cs baja, presenta una Cs menor que 1 pero mayor que 0,05.

En cuanto a la comparación de la condición del procedimiento entre Ejemplo 1 y Ejemplo Comparativo 1, Ejemplo 2 y Ejemplo Comparativo 2, se puede observar por las Tablas 3-5 que excepto para las alimentaciones y las cantidades de CTA, las condiciones fueron comparables. Como se muestra en la Tabla 5, las condiciones del procedimiento para los Ejemplos 1 y 2 indican supresión de cadenas poliméricas de alto peso molecular por las condiciones de tratamiento mejoradas en las zonas de reacción primera y segunda. Los Ejemplos Comparativos 1 y 2 muestran cada uno un mayor diferencial de temperatura de "Zona de Reacción 1 - Temperatura de Salida" y menor "Delta T - ACR - Zona de Reacción 1" frente a las realizaciones del procedimiento del Ejemplo análogo y comparable. Dado que la Temperatura del Agua de la Entrada "- ACR" y el "Caudal - ACR - Zona de Reacción 1" se mantienen constantes para las cuatro realizaciones, es fácil concluir que hay mejor transferencia de calor en la Zona de Reacción 1 durante las dos realizaciones del Ejemplo que de las dos realizaciones del Ejemplo Comparativo.

La mejora en la transferencia de calor de la Zona de Reacción 1 tiene un impacto de energía positivo en el resto del sistema de reacción. Para todas las realizaciones, se fija como objetivo que la temperatura de iniciación para la segunda zona de reacción sea alrededor de 150°C. Dado que la "Zona de Reacción 1 - Temperatura de Salida" es mayor que este objetivo de temperatura, el fluido del procedimiento en el conducto 214 de la alimentación de las zonas de reacción aguas abajo se enfría antes de inyección en el tubo 202 del reactor en el punto de inyección #2 (272) justo lo suficiente para compensar la temperatura del sistema de reacción y alcanzar el objetivo de temperatura. Debido a que la "Zona de Reacción 1 - Temperatura de Salida" para cada Ejemplo es relativamente más fría que su análogo Ejemplo Comparativo, el fluido del procedimiento en el conducto 214 de alimentación de las zonas de reacción aguas abajo no tiene que ser enfriado tanto para compensar la temperatura del sistema de reacción en este punto para satisfacer el objetivo de temperatura. Esto se observa en el valor de la "Temperatura del Fluido del Procedimiento Aguas Abajo", que es la temperatura del fluido del procedimiento inyectado en el tubo 202 del reactor alimentado a través del conducto 214 de alimentación de las zonas de reacción aguas abajo. Para los Ejemplos, este valor de temperatura es ligeramente mayor que el mismo valor para los Ejemplos Comparativos debido a que no se requiere tanto enfriamiento del sistema de reacción vía inyección de fluido del procedimiento adicional en el punto de inyección #2 (272) para compensar la temperatura del sistema de reacción para satisfacer el objetivo de 150°C (como se ilustra además por el valor de "Zona de Reacción 2 - Temperatura de Iniciación").

Se observa una realización mejorada similar en las zonas de reacción segunda y tercera. En la segunda zona de reacción, "Zona de Reacción 2 - Temperatura de Salida" es menor y "Delta T - ACR - Zona de Reacción 2" es mayor, que indica transferencia de calor mejorada en la segunda zona de reacción para los Ejemplos sobre los Ejemplos Comparativos análogos. Esto también conduce a una menor "Zona de Reacción 3 - Temperatura de Iniciación" para los Ejemplos, ya que la parte final del fluido del procedimiento es inyectada al procedimiento. Esto da como resultado un diferencial de temperatura más amplio entre la "Zona de Reacción 3 - Temperatura de Iniciación" y "Zona de Reacción 3 - Temperatura Máxima" para los Ejemplos sobre los Ejemplos Comparativos, indicando que tiene lugar una mayor cantidad de conversión de etileno en esta zona.

La indicación final teniendo en cuenta la mejora del procedimiento es el consumo de etileno y la producción de polietileno. Como se muestra en la Tabla 5, "Alimentación de Etileno Fresca", "Conversión de Etileno" y "Tasa de Producción de Polietileno" son todas mayores como resultado de la capacidad de eliminación de calor total mejorada en el sistema de reacción de tubos.

En la inspección más estrecha de los datos en la Tabla 5, los procedimientos descritos mostrarían una diferencia incluso mayor entre los valores de conversión de etileno y tasa de producción si las Temperaturas del Fluido del Procedimiento Aguas Abajo de los Ejemplos y Ejemplos Comparativos se forzaran a estar más próximas entre sí y más comparables. Comparando el Ejemplo 1 y Ejemplo 1 Comparable, la diferencia entre los valores de Conversión de Etileno es 0,4%, que favorece el Ejemplo 1. Forzar a que la Temperatura del Fluido del Procedimiento Aguas Abajo del Ejemplo Comparativo 1 sea una temperatura mayor más próxima al valor para el Ejemplo 1 daría como resultado una Zona de Reacción 3 del Ejemplo Comparativo 1 - Temperatura de Iniciación mayor debido a que la temperatura no está controlada, a diferencia de la Zona de Reacción 2 - Temperaturas de Iniciación. La mayor temperatura de iniciación para la tercera zona del Ejemplo Comparativo 1 daría como resultado una caída en la eficacia de la conversión de etileno total. Se mantendría la misma tendencia para el Ejemplo 2 y Ejemplo Comparativo 2.

Caracterización de Ejemplos y Ejemplos Comparativos.

Se realiza análisis GPC-3D en los polímeros del producto de los Ejemplos 1 y 2 y Ejemplos Comparativos 1, 2 y 3. Adicionalmente, el Ejemplo Comparativo 4 es un material de LDPE comercialmente disponible y Estándar 1 Lineal es un estándar de polietileno lineal de IF 1. Estos resultados se resumen en las Tablas 6 – 8; en estas tablas un subíndice "GPC" se refiere a una medición de calibración convencional y "abs" se refiere a una medición absoluta (dispersión de luz).

Tabla 6: Análisis GPC convencional de los Ejemplos 1-2 y Ejemplos Comparativos 1-4.

Muestra	M _n , GPC (g/mol)	M _p , GPC (g/mol)	M _z , GPC (g/mol)	(M _p /M _n), GPC
Ejemplo 1	15.990	79.330	186.100	4,96
Ejemplo Comparativo 1	14.140	81.400	207.300	5,76
Ejemplo 2	15.620	81.820	195.200	5,24
Ejemplo Comparativo 2	15.560	85.190	227.300	5,47
Ejemplo Comparativo 3	15.470	80.960	206.600	5,23
Ejemplo Comparativo 4	15.350	97.560	270.000	6,36

Tabla 7: Análisis GPC absoluto de los Ejemplos 1-2 y Ejemplos Comparativos 1-4.

Muestra	M _{p,Abs} (g/mol)	M _{z, Abs} (g/mol)	M _{p, Abs} / M _{p,GPC}
Ejemplo 1	119.740	459.500	1,51
Ejemplo Comparativo 1	121.630	489.700	1,49
Ejemplo 2	127.270	534.300	1,56
Ejemplo Comparativo 2	129.030	506.300	1,51
Ejemplo Comparativo 3	122.220	509.900	1,51
Ejemplo Comparativo 4	155.070	576.800	1,59

Tabla 8: Viscosidad intrínseca y gpcBR de análisis GPC-3D de los Ejemplos 1-2 y Ejemplos Comparativos 1-4.

Muestra	IV _p (dl/g)	IV _z (dl/g)	gpcBR
Ejemplo 1	0,94	1,34	0,97
Ejemplo Comparativo 1	0,94	1,38	0,99
Ejemplo 2	0,96	1,37	1,03
Ejemplo Comparativo 2	0,94	1,41	1,09
Ejemplo Comparativo 3	0,94	1,38	1,01
Ejemplo Comparativo 4	0,99	1,49	1,26

A partir de la Tabla 6 se puede observar que ambos Ejemplos 1 y 2 presentan una relación M_p/M_n más estrecha por GPC convencional que de sus Ejemplos Comparativos relacionados. Las relaciones M_p/M_n comparativamente más estrechas de ambos Ejemplos indican que los materiales del Ejemplo pueden proporcionar beneficios en propiedades mecánicas así como claridad mejorada y turbidez reducida en películas cuando se compara con los Ejemplos Comparativos. Adicionalmente, ambos Ejemplos presentan menores relaciones M_p/M_n que el Ejemplo Comparativo 4. El M_z es menor para los Ejemplos en la Tabla 6 en comparación con los Ejemplos Comparativos. Un valor menor para M_z , que se refiere a colas de peso molecular alto inferiores, se sabe también que está asociado a un valor de turbidez menor. El peso molecular superior proporciona mayor resistencia a la fusión y aumenta la probabilidad de rugosidad superficial en el tratamiento de la película. La rugosidad superficial se cree que ejerce impacto de manera negativa sobre la turbidez de la superficie. La relación de peso molecular promedio ponderal absoluto, $M_{p,Abs}$, sobre el peso molecular promedio ponderal convencional, $M_{p,GPC}$, como se muestra en la Tabla 7 indica que la ramificación de cadena larga existe en todos los Ejemplos y los cuatro Ejemplos Comparativos ya que el valor es mayor que uno.

Un polímero lineal proporcionaría un valor de gpcBR que se espera que sea o esté cerca de cero. Típicamente, a medida que aumenta el nivel de ramificación de cadena larga, aumenta el valor del índice gpcBR desde el valor de cero. Como se puede observar por la información de la ramificación en la Tabla 8, los Ejemplos muestran ramificación de cadena larga ligeramente menor que sus Ejemplos Comparativos relacionados. Esto se esperaría dado que el material de alto peso molecular se suprime temprano en la formación de los Ejemplos pero no en los Ejemplos Comparativos.

Los resultados de análisis DSC usando el método DSC para los Ejemplos 1 y 2 y Ejemplos Comparativos 1-4 se indican en la Tabla 9.

Tabla 9: Datos DSC para los Ejemplos y Ejemplos Comparativos 1-4.

Muestra	T _m (°C)	Calor de fusión (J/g)	% de Crist.	T _c (°C)	Densidad (g/cm ³)
Ejemplo 1	112,3	151,7	52,0	100,8	0,925
Ejemplo Comparativo 1	113,0	150,6	51,6	100,6	0,925
Ejemplo 2	112,0	151,2	51,8	100,1	0,924
Ejemplo comparativo 2	112,2	151,6	51,9	100,4	0,925
Ejemplo comparativo 3	113,1	148,6	50,9	100,7	0,925
Ejemplo Comparativo 4	111,5	149,2	51,1	99,5	0,923

Para una densidad determinada, las dos muestras del Ejemplo presentan en general un calor de fusión superior cuando se compara con los Ejemplos Comparativos.

Los resultados del análisis de azufre usando el método de Concentración Total de Azufre para los Ejemplos 1 y 2 y Ejemplos Comparativos 1 y 2 se indican en la Tabla 10.

- 5 Tabla 10: XRF detectó concentración de azufre en las muestras de polímero a base de etileno. Ejemplos 1 y 2 y Ejemplos Comparativos 1 y 2.

Muestra	XRF midió concentración de S ppm (en peso)
Ejemplo 1	143
Ejemplo Comparativo 1	0
Ejemplo 2	147
Ejemplo Comparativo 2	0

- 10 El análisis XRF de los Ejemplos 1 y 2 muestra el valor de concentración de azufre como resultado del compuesto de agente de transferencia de cadena de Cs alta que contiene azufre (en este caso, TDM) usado en la producción del Ejemplo 1 y 2. Puesto que no se usa CTA que contenga azufre para los Ejemplos Comparativos 1 y 2, no se espera azufre en esas muestras y no se encuentra ninguno.

- 15 El análisis de Viscosidad a Cizallamiento Cero, η_0 , se indica para los dos Ejemplos, los Ejemplos Comparativos análogos y varios Ejemplos Comparativos comercialmente disponibles en la Tabla 11. Para observar mejor la relación, se define el factor denominado "Zg" como el log viscosidad de cizallamiento cero multiplicado por la relación del peso molecular promedio ponderal convencional al peso molecular promedio ponderal absoluto como se muestra en la Ecuación 12:

$$Zg = \text{Log } \eta_0^* (M_{p, \text{GPC}} / M_{p, \text{Abs}}) \quad (\text{Ec. 12})$$

- 20 Tabla 11: Densidad, índice de fusión, peso molecular promedio ponderal (GPC y Absoluto y sus valores logarítmicos), viscosidad de cizallamiento cero y su valor logarítmico y la relación Zg para los Ejemplos y Ejemplos Comparativos.

Muestra	Densidad (g/cc)	I ₂ (g/10 min)	M _{p, GPC} (g/mol)	M _{p, Abs} (g/mol)	η_0 190°C. (Pa.s)	Log (M _{p, GPC} (g/mol))	Log (M _{p, Abs} (g/mol))	Zg = Log η_0^* (M _{p, GPC} / M _{p, Abs})
Ejemplo 1	0,925	1,10	79.330	119.740	12.830	4,90	5,08	2,72
Ejemplo 2	0,924	1,08	81.820	127.270	13.630	4,91	5,10	2,65
EC 1	0,925	1,13	81.400	121.630	14.540	4,91	5,09	2,79
EC 2	0,925	1,11	85.190	129.030	14.940	4,93	5,11	2,76
EC 3	0,925	1,04	80.960	122.220	16.150	4,91	5,09	2,79
EC 4	0,923	0,82	97.560	155.070	24.160	4,99	5,19	2,76
EC 5	0,928	0,37	100.680	219.740	46.130	5,00	5,34	2,14
EC 6	0,923	0,78	84.440	171.110	15.590	4,93	5,23	2,07

ES 2 575 004 T3

Muestra	Densidad (g/cc)	I ₂ (g/10 min)	M _{p, GPC} (g/mol)	M _{p,Abs} (g/mol)	η ₀ 190°C. (Pa.s)	Log (M _{p, GPC} (g/mol))	Log (M _{p,Abs} (g/mol))	Zg = Log η ₀ * (M _{p, GPC} /M _{p,Abs})
EC 7	0,924	0,75	75.630	124.140	15.460	4,88	5,09	2,55
EC 8	0,927	0,70	103.690	208.620	31.890	5,02	5,32	2,24
EC 9	0,933	0,63	98.450	195.770	35.550	4,99	5,29	2,29
EC 10	0,928	0,64	92.940	166.120	34.620	4,97	5,22	2,54
EC 11	0,927	0,47	103.090	190.350	49.390	5,01	5,28	2,54
EC 12	0,920	0,15	142.110	370.280	189.086	5,15	5,57	2,03
EC 13	0,922	2,48	85.380	184.570	6.364	4,93	5,27	1,76
EC 14	0,919	0,39	124.830	348.570	59.307	5,10	5,54	1,71
EC 15	0,922	0,80	92.150	198.980	21.766	4,96	5,30	2,01
EC 16	0,916	28,49	76.140	184.120	469	4,88	5,27	1,10
EC 17	0,917	6,40	101.880	289.980	2.604	5,01	5,46	1,20
EC 18	0,924	1,76	82.500	175.320	9.249	4,92	5,24	1,87
EC 19	0,926	5,61	64.600	173.180	2.878	4,81	5,24	1,29
EC 20	0,923	0,26	128.410	294.580	107.690	5,11	5,47	2,19
EC 21	0,924	0,22	129.140	287.180	189.063	5,11	5,46	2,37
EC 22	0,924	0,81	104.040	222.980	29.021	5,02	5,35	2,08
EC 23	0,926	5,85	71.030	153.990	2.915	4,85	5,19	1,60
EC 24	0,924	2,01	88.900	190.140	9.082	4,95	5,28	1,85
EC 25	0,929	2,50	61.490	119.000	5.813	4,79	5,08	1,95
EC 26	0,924	0,79	98.690	160.590	25.178	4,99	5,21	2,70
EC 27	0,922	0,25	130.310	236.910	126.928	5,11	5,37	2,81
EC 28	0,924	3,41	77.990	125.750	4.479	4,89	5,10	2,26
EC 29	0,923	2,00	80.790	176.880	8.176	4,91	5,25	1,79
EC 30	0,923	1,00	91.360	204.310	18.293	4,96	5,31	1,91
EC 31	0,925	1,82	80.440	205.500	8.825	4,91	5,31	1,54

Muestra	Densidad (g/cc)	I ₂ (g/10 min)	M _{p, GPC} (g/mol)	M _{p, Abs} (g/mol)	η ₀ 190°C. (Pa.s)	Log (M _{p, GPC} (g/mol))	Log (M _{p, Abs} (g/mol))	Zg = Log η ₀ * (M _{p, GPC} /M _{p, Abs})
EC 32	0,923	0,81	93.110	236.090	24.085	4,97	5,37	1,73
EC 33	0,922	33,34	41.800	82.220	273	4,62	4,91	1,24
EC 34	0,921	2,09	89.780	171.160	6.662	4,95	5,23	2,01
EC 35	0,922	0,67	89.040	168.820	20.012	4,95	5,23	2,27
EC 36	0,923	4,09	113.280	249.620	4.304	5,05	5,40	1,65
EC 37	0,918	0,46	259.820	891.380	55.451	5,41	5,95	1,38
EC 38	0,912	200,00	68.130	186.700	58	4,83	5,27	0,64
EC 39	0,924	0,70	88.120	166.500	31.453	4,95	5,22	2,38
EC 40	0,918	7,89	145.200	419.340	1.881	5,16	5,62	1,13
EC 41	0,922	4,06	143.910	348.180	4.249	5,16	5,54	1,50
EC 42	0,921	4,63	123.360	276.410	3.639	5,09	5,44	1,59
EC 43	0,919	6,76	129.320	313.570	2.408	5,11	5,50	1,39
EC 44	0,923	19,60	66.960	129.380	669	4,83	5,11	1,46
EC 45	0,928	0,60	103.930	205.740	39.348	5,02	5,31	2,32
EC 46	0,931	3,20	71.630	146.670	4.607	4,86	5,17	1,79
Estándar Lineal 1	0,953	1,04	118.530	115.000	7.830	5,07	5,06	4,01

La relación entre Zg y el peso molecular absoluto se muestra en la Figura 5. Debido a la separación entre los Ejemplos y ambos los Ejemplos Comparativos análogos y comercialmente, se pueden establecer líneas de demarcación entre los grupos para hacer énfasis en la diferencia para un log de peso molecular promedio ponderal absoluto determinado. Como se muestra en la Figura 5, existe la siguiente relación numérica:

$$(3,6607 * \text{Log } M_{p, \text{Abs}}) - 16,47 < \text{Log } \eta_0^* (M_{p, \text{GPC}} / M_{p, \text{Abs}}) < (3,6607 * \text{Log } M_{p, \text{Abs}}) - 14,62. \quad (\text{Ec. 13})$$

Aunque no se muestra en la Figura 5, también existe la siguiente relación numérica basada en la información en la Tabla 11:

$$(3,6607 * \text{Log } M_{p, \text{Abs}}) - 16,47 < \text{Log } \eta_0^* (M_{p, \text{GPC}} / M_{p, \text{Abs}}) < (3,6607 * \text{Log } M_{p, \text{Abs}}) - 14,62 \quad (\text{Ec. 14})$$

10 para valores de log M_{p, Abs} menores que 5,23 y

$$2,675 < \text{Log } \eta_0^* (M_{p, \text{GPC}} / M_{p, \text{Abs}}) < (3,6607 * \text{Log } M_{p, \text{Abs}}) - 14,62 \quad (\text{Ec. 15})$$

para valores de $\log M_{p,Abs}$ iguales a o mayores que 5,23.

Los Ejemplos 1 y 2, que son polímeros a base de etileno, como se muestra en la Figura 5, comprenden además azufre.

- 5 Los datos de turbidez se indican para películas producidas a partir de ambos Ejemplos, los Ejemplos Comparativos análogos y varios Ejemplos Comparativos comercialmente disponibles en la Tabla 12. La Figura 6 muestra una representación gráfica de los datos proporcionados en la Tabla 12 para turbidez superficial/interna frente a índice de fusión (I_2).

Tabla 12: Densidad, índice de fusión, turbidez, turbidez interna, turbidez superficial y relación turbidez superficial/interna para los Ejemplos 1 y 2, Ejemplos Comparativos 1-4 y 47-82.

Muestra	Índice de fusión (I_2) (g/10 minutos)	Densidad (g/cm ³)	Turbidez (%)	Turbidez interna (%)	Turbidez superficial (%)	Relación Turbidez Superficial/Interna
Ejemplo 1	1,1	0,925	6,07	2,80	3,27	1,17
Ejemplo 2	1,1	0,924	6,08	2,96	3,12	1,05
Ejemplo Comparativo 1	1,1	0,925	6,80	2,48	4,32	1,74
Ejemplo Comparativo 2	1,1	0,925	6,81	2,58	4,23	1,64
Ejemplo Comparativo 3	1,1	0,925	6,92	2,82	4,10	1,45
Ejemplo Comparativo 4	0,82	0,923	8,53	2,00	6,53	3,27
Ejemplo Comparativo 47	0,63	0,926	7,23	1,79	5,43	3,03
Ejemplo Comparativo 48	0,64	0,928	7,11	2,06	5,05	2,46
Ejemplo Comparativo 49	0,47	0,927	7,57	1,68	5,89	3,51
Ejemplo Comparativo 50	0,37	0,928	6,06	1,92	4,13	2,15
Ejemplo Comparativo 51	0,69	0,923	9,63	1,65	7,98	4,84
Ejemplo Comparativo 52	0,52	0,929	9,42	1,40	8,02	5,74
Ejemplo Comparativo 53	1,7	0,924	6,40	1,91	4,49	2,35
Ejemplo Comparativo 54	0,89	0,924	7,38	1,81	5,57	3,07
Ejemplo Comparativo 55	2,1	0,918	16,94	1,51	15,43	10,22

ES 2 575 004 T3

Muestra	Índice de fusión (I ₂) (g/10 minutos)	Densidad (g/cm ³)	Turbidez (%)	Turbidez interna (%)	Turbidez superficial (%)	Relación Turbidez Superficial/Interna
Ejemplo Comparativo 56	2,0	0,920	5,39	2,84	2,55	0,90
Ejemplo Comparativo 57	0,73	0,920	6,24	2,18	4,06	1,86
Ejemplo Comparativo 58	0,23	0,921	9,74	0,51	9,23	18,10
Ejemplo Comparativo 59	0,70	0,922	5,56	1,04	4,52	4,35
Ejemplo Comparativo 60	2,1	0,922	4,63	1,82	2,81	1,54
Ejemplo Comparativo 61	0,26	0,919	12,72	0,53	12,19	23,00
Ejemplo Comparativo 62	2,4	0,927	4,98	2,90	2,08	0,72
Ejemplo Comparativo 63	1,8	0,925	5,99	2,20	3,79	1,72
Ejemplo Comparativo 64	0,76	0,925	11,16	1,55	9,61	6,20
Ejemplo Comparativo 65	1,9	0,920	6,17	1,47	4,70	3,20
Ejemplo Comparativo 66	0,83	0,921	4,80	1,13	3,67	3,25
Ejemplo Comparativo 67	0,76	0,924	5,97	1,32	4,65	3,52
Ejemplo Comparativo 68	2,0	0,925	5,20	2,22	2,98	1,34
Ejemplo Comparativo 69	2,6	0,925	7,70	3,38	4,32	1,28
Ejemplo Comparativo 70	0,30	0,917	12,09	0,36	11,73	32,58
Ejemplo Comparativo 71	0,26	0,922	5,65	0,74	4,91	6,64
Ejemplo Comparativo 72	1,9	0,919	5,38	1,17	4,21	3,60
Ejemplo Comparativo 73	2,3	0,920	4,92	1,61	3,31	2,06

Muestra	Índice de fusión (I ₂) (g/10 minutos)	Densidad (g/cm ³)	Turbidez (%)	Turbidez interna (%)	Turbidez superficial (%)	Relación Turbidez Superficial/Interna
Ejemplo Comparativo 74	0,81	0,922	6,69	1,12	5,57	4,97
Ejemplo Comparativo 75	0,73	0,924	6,88	1,42	5,46	3,85
Ejemplo Comparativo 76	1,9	0,924	4,49	2,07	2,42	1,17
Ejemplo Comparativo 77	2,1	0,921	5,36	1,51	3,85	2,55
Ejemplo Comparativo 78	2,3	0,931	6,77	3,21	3,56	1,11
Ejemplo Comparativo 79	3,6	0,931	7,38	4,24	3,14	0,74
Ejemplo Comparativo 80	2,7	0,923	6,83	2,01	4,82	2,40
Ejemplo Comparativo 81	2,0	0,922	7,04	0,42	6,62	15,76
Ejemplo Comparativo 82	0,92	0,924	7,72	1,30	6,42	4,94

Como se define en el método de Turbidez Superficial e Interna, descrito *infra* en la sección Métodos de Ensayo, turbidez superficial es la diferencia entre turbidez total y turbidez interna. Como se puede observar en la Tabla 12, los Ejemplos presentan un valor de turbidez superficial/interna relativamente inferior comparado con los Ejemplos Comparativos análogos. Estos resultados muestran que estrechando la M_p/M_n de los dos Ejemplos que se reduce la turbidez superficial cuando se compara con los Ejemplos Comparativos con un índice de fusión (I₂) similar. Se cree que la rugosidad superficial de las películas fabricadas a partir de los Ejemplos se reduce frente a los Ejemplos Comparativos, mejorando de ese modo el valor de la turbidez superficial. La relación turbidez superficial/interna muestra el efecto de cambios en la turbidez superficial en las propiedades de las películas en una extensión que normaliza las diferencias de densidad entre los productos poliméricos. La turbidez total de los Ejemplos se reduce frente a la de los Ejemplos Comparativos reduciendo la turbidez superficial.

Usando los datos de la Tabla 12, se muestra una representación gráfica de comparación en la Figura 6 entre la turbidez superficial, S, la turbidez interna, I, ambas en unidades de % y ambas determinadas usando el método de Turbidez Superficial e Interna y el índice de fusión (I₂). Debido a la separación entre los Ejemplos y ambos Ejemplos Comparativos análogos y comerciales, se puede establecer una línea de demarcación entre los dos grupos para hacer énfasis en la diferencia para un intervalo de índice de fusión (I₂) determinado. Como se muestra en la Figura 6, existe la siguiente relación numérica:

$$S/I \leq (-,057 \cdot I_2) + 1,98 \quad (\text{Ec. 16})$$

Aunque no se muestra en la Figura 6, también existe la siguiente relación numérica basada en los datos en la Tabla 12:

$$S/I \leq (-,057 \cdot I_2) + 1,85 \quad (\text{Ec. 17})$$

Para los polímeros a base de etileno descritos por las dos de estas relaciones, el intervalo de índice de fusión (I₂) puede ser desde 0,1 a 1,5. Para estos polímeros a base de etileno, los polímeros pueden comprender además azufre.

El Valor de Caracterización GPC-LS, Y, se indica para los Ejemplos, los Ejemplos Comparativos análogos y varios Ejemplos Comparativos comercialmente disponibles en la Tabla 13. Las Figuras 2 y 3, previamente descritas, muestran curvas de cromatograma LS de concentración normalizada y análisis de Caracterización GPC-LS para el Ejemplo 1 y Ejemplo Comparativo 4, respectivamente.

- 5 Tabla 13: Caracterización GPC-LS para los Ejemplos y ambos Ejemplos Comparativos (EC) análogos y comercialmente.

Muestra	Relación de A / B	x	Y	IF (I2) (g/10 minutos)	Densidad (g/cm ³)
Ejemplo 1	0,30	-10,9	3,3	1,1	0,925
Ejemplo 2	0,23	-10,9	2,5	1,1	0,924
Ejemplo Comparativo 1	0,20	-10,5	2,1	1,1	0,925
Ejemplo Comparativo 2	0,15	-11,3	1,7	1,1	0,925
Ejemplo Comparativo 3	0,20	-9,06	1,8	1,0	0,925
Ejemplo Comparativo 4	-0,03	-8,66	-0,3	0,82	0,923
Ejemplo Comparativo 83	0,02	0,57	0,0	0,15	0,920
Ejemplo Comparativo 84	0,26	0,19	-0,1	2,5	0,921
Ejemplo Comparativo 85	0,07	0,63	0,0	0,39	0,919
Ejemplo Comparativo 86	0,19	-0,14	0,0	0,80	0,923
Ejemplo Comparativo 87	0,23	0,99	-0,2	29	0,916
Ejemplo Comparativo 88	0,18	0,96	-0,2	6,4	0,917
Ejemplo Comparativo 89	0,35	0,41	-0,1	1,8	0,925
Ejemplo Comparativo 90	0,34	0,94	-0,3	5,6	0,927
Ejemplo Comparativo 91	0,06	0,38	0,0	0,26	0,923
Ejemplo Comparativo 92	-0,05	0,21	0,0	0,22	0,924
Ejemplo Comparativo 93	0,06	-0,12	0,0	0,81	0,925
Ejemplo Comparativo 94	0,25	0,52	-0,1	5,9	0,927
Ejemplo Comparativo 95	0,17	0,09	0,0	2,0	0,925
Ejemplo Comparativo 96	-0,13	0,89	0,1	4,1	0,924
Ejemplo Comparativo 97	0,34	1,20	-0,4	33	0,922
Ejemplo Comparativo 98	-0,11	1,22	0,1	4,1	0,921
Ejemplo Comparativo 99	0,13	1,51	-0,2	0,46	0,917

ES 2 575 004 T3

Muestra	Relación de A / B	x	Y	IF (I2) (g/10 minutos)	Densidad (g/cm ³)
Ejemplo Comparativo 100	-0,05	-0,99	0,0	2,1	0,920
Ejemplo Comparativo 101	-0,26	0,18	0,0	200	0,912
Ejemplo Comparativo 102	-0,08	1,30	0,1	8,2	0,917
Ejemplo Comparativo 103	0,04	-1,18	0,1	0,67	0,921
Ejemplo Comparativo 104	-0,06	-6,45	-0,4	0,79	0,923
Ejemplo Comparativo 105	-0,24	-2,06	-0,5	0,25	0,921
Ejemplo Comparativo 106	0,09	-6,56	0,6	3,4	0,924
Ejemplo Comparativo 107	-0,16	0,81	0,1	4,6	0,920
Ejemplo Comparativo 108	0,37	0,92	-0,3	1,8	0,925
Ejemplo Comparativo 109	0,28	0,68	-0,2	0,81	0,923
Ejemplo Comparativo 110	-0,13	1,06	0,1	6,8	0,919
Ejemplo Comparativo 111	0,16	-1,51	0,2	1,9	0,924
Ejemplo Comparativo 112	0,27	0,44	-0,1	1,9	0,920
Ejemplo Comparativo 113	0,31	-0,98	0,3	2,3	0,931
Ejemplo Comparativo 114	0,21	0,35	-0,1	0,64	0,923
Ejemplo Comparativo 115	0,37	-0,15	0,1	1,8	0,925
Ejemplo Comparativo 116	0,36	0,16	-0,1	0,83	0,921
Ejemplo Comparativo 117	0,10	0,08	0,0	0,23	0,921
Ejemplo Comparativo 118	0,44	1,13	-0,5	2,0	0,925
Ejemplo Comparativo 119	0,13	0,18	0,0	0,21	0,922
Ejemplo Comparativo 120	0,38	0,89	-0,3	2,7	0,923
Ejemplo Comparativo 121	0,08	0,19	0,0	0,30	0,917
Ejemplo Comparativo 122	-0,13	0,33	0,0	0,16	0,921
Ejemplo Comparativo 123	0,44	1,15	-0,5	2,6	0,925
Ejemplo Comparativo 124	-0,01	-1,05	0,0	0,81	0,922
Ejemplo Comparativo 125	0,32	0,77	-0,2	2,0	0,922

ES 2 575 004 T3

Muestra	Relación de A / B	x	Y	IF (I2) (g/10 minutos)	Densidad (g/cm ³)
Ejemplo Comparativo 126	0,00	0,22	0,0	2,0	0,921
Ejemplo Comparativo 127	0,05	0,49	0,0	0,26	0,919
Ejemplo Comparativo 128	0,32	0,77	-0,2	0,26	0,922
Ejemplo Comparativo 129	0,26	-0,35	0,1	0,91	0,924
Ejemplo Comparativo 130	0,17	-0,25	0,0	0,70	0,922
Ejemplo Comparativo 131	0,32	0,44	-0,1	2,3	0,923
Ejemplo Comparativo 132	0,24	0,27	-0,1	0,92	0,924
Ejemplo Comparativo 133	0,42	1,03	-0,4	0,76	0,924
Ejemplo Comparativo 134	-0,01	1,22	0,0	2,4	0,918
Ejemplo Comparativo 135	0,45	-0,79	0,4	3,6	0,931
Ejemplo Comparativo 136	0,25	0,10	0,0	2,2	0,927
Ejemplo Comparativo 137	0,37	0,81	-0,3	2,7	0,923
Ejemplo Comparativo 138	0,07	-1,18	0,1	0,76	0,925
Ejemplo Comparativo 139	0,24	0,03	0,0	2,1	0,922
Ejemplo Comparativo 140	0,14	0,03	0,0	1,9	0,919
Ejemplo Comparativo 141	0,53	0,31	-0,2	2,4	0,927
Ejemplo Comparativo 142	0,37	0,85	-0,3	2,7	0,923
Ejemplo Comparativo 143	0,30	0,49	-0,1	1,9	0,925
Ejemplo Comparativo 144	0,08	-0,86	0,1	2,1	0,921
Ejemplo Comparativo 145	0,02	0,53	0,0	0,26	0,918
Ejemplo Comparativo 146	0,04	-1,69	0,1	0,73	0,924
Ejemplo Comparativo 147	0,13	1,50	-0,2	0,43	0,919
Ejemplo Comparativo 148	0,12	1,49	-0,2	0,48	0,918
Ejemplo Comparativo 149	-0,01	-0,60	0,0	0,71	0,924
Ejemplo Comparativo 150	0,04	1,32	0,0	2,2	0,918
Ejemplo Comparativo 151	0,01	-1,36	0,0	2,4	0,920

Muestra	Relación de A / B	x	Y	IF (I ₂) (g/10 minutos)	Densidad (g/cm ³)
Ejemplo Comparativo 152	0,26	0,77	-0,2	2,0	0,922
Ejemplo Comparativo 153	-0,10	1,20	0,1	7,9	0,919
Ejemplo Comparativo 154	0,27	0,89	-0,2	6,6	0,927
Ejemplo Comparativo 155	0,34	0,65	-0,2	0,37	0,928
Ejemplo Comparativo 156	-0,08	0,21	0,0	0,70	0,927
Ejemplo Comparativo 157	-0,08	0,07	0,0	0,63	0,933
Ejemplo Comparativo 158	-0,05	-0,31	0,0	0,64	0,928
Ejemplo Comparativo 159	-0,09	-0,25	0,0	0,47	0,927
Ejemplo Comparativo 160	0,17	0,32	-0,1	0,92	0,921

Como se puede observar a partir de los datos presentados en la Tabla 13, ninguno de los Ejemplos Comparativos análogos o comercialmente presentan un valor de Caracterización GPC-LS que sea mayor que 2,1, mientras que los dos Ejemplos presentan un valor mayor que 2,1. La ecuación de Caracterización GPC-LS captura el efecto de suprimir el peso molecular de las cadenas formadas temprano en el reactor con un CTA de alta Cs, estrechando de ese modo la distribución de peso molecular al tiempo que se permite algo de ramificación de cadena larga, que es indicativo de que tiene lugar polietileno de baja densidad, en la parte última del procedimiento cuando predomina un CTA de baja Cs. Esto da como resultado un producto con un peso molecular inferior en el intervalo de peso molecular "valor de log PM de 6" (como se puede observar en la Figura 2) y valores de gpcBR menores (como se indica en la Tabla 8).

Se realiza un ensayo multipaso de extrusión en el Ejemplo 1 y Ejemplo Comparativo 3 para determinar la estabilidad atmosférica relativa del polímero de la invención sobre el polímero comparativo. Se usa un ensayo de 5 pases y se realiza por el método Multipaso de Extrusión, descrito *infra* en la sección Métodos de Ensayo. Las Tablas 14 y 15 muestran, respectivamente, las condiciones de cada pase para el Ejemplo 1 y Ejemplo Comparativo 3. La Figura 6 muestra el índice de fusión (I₂) del Ejemplo 1 y Ejemplo Comparativo 3 después de cada pase. Se ensaya el índice de fusión, I₂, en muestras tomadas antes de la campaña así como en muestras tomadas entre cada realización.

Tabla 14: Condiciones de alimentación y tratamiento para el Ejemplo 1 durante ensayo Multipaso de Extrusión de 5 pases.

Pase	Tasa de alimentación (kg/h) (lbs/h)	Temp. de fusión (°C)	Torque (m-g)	Presión de la boquilla MPa ((psi))
1	2,3 (5,0)	222	2.700	3-64 (520)
2	2,0 (4,5)	223	2.100	3-40 (485)
3	1,9 (4,2)	222	2.000	3-33 (475)
4	1,9 (4,3)	222	1.900	3-22 (460)
5	2,0 (4,4)	222	1.900	3-26 (465)

Tabla 15: Condiciones de alimentación y tratamiento para el Ejemplo Comparativo 3 durante ensayo Multipaso de Extrusión de 5 pases.

Pase	Tasa de alimentación (kg/h) (lbs/h)	Temp. de fusión (°C)	Torque (m-g)	Presión de la boquilla MPa ((psi))
1	2,1 (4,55)	224	2.700	3-43 (490)
2	1,8 (3,95)	226	2.200	3-22 (460)
3	2,1 (4,6)	221	2.300	3-5 (500)
4	2,1 (4,6)	223	2.300	3-5 (500)
5	2,1 (4,7)	222	2.300	3-5 (500)

Como se puede observar en la Figura 7, el Ejemplo Comparativo 3 muestra significativamente más degradación oxidativa que el Ejemplo 1 para las condiciones próximas a análogas dadas en las Tablas 14 y 15. El Ejemplo Comparativo 3 presenta una reducción del 23,0% en índice de fusión (1,061 g/10 min. "como se recibe" y 0,817 g/10 min. después del pase 5°) frente a una reducción del 11,3% en índice de fusión (1,125 g/10 min "como se recibe" y 0,998 g/10 min después del 5° pase) para el Ejemplo 1. Estos datos se resumen también en la Tabla 15 para el índice de fusión y también para el $M_{p,GPC}$ en la que se observa un cambio del 7,65% para el Ejemplo Comparativo 3 y sólo un cambio del 1,18% para el Ejemplo 1.

Tabla 16: Datos de extrusión de pases múltiples en el Ejemplo Comparativo 3 (EC 3) y Ejemplo 1 para 5 pases mostrando el cambio del índice de fusión I_2 y el cambio de peso molecular promedio ponderal $M_{p,GPC}$.

Muestra	Pase	I_2 (g/10 min)	% I_2 Cambio de Como Recibido	$M_{p,GPC}$ (g/mol)	$M_{p,GPC}$ % Cambio de Como se Recibe
EC 3	Como fue Recibido	1,06		86.510	
EC 3	1 ^{er} Pase	1,01	-5,28	86.650	0,16
EC 3	2° Pase	0,98	-8,04	87.960	1,68
EC 3	3 ^{er} Pase	0,88	-17,18	89.320	3,25
EC 3	4° Pase	0,86	-19,01	92.070	6,43
EC 3	5° Pase	0,82	-23,03	93.130	7,65
Ejemplo 1	Como fue Recibido	1,13		84.110	
Ejemplo 1	1 ^{er} Pase	1,07	-4,53	82.900	-1,44
Ejemplo 1	2° Pase	1,06	-5,96	84.580	0,56
Ejemplo 1	3 ^{er} Pase	1,06	-5,96	83.690	-0,50
Ejemplo 1	4° Pase	1,03	-8,62	84.530	0,50
Ejemplo 1	5° Pase	1,00	-11,29	85.100	1,18

Se recogen datos de Espectroscopía Mecánica Dinámica y se realizaron usando el método de Espectroscopía Mecánica Dinámica descrito *infra* en la sección Métodos de Ensayo. Las Figuras 8, 9 y 10 muestran, respectivamente, la superposición de viscosidad, la superposición de tan delta y análisis van Gorp-Palmen (Trinkle, S. y C. Friedrich, Rheologica Acta, 2.001. 40 (4): pág. 322-328) para los Ejemplos 1 y 2 y Ejemplos Comparativos 1-4. Estos datos se resumen en las Tablas 17 - 19.

5

Tabla 17: Datos de viscosidad de complejo mecánico dinámico a 190°C de Ejemplo 1 - 2 y Ejemplos Comparativos (EC) 1 - 4.

	Viscosidad (Pa-s) a 190°C					
Frecuencia (rad/s)	Ejemplo 1	EC 1	Ejemplo 2	EC 2	EC 3	EC 4
0,03	12.899	14.679	13.804	15.803	15.620	23.182
0,04755	12.533	14.375	13.359	15.339	15.172	21.795
0,07536	11.967	13.616	12.706	14.386	14.300	19.866
0,11943	11.224	12.577	11.830	13.172	13.156	17.635
0,18929	10.323	11.358	10.808	11.837	11.824	15.364
0,3	9.308	10.061	9.677	10.414	10.435	13.136
0,47547	8.227	8.744	8.503	9.018	9.040	11.082
0,75357	7.145	7.471	7.349	7.667	7.700	9.203
1,19432	6.102	6.290	6.243	6.432	6.463	7.547
1,89287	5.124	5.216	5.220	5.316	5.347	6.115
3	4.240	4.270	4.302	4.337	4.366	4.899
4,75468	3.460	3.451	3.499	3.496	3.522	3.885
7,53566	2.789	2.759	2.811	2.788	2.810	3.052
11,9432	2.221	2.182	2.232	2.200	2.219	2.377
18,9287	1.749	1.709	1.754	1.719	1.735	1.835
30	1.365	1.327	1.365	1.332	1.345	1.407
47,5468	1.054	1.021	1.053	1.024	1.034	1.070
75,3566	808	780	805	781	789	809
119,432	613	590	610	590	596	607
189,287	460	442	457	442	446	450
300	335	321	332	320	324	325

ES 2 575 004 T3

Tabla 18: Tan Delta a 190°C de Ejemplo 1 - 2 y Ejemplos Comparativos (EC) 1 - 4.

	Tan Delta a 190°C					
Frecuencia (rad/s)	Ejemplo 1	EC 1	Ejemplo 2	EC 2	EC 3	EC 4
0,03	8,66	6,37	7,70	5,56	5,87	3,66
0,04755	6,20	4,64	5,65	4,27	4,38	2,94
0,07536	4,69	3,63	4,31	3,39	3,46	2,45
0,11943	3,67	2,93	3,41	2,78	2,82	2,10
0,18929	2,96	2,45	2,79	2,34	2,37	1,83
0,3	2,46	2,10	2,34	2,02	2,04	1,63
0,47547	2,10	1,83	2,00	1,77	1,79	1,46
0,75357	1,82	1,62	1,75	1,57	1,59	1,33
1,19432	1,61	1,45	1,55	1,42	1,43	1,22
1,89287	1,43	1,32	1,39	1,29	1,29	1,12
3	1,30	1,20	1,26	1,18	1,19	1,05
4,75468	1,18	1,11	1,16	1,09	1,09	0,98
7,53566	1,09	1,03	1,06	1,01	1,02	0,92
11,9432	1,01	0,96	0,99	0,95	0,95	0,86
18,9287	0,94	0,90	0,92	0,89	0,89	0,82
30	0,88	0,85	0,86	0,84	0,84	0,78
47,5468	0,83	0,80	0,81	0,79	0,80	0,74
75,3566	0,78	0,76	0,77	0,76	-0,76	0,71
119,432	0,74	0,73	0,73	0,72	0,72	0,68
189,287	0,70	0,68	0,69	0,68	0,68	0,64
300	0,62	0,61	0,61	0,61	0,61	0,58

Tabla 19: Módulo complejo (G^*) en Pa y Ángulo de Fase a 190°C de Ejemplo (Ej.) 1 - 2 y Ejemplos Comparativos (EC) 1 - 4.

Ej. 1	Ej. 1	EC 1	EC 1	Ej. 2	Ej. 2	EC 2	EC 2	EC 3	EC 3	EC 4	EC 4
G^* (Pa)	Ángulo de fase	G^* (Pa)	Ángulo de fase	G^* (Pa)	Ángulo de fase	G^* (Pa)	Ángulo de fase	G^* (Pa)	Ángulo de fase	G^* (Pa)	Ángulo de fase
387	83,41	440	81,08	414	82,60	474	79,80	469	80,33	695	74,74
596	80,83	683	77,83	635	79,96	729	76,81	721	77,14	1.036	71,20
902	77,96	1.026	74,58	958	76,94	1.084	73,54	1.078	73,87	1.497	67,78
1.341	74,75	1.502	71,16	1.413	73,67	1.573	70,20	1.571	70,49	2.106	64,51
1.954	71,36	2.150	67,83	2.046	70,26	2.241	66,87	2.238	67,15	2.908	61,37
2.792	67,91	3.018	64,51	2.903	66,85	3.124	63,63	3.131	63,88	3.941	58,43
3.912	64,54	4.158	61,37	4.043	63,49	4.288	60,52	4.298	60,76	5.269	55,67
5.384	61,27	5.630	58,32	5.538	60,31	5.777	57,57	5.803	57,75	6.935	53,07
7.288	58,12	7.512	55,49	7.456	57,24	7.682	54,78	7.719	54,96	9.014	50,64
9.698	55,13	9.874	52,78	9.880	54,31	10.062	52,13	10.120	52,29	11.574	48,34
12.721	52,38	12.809	50,31	12.907	51,64	13.010	49,73	13.097	49,86	14.698	46,26
16.452	49,78	16.410	47,98	16.635	49,12	16.624	47,45	16.746	47,57	18.473	44,30
21.014	47,38	20.791	45,81	21.181	46,78	21.008	45,35	21.175	45,45	23.002	42,48
26.525	45,15	26.064	43,81	26.662	44,61	26.276	43,39	26.501	43,48	28.387	40,79
33.107	43,12	32.345	41,97	33.194	42,63	32.542	41,60	32.836	41,68	34.742	39,25
40.937	41,24	39.804	40,29	40.955	40,81	39.973	39,96	40.353	40,02	42.201	37,82
50.133	39,54	48.543	38,75	50.045	39,16	48.678	38,46	49.156	38,51	50.883	36,52
60.897	37,98	58.765	37,33	60.674	37,64	58.846	37,07	59.442	37,12	60.962	35,33
73.197	36,51	70.484	36,00	72.841	36,21	70.491	35,77	71.226	35,81	72.441	34,19
87.055	34,80	83.655	34,37	86.508	34,53	83.573	34,17	84.459	34,20	85.253	32,78
100.374	31,70	96.297	31,42	99.619	31,46	96.132	31,24	97.151	31,26	97.410	29,96

5 Como se muestra en las Figuras 8, las muestras inventivas muestran menos pseudoplasticidad que las muestras comparativas. Esto es un reflejo de la distribución de peso molecular más estrecha. Se espera que estos materiales puedan actuar con contrapresiones ligeramente mayores cuando se produce película que los Ejemplos Comparativos. Por otra parte, como resultado de la distribución de peso molecular más estrecha, se puede esperar que mejoren algunas propiedades de la película. En la Figura 9, las muestras inventivas muestran valores mayores

de $\tan \delta$ que las muestras comparativas por el intervalo de frecuencia medida completo. Los valores de $\tan \delta$ mayores reflejan un material menos elástico que resulta de nuevo de la distribución de peso molecular más estrecha. Se puede esperar que la alta elasticidad contribuya a caída de presión durante la extrusión, así esto puede ayudar en el tratamiento de este material. En la Figura 10 la representación gráfica de G^* frente a Ángulo de fase, las muestras inventivas también muestran mayor ángulo de fase al mismo valor de G^* que las muestras comparativas. Estos resultados indican que las muestras inventivas presentan tiempos de relajación más cortos y son menos elásticas que las muestras comparativas, que podía ser producido por su DPM más estrecha. Los tiempos de relajación más cortos pueden ser ventajosos en soplado de película, permitiendo que el material se relaje más rápidamente que los Ejemplos Comparativos y liberando así tensiones en la película antes de que cristalice la película.

Los valores de resistencia a la fusión para el Ejemplo 1 y 2 así como los Ejemplos Comparativos 1-4 se muestran en la Tabla 18. Los ensayos se realizan usando el método de Resistencia a la Fusión descrito *infra* en la sección Métodos de Ensayo. La resistencia a la fusión del Ejemplo 1 y 2 es menor que la de sus respectivos Ejemplos Comparativos 1 y 2, de nuevo debido a su distribución de peso molecular más estrecha cuando se compara con la muestra comparativa.

Tabla 18: Resistencia a la fusión cuando se determina por el método de Resistencia a la Fusión para los Ejemplos 1 y 2 y Ejemplos Comparativos 1-4.

Muestra	l_2 (190°C)	Densidad (g/cm ³)	Resistencia a la Fusión (cN)
Ejemplo 1	1,1	0,925	9,4
Ejemplo 2	1,1	0,924	10,2
Ejemplo Comparativo 1	1,1	0,925	9,9
Ejemplo Comparativo 2	1,1	0,925	11,0
Ejemplo Comparativo 3	1,0	0,925	10,8
Ejemplo Comparativo 4	0,82	0,923	16,5

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un polímero a base de etileno con una viscosidad de cizallamiento cero, η_0 , en Pascal-segundos a 190°C cuando se determina usando un método de Viscosidad de Cizallamiento Cero, un valor de peso molecular promedio ponderal absoluto, $M_{p,Abs}$, en g/mol y un valor de peso molecular promedio ponderal convencional, $M_{p,GPC}$, en g/mol, donde los valores numéricos de η_0 , $M_{p,Abs}$ y $M_{p,GPC}$ corresponden a la relación:

$$(3,6607 * \text{Log } M_{p,Abs}) - 16,47 < \text{Log } \eta_0 * (M_{p,GPC} / M_{p,Abs}) < (3,6607 * \text{Log } M_{p,Abs}) - 14,62,$$

y donde el polímero a base de etileno comprende además azufre.

2. El polímero a base de etileno de la reivindicación 1, donde los valores numéricos de η_0 , $M_{p,Abs}$ y $M_{p,GPC}$ corresponden a la relación:

10
$$(3,6607 * \text{Log } M_{p,Abs}) - 16,47 < \text{Log } \eta_0 * (M_{p,GPC} / M_{p,Abs}) < (3,6607 * \text{Log } M_{p,Abs}) - 14,62$$

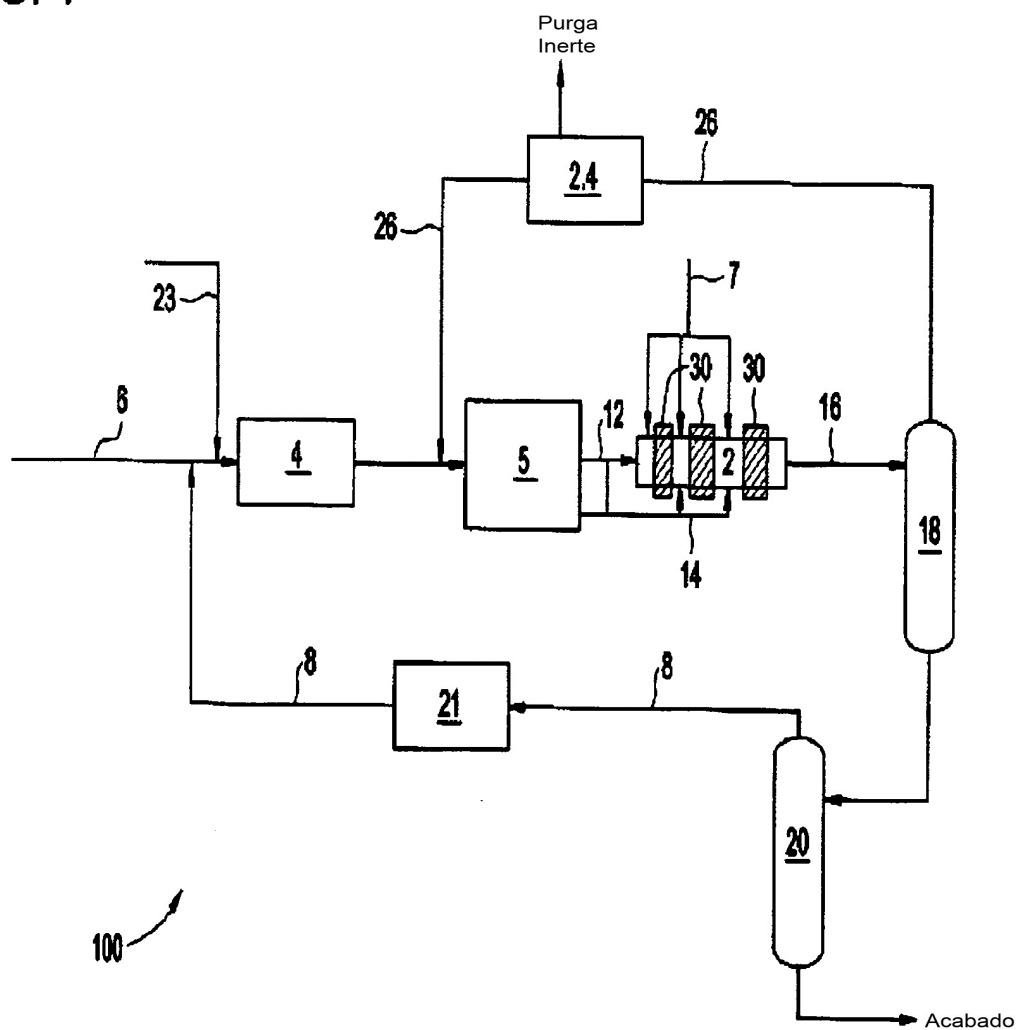
para valores de $\log M_{p,Abs}$ menores que 5,23 y donde los valores numéricos corresponden a la relación:

$$2,675 < \text{Log } \eta_0 * (M_{p,GPC} / M_{p,Abs}) < (3,6607 * \text{Log } M_{p,Abs}) - 14,62$$

para valores de $\log M_{p,Abs}$ iguales a o mayores que 5,23.

- 15 3. El polímero a base de etileno según la reivindicación 1, donde el polímero a base de etileno presenta ramificación de cadena larga cuando se caracteriza por un valor de gpcBR mayor que 0,05 cuando se determina por un Índice de Ramificación de gpcBR por el método GPC-3D.

FIG. 1



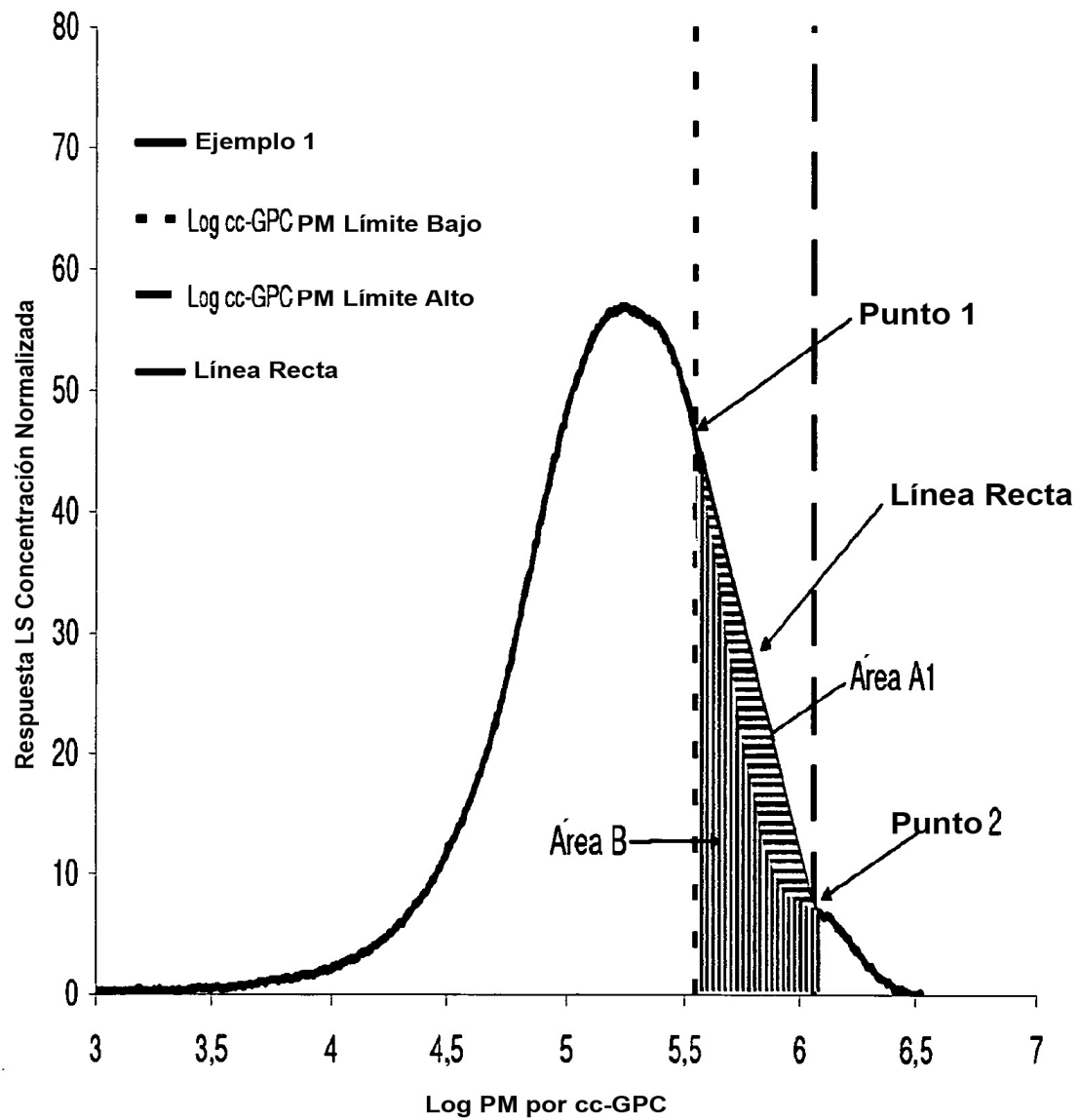


Figura 2

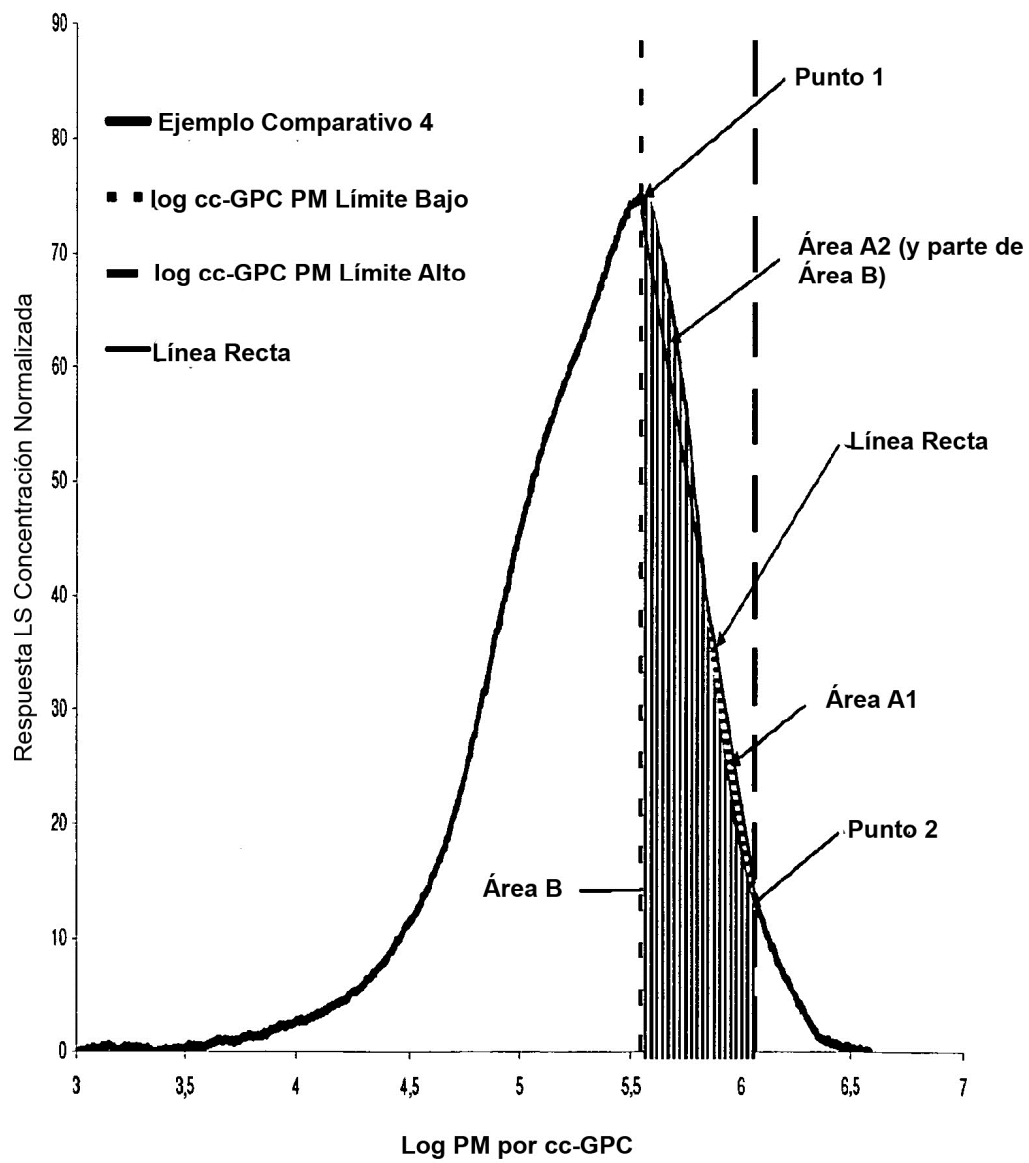


Figura 3

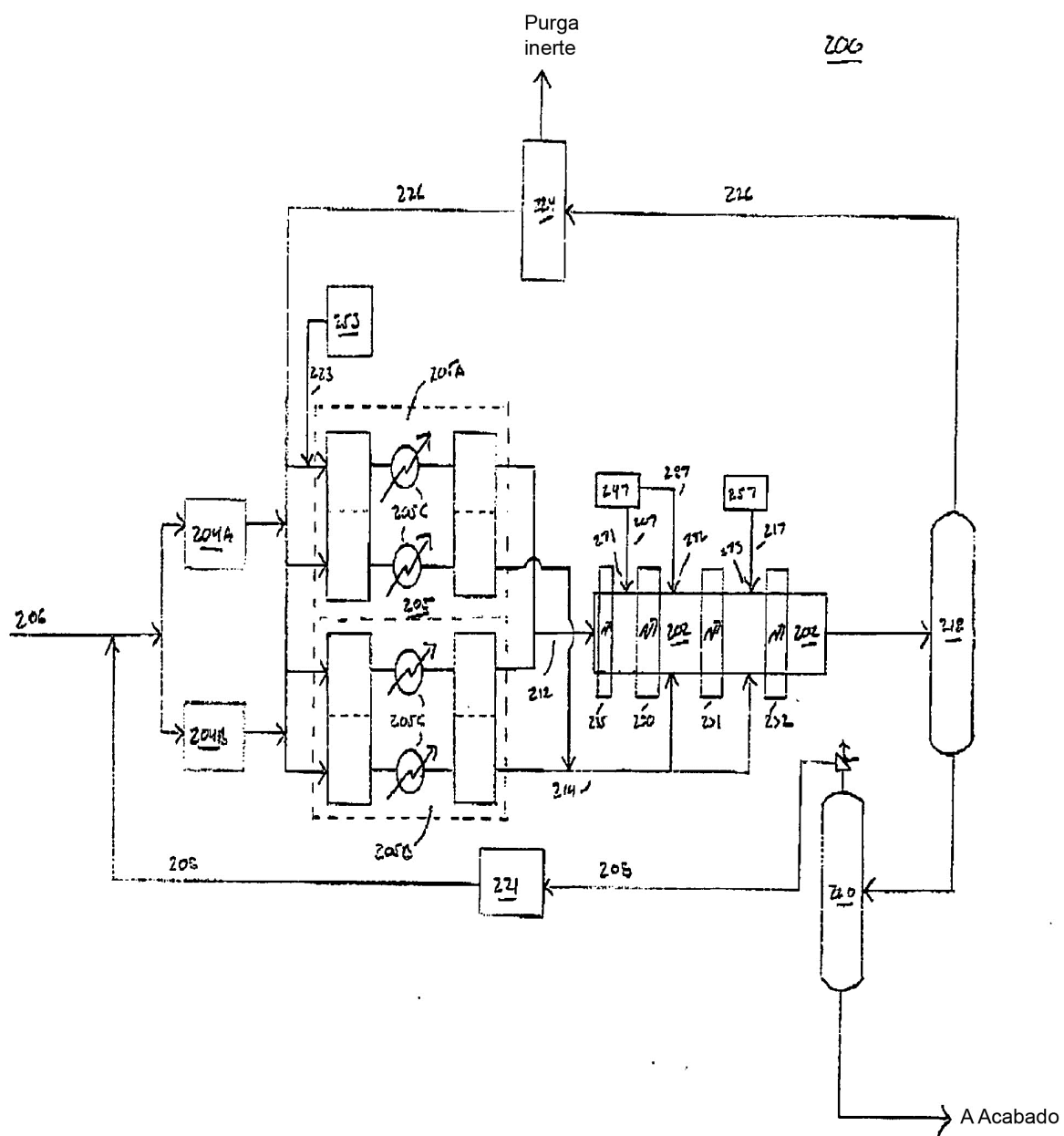


Figura 4

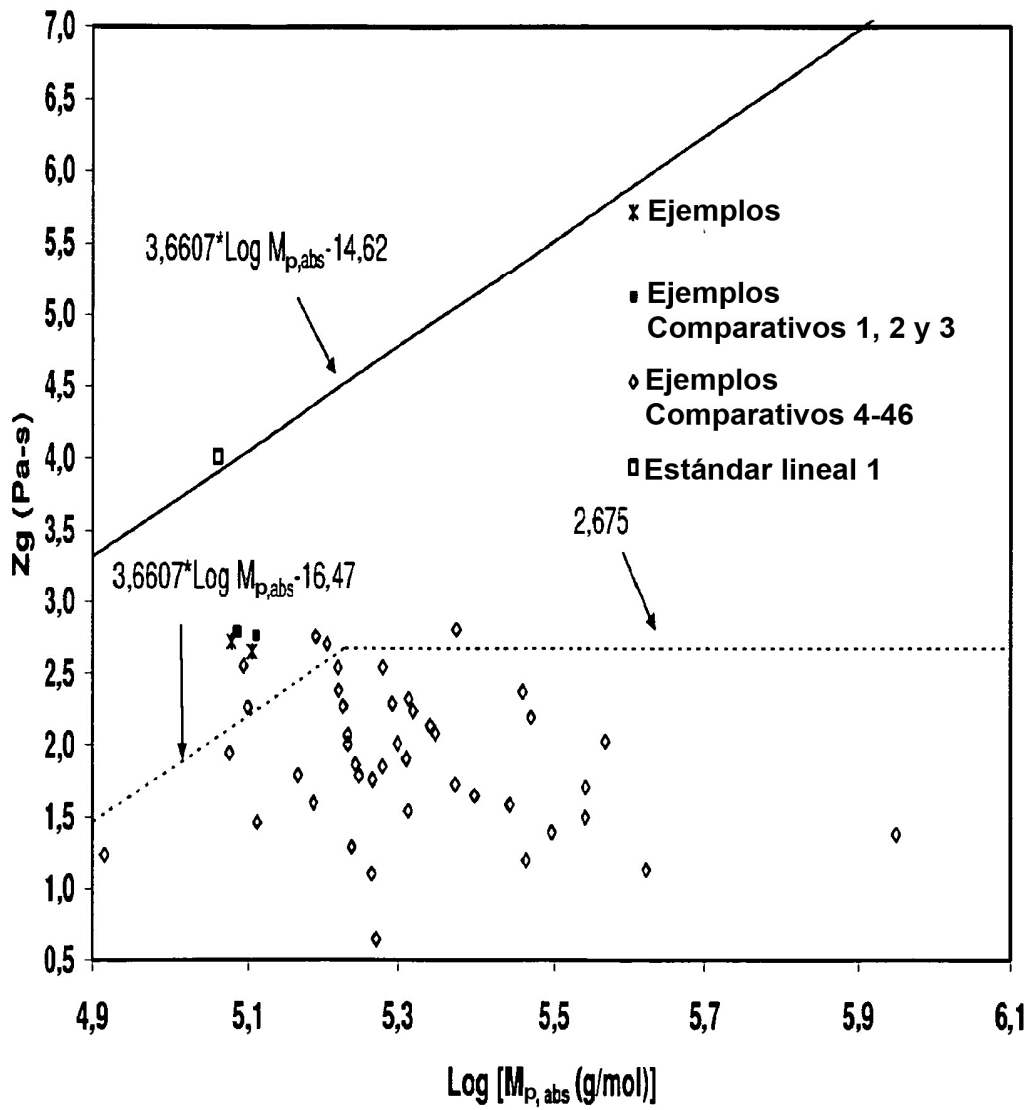


Figura 5

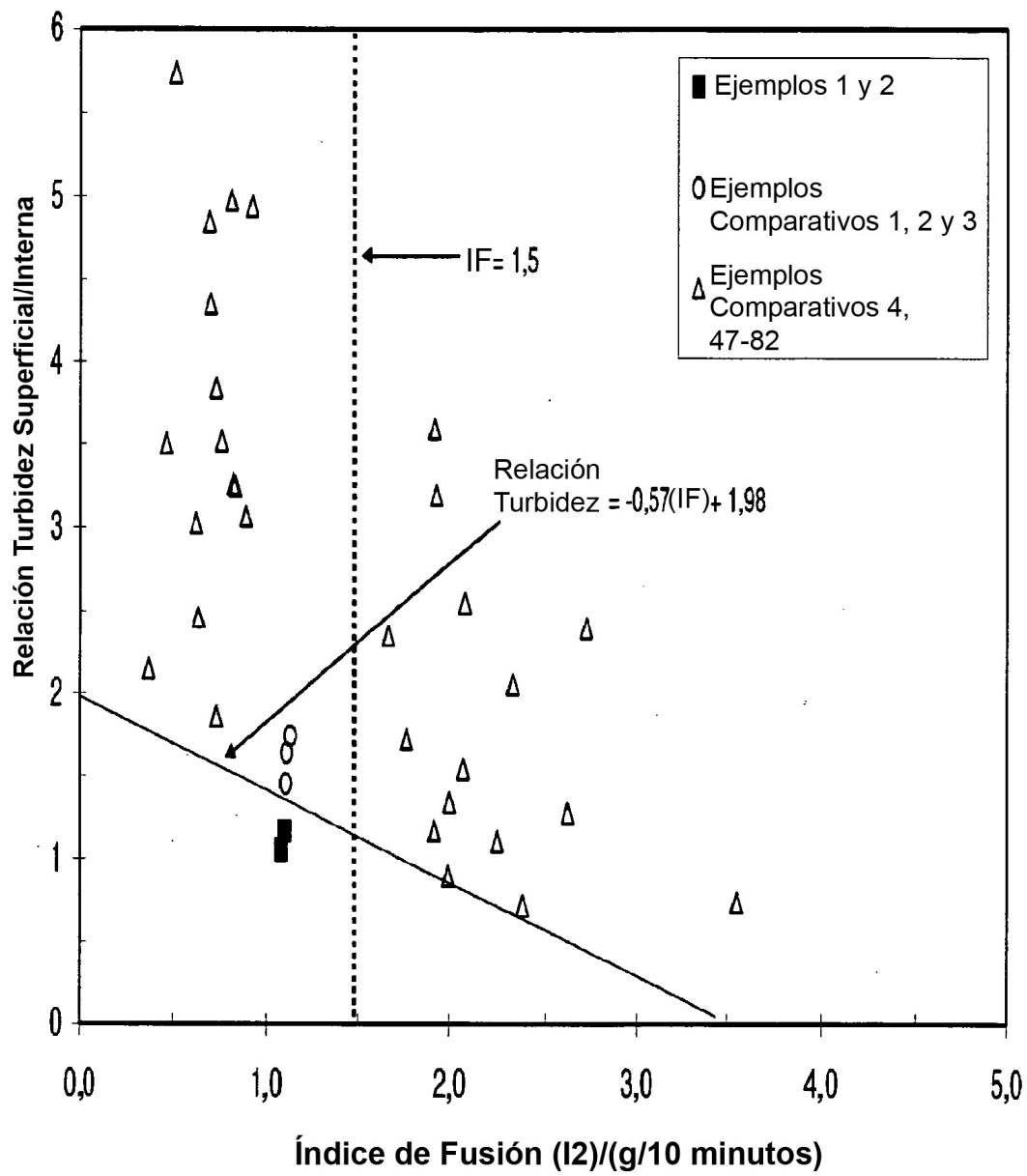


Figura 6

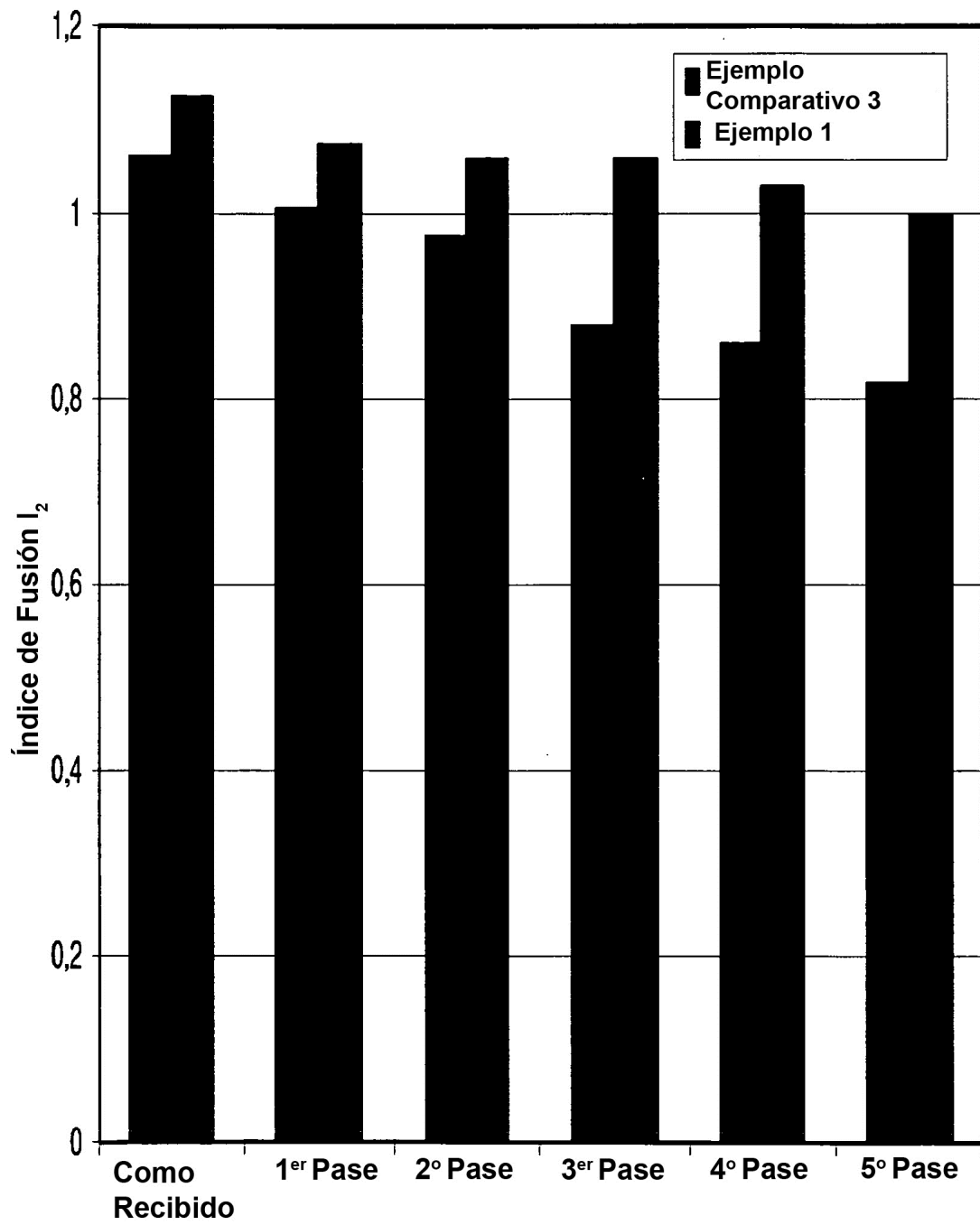


Figura 7

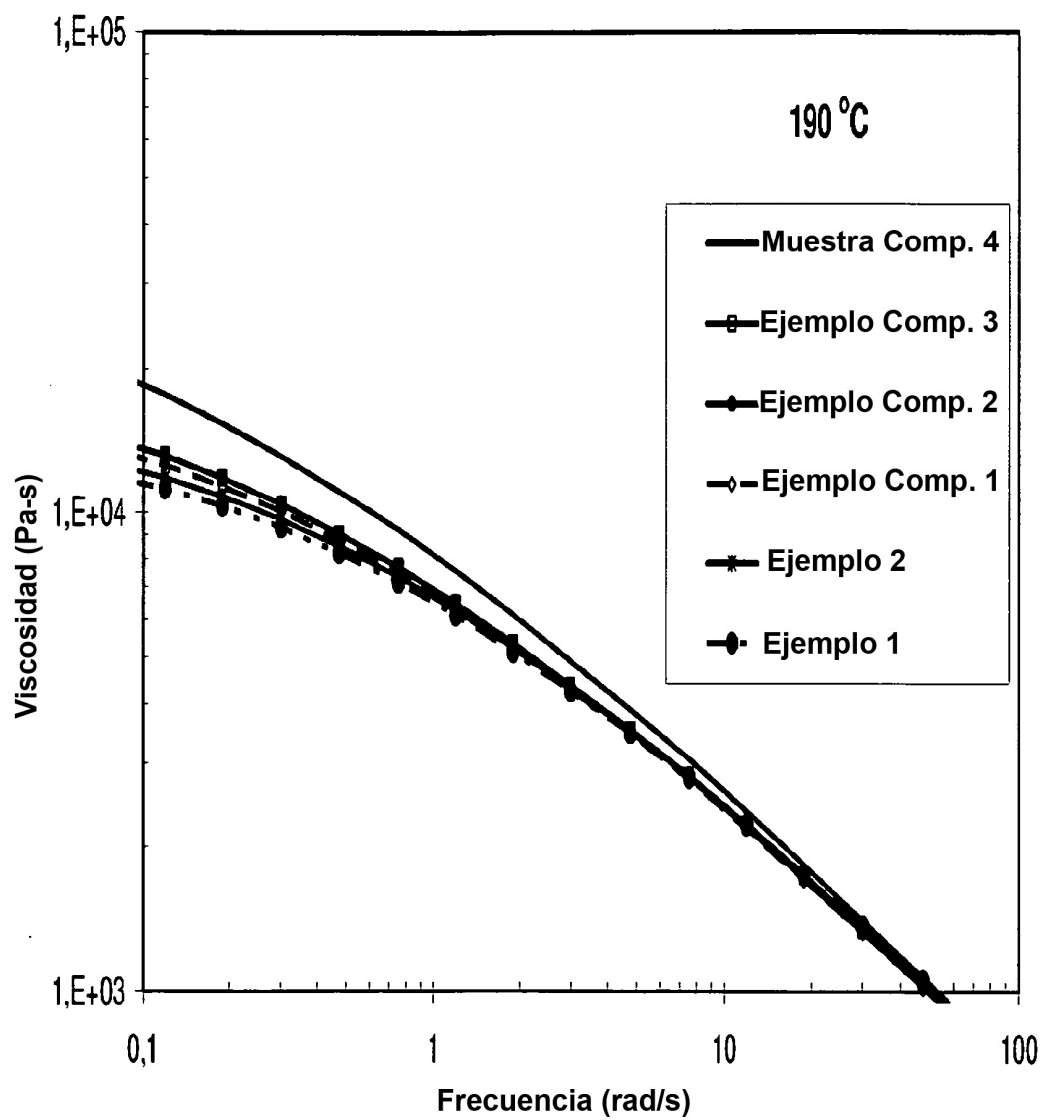


Figura 8

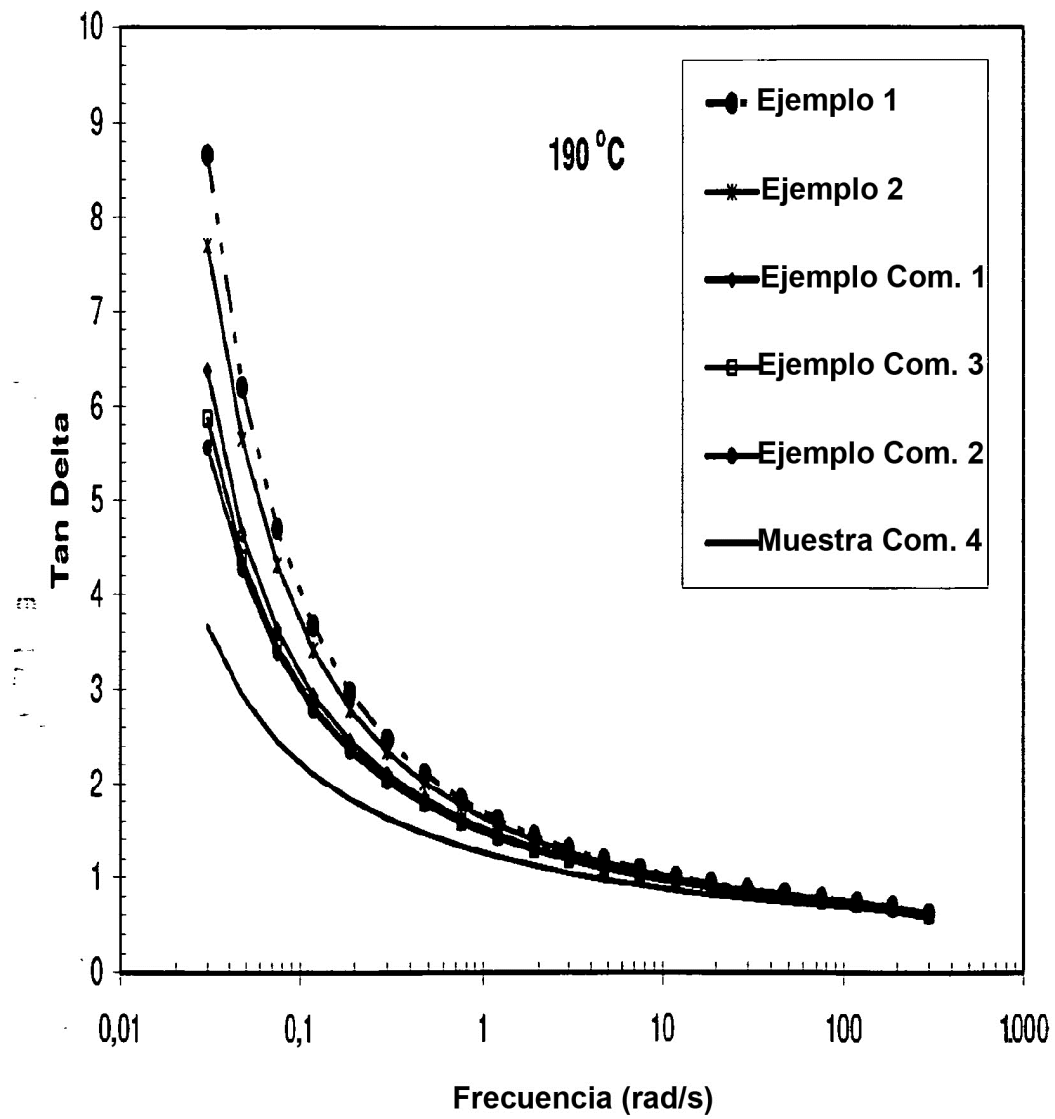


Figura 9

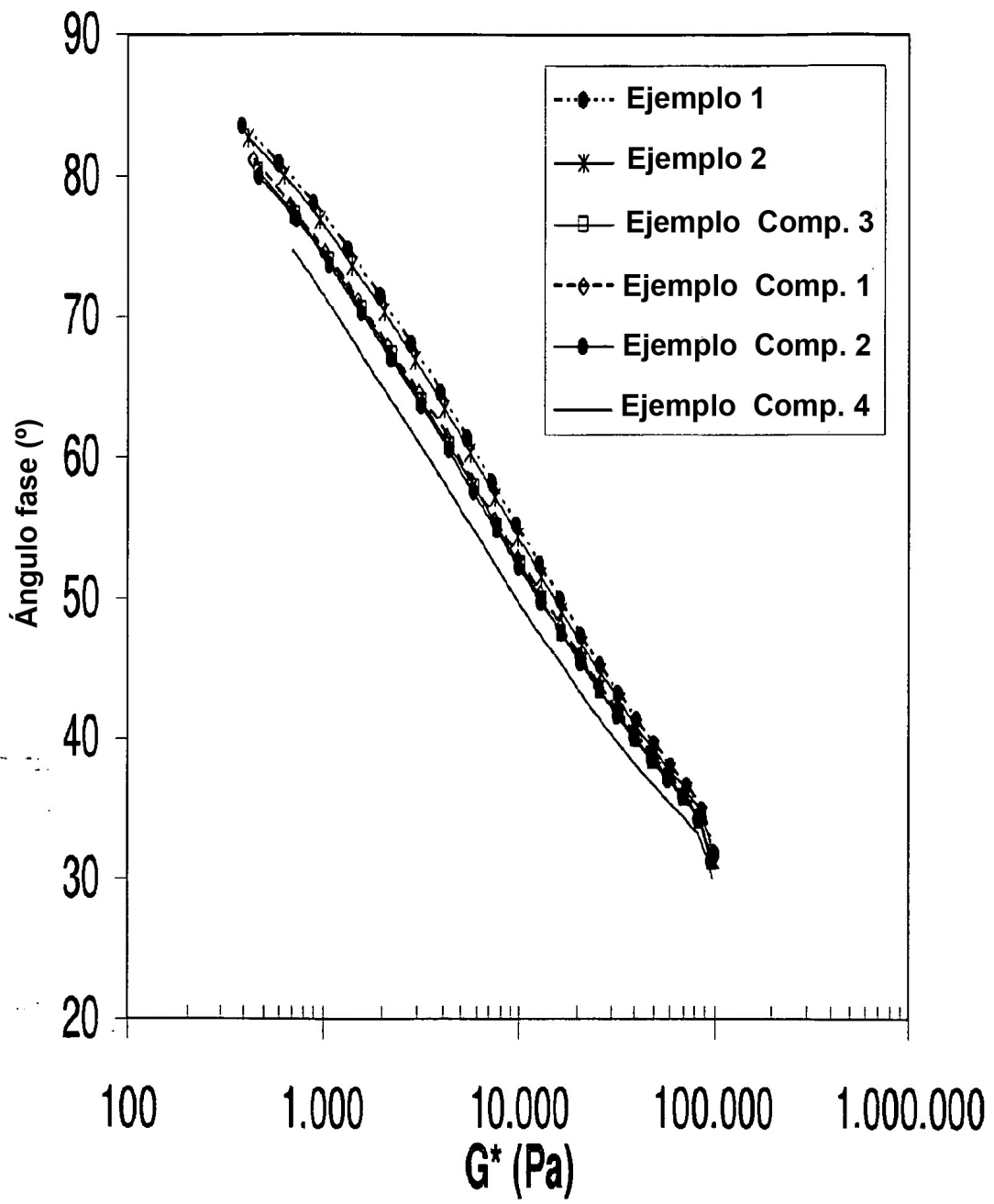


Figura 10