

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 605 991**

51 Int. Cl.:

**C08F 10/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.12.2011 PCT/US2011/062991**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.06.2012 WO12082393**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.12.2011 E 11793991 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.09.2016 EP 2651987**

54 Título: **Polímeros basados en etileno y procedimientos para su fabricación**

30 Prioridad:

**17.12.2010 US 201061424386 P**

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

**17.03.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KARJALA, TERESA P.;  
KARDOS, LORI L.;  
YAU, WALLACE W. y  
ORTEGA, JOSE**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 605 991 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**

Polímeros basados en etileno y procedimientos para su fabricación

**Antecedentes de la invención**

5 Hay muchos tipos de polietileno fabricados y vendidos en la actualidad. En particular, dos tipos son fabricados por varios proveedores y vendidos en grandes cantidades. Estos dos tipos son polietileno lineal de baja densidad (PELBD) y polietileno de baja densidad (PEBD) son producidos en el procedimiento a alta presión mediante química de radicales libres. Sin embargo, existe la necesidad de nuevos polímeros basados en etileno que pueden ser mezclados con otros polímeros, tal como PELBD, para ser utilizados en la formación de películas con buenas propiedades ópticas, y que proporcionen alta productividad en líneas de película soplada.

10 La publicación de EE. UU. n.º 2008/0125553 describe un homopolímero o copolímero de etileno caracterizado por tener ramificación de cadena larga, y por tener una distribución, Mw/Mn, de pesos moleculares y una GPC-LALLS CDF, que satisfice la siguiente relación:  $y = 0,0663 x - 0,015$ , donde  $y =$  GPC-LALLS CDF, y  $x =$  Mw/Mn medidos por GPC convencional. Una línea trazada a partir de donde el cromatograma de LS interseca en el peso molecular 350.000 y en el peso molecular 1.150.000 tiene una pendiente positiva. El polímero tiene preferiblemente un índice de fluidez entre 0,15 y 2.000 g/10 minutos y tiene ramificación de cadena larga. Además, la invención se refiere a un procedimiento de polimerización con iniciación por radicales libres que comprende hacer reaccionar etileno y, opcionalmente uno o más comonómeros, a una alta presión, convenientemente entre 91 MPa y 700 MPa (13.000 lb/pulgada<sup>2</sup>, manométrica y 100.000 lb/pulgada<sup>2</sup>, manométrica), y a temperaturas de reactor de 115-400 °C, preferiblemente 125-400 °C, más preferiblemente 140-350 °C, especialmente 165-320 °C, en un sistema de reactor que comprende al menos uno tubular, y al menos un reactor autoclave. La alimentación de monómero (monómeros) en los reactores es/son dividida/divididas en múltiples corrientes de alimentación de monómero, y donde al menos una corriente de alimentación en el reactor tubular consiste esencialmente en monómero sin reaccionar.

25 La patente de EE. UU. 6.407.191 describe un homopolímero o copolímero de etileno que tiene una densidad entre 0,923 y 0,935 g/cm<sup>3</sup>, una distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) entre 3 y 10, y que comprende de 0,10 a 0,50 por ciento en peso de unidades derivadas de un compuesto que contiene un grupo carbonilo, basado en el peso total del homopolímero o del copolímero. Además, la invención se refiere a un procedimiento de polimerización con iniciación por radicales libres para la preparación de polímeros o copolímeros de etileno de densidad media, que comprende hacer reaccionar etileno y, opcionalmente, uno o más comonómeros, a una alta presión, convenientemente entre 1.600 y 4.000 kg/cm<sup>2</sup>, y a temperaturas de 150-330 °C, en un sistema de reactor que consiste en al menos un reactor autoclave, o en una combinación de reactores autoclave y tubular, en presencia de iniciadores radicales libres y un compuesto que contiene el grupo carbonilo. La invención también se refiere a agentes de transferencia de cadena "que contienen el grupo carbonilo" para la mejora de las propiedades de procesamiento y de comportamiento del polímero en procedimientos de extrusión y aplicaciones con boquilla plana.

35 La patente de EE. UU. 5.741.861 divulga una composición de resina que contiene 50 a 99 por ciento en peso de componente A, que es un copolímero de etileno y  $\alpha$ -olefina, y 1 a 50 por ciento en peso de componente B, que es un polietileno de baja densidad a alta presión. El componente A tiene las siguientes propiedades: (a) un índice de fluidez (MFR) de 2 a 30 g/10 min, (b) una densidad no mayor que 0,935 g/cm<sup>3</sup>, y (c) un único pico de volumen de elución, indicado por una curva de elución obtenida por fraccionamiento de elución elevando la temperatura; el pico correspondiente a una temperatura dentro de un intervalo de desde 20 °C a 85 °C, y la curva de elución que satisface una relación en la que la relación H/W no es menor que uno, cuando H representa la altura del pico, y W representa la anchura de la curva de elución a la mitad de la altura de H. El componente B tiene las siguientes propiedades: (a') un índice de fluidez de 0,1 a 20 g/10 min, (b') una densidad de 0,915 a 0,93 g/cm<sup>3</sup>, (c') un efecto de memoria (ME) no menor que 1,6, y (d') una tensión de fusión (MT) no menor que 1,5 g. La composición de resina se utiliza como un material estratificado, y se revela que tiene una mejor trabajabilidad, y excelentes propiedades con respecto a termosellabilidad a baja temperatura, resistencia del termosellado y adherencia en caliente.

A continuación se describen polietilenos de baja densidad adicionales: patente de EE. UU. 4.511.609; patente de EE. UU. 4.705.829; publicación de EE. UU. n.º 2008/0038533; JP61-241339 (Resumen); JP2005-232227 (Resumen); y publicaciones internacionales n.º WO2010/144784 y WO2011/019563.

50 Como se comentó anteriormente, existe la necesidad de nuevos polímeros basados en etileno que puedan ser mezclados con otros polímeros, tal como un PELBD, para ser utilizados en la formación de películas con buenas propiedades ópticas, y que proporcionen alta productividad en líneas de película soplada. Estas necesidades se han satisfecho por medio de las siguientes invenciones.

**Compendio de la invención**

La invención proporciona un polímero basado en etileno que comprende las siguientes propiedades:

55 A) un  $MWD_{conv}$  de 7 a 10; y

B) un "LSF normalizado" mayor que, o igual a, 9,5 y

C) un índice de fluidez mayor que, o igual a, 1,0 g/10 min.

#### Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 representa un perfil GPC-LS (dispersión de la luz) de un PEBD comparativo.

La Figura 2 representa un perfil GPC-LS (dispersión de la luz) de un PEBD de la invención.

- 5 La Figura 3 representa un sistema de producción de polietileno de baja densidad, a alta presión, de doble reciclado, de bucle parcialmente cerrado utilizado para producir los Ejemplos 1-6.

La Figura 4 representa un diagrama de bloques del sistema de reacción del procedimiento utilizado para producir el Ejemplo Comparativo 20.

La Figura 5 representa el perfil de temperatura en el sistema de reacción del procedimiento del Ejemplo 2.

- 10 La Figura 6 representa el perfil de temperatura en el sistema de reacción del procedimiento del Ejemplo Comparativo 20.

#### Descripción detallada

La invención proporciona un polímero basado en etileno que comprende las siguientes propiedades:

A) un  $MWD_{conv}$  de 7 a 10;

- 15 B) un "LSF normalizado" mayor que, o igual a, 9,5, preferiblemente mayor que, o igual a, 10; y

C) un índice de fluidez mayor que, o igual a, 1,0 g/10 min.

El polímero basado en etileno puede comprender una combinación de dos o más realizaciones, como se describe en el presente documento.

- 20 En una realización, el polímero basado en etileno comprende C) un índice de fluidez, preferiblemente mayor que, o igual a, 1,3 g/10 min, más preferiblemente mayor que, o igual a, 1,5 g/10 min.

En una realización, la  $MWD_{conv}$  es mayor que, o igual a, 7,2, o mayor que, o igual a, 7,5.

En una realización, el polímero basado en etileno tiene un índice de fluidez de 1 a 50 g/10 min, o de 1 a 20 g/10 min, o de 1 a 10 g/10 min, o de 1,5 a 3 g/10 min.

- 25 En una realización, el polímero basado en etileno se forma en un procedimiento de polimerización a alta presión (P mayor que 100 MPa).

En una realización, el polímero basado en etileno tiene un  $MWD_{conv}$  de 7 a 20.

En una realización, el polímero basado en etileno es un polietileno de baja densidad (PEBD).

- 30 En una realización, el polímero basado en etileno tiene  $\geq 0,1$  ramificación (ramificaciones) de amilo por 1.000 átomos de carbono, o  $\geq 0,5$  ramificación (ramificaciones) de amilo por 1.000 átomos de carbono, o  $\geq 1$  ramificación (ramificaciones) de amilo por 1.000 átomos de carbono.

En una realización, el polímero basado en etileno tiene una densidad de 0,90 a 0,95 g/cm<sup>3</sup>, preferiblemente de 0,915 a 0,935 g/cm<sup>3</sup>.

En una realización, el polímero basado en etileno tiene una resistencia en estado fundido mayor que, o igual a 5 cN, o mayor que, o igual a 6 cN, o mayor que, o igual a 6,5 cN.

- 35 En una realización, el polímero basado en etileno tiene una resistencia en estado fundido de 5 a 15 cN.

En una realización, el polímero basado en etileno tiene una relación de reología ( $V_0,1/V_{100}$ ), a 190 °C, mayor que, o igual a 18, o mayor que, o igual a 19.

En una realización, el polímero basado en etileno tiene una relación de reología ( $V_0,1/V_{100}$ ), a 190 °C, de 10 a 25, o de 10 a 20.

- 40 En una realización, el polímero basado en etileno tiene tan delta (tangente delta) (medido a 0,1 rad/s) menor que, o igual a 5, o menor que, o igual a 4,5.

Un polímero de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en el presente documento.

La invención también proporciona una composición que comprende un polímero de la invención basado en etileno.

En una realización, el polímero basado en etileno está presente en más que, o igual a, 10 por ciento en peso, basado en el peso de la composición.

5 En una realización, el polímero basado en etileno está presente en una cantidad de 10 a 50 por ciento en peso, o 20 a 40 por ciento en peso, basado en el peso de la composición.

10 En una realización, la composición comprende además otro polímero basado en etileno que se diferencia en una o más propiedades, tal como densidad, índice de fluidez, comonomero, contenido de comonomero, etc., del polímero de la invención basado en etileno. Otros polímeros basados en etileno adecuados incluyen, pero no se limitan a, resinas de Polietileno DOWLEX, resinas de polietileno lineal de baja densidad TUFLIN, resinas de polietileno mejoradas ELITE (todas disponibles de Dow Chemical Company), polietilenos de alta densidad ( $d \geq 0,96 \text{ g/cm}^3$ ), polietilenos de densidad media (densidad de 0,935 a 0,955  $\text{g/cm}^3$ ), polímeros EXCEED y polímeros ENABLE (ambos de ExxonMobil), y el PEBD EVA.

15 En una realización, la composición comprende además un polímero basado en propileno. Polímeros adecuados basados en propileno incluyen homopolímeros de polipropileno, interpolímeros de propileno/ $\alpha$ -olefina, e interpolímeros propileno/etileno.

20 En una realización, la composición comprende además un interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina ramificado de forma heterogénea, y preferiblemente un copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina ramificado de forma heterogénea. En una realización, el interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina ramificado de forma heterogénea, y preferiblemente un copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina ramificado de forma heterogénea, tienen una densidad de 0,89 a 0,94  $\text{g/cm}^3$ , o de 0,90 a 0,93  $\text{g/cm}^3$ . En una realización adicional, la composición comprende 10 a 50 por ciento en peso, o 20 a 40 por ciento en peso, del polímero de la invención basado en etileno, basado en el peso de la composición.

Una composición de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en el presente documento.

25 La invención también proporciona un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de una composición de la invención.

En una realización, el artículo es una película.

En una realización, la película tiene una turbidez menor que 8 % y una tensión de contracción en DM mayor que 0,063 MPa (9 lb/pulgada<sup>2</sup>).

En una realización, la película tiene una perforación mayor que 160.200  $\text{kN/m}^2$  (180 pie-lb/pulgada<sup>3</sup>).

30 En una, la película se forma a partir de una composición que comprende de 10 a 40 por ciento en peso, o de 20 a 40 por ciento en peso, de un polímero de la invención basado en etileno, y que comprende una mayor parte de porcentaje en peso de un interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina ramificado de forma heterogénea; cada porcentaje en peso basado en el peso de la composición. En una realización adicional, la película tiene un valor de turbidez (%) menor que 7,5 % preferiblemente menor que 7 %. En una realización adicional, la película tiene a tensión de contracción en DM mayor que 0,063 MPa (9 lb/pulgada<sup>2</sup>), preferiblemente mayor que 0,07 MPa (10 lb/pulgada<sup>2</sup>), más preferiblemente mayor que 0,105 MPa (15 lb/pulgada<sup>2</sup>).

40 En el presente documento se proporciona también un procedimiento para formar el polímero reivindicado, comprendiendo el procedimiento polimerizar etileno y, opcionalmente, al menos un comonomero, en un reactor tubular, a una temperatura media de polimerización mayor que, o igual a, 280 °C, una presión de polimerización menor que 259 MPa (37.000 lb/pulgada<sup>2</sup>), y en presencia de un agente de transferencia de cadena (CTA).

Un polímero de la invención basado en etileno puede comprender una combinación de dos o más realizaciones, como se describe en el presente documento.

Una composición de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en el presente documento.

45 Un artículo de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en el presente documento. Una película de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en el presente documento.

Un procedimiento como se divulga en el presente documento puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en el presente documento.

50 Procedimiento

Para la producción de un polímero de la invención basado en etileno, se utiliza normalmente un procedimiento de polimerización iniciado por radicales libres a alta presión. Se conocen dos tipos diferentes de procedimientos de polimerización iniciados por radicales libres a alta presión. En el primer tipo, se utiliza un recipiente de tipo autoclave agitado con una o más zonas de reacción. El reactor autoclave tiene normalmente varios puntos de inyección para las alimentaciones de iniciador o monómero, o de ambos. En el segundo tipo, se utiliza un tubo encamisado como reactor, con una o más zonas de reacción. Las longitudes del reactor adecuadas, pero no limitantes, pueden ser de 100 a 3.000 metros (m), o de 1.000 a 2.000 m. El comienzo de una zona de reacción para cualquier tipo de reactor se define normalmente mediante la inyección lateral de cualquier iniciador de la reacción, etileno, agente de transferencia de cadena (o telómero), comonómero (o comonómeros), así como cualquier combinación de los mismos. Un procedimiento de alta presión se puede llevar a cabo en reactores autoclave o tubulares que tienen una o más zonas de reacción, o en una combinación de reactores autoclave y tubulares, que comprendan cada uno una o más zonas de reacción.

Para controlar el peso molecular puede utilizarse un agente de transferencia de cadena. En una realización preferida, se añaden uno o más agentes de transferencia de cadena (CTA) a un procedimiento de polimerización de la invención. Típicos CTA que pueden utilizarse incluyen, pero no se limitan a, propileno, isobutano, n-butano, 1-buteno, metiletilcetona, acetona y propionaldehído. En una realización, la cantidad de CTA utilizada en el procedimiento es de 0,03 a 10 por ciento en peso de la mezcla total de la reacción.

El etileno utilizado para la producción del polímero basado en etileno puede ser etileno purificado, que se obtiene eliminando los componentes polares de una corriente de reciclado en bucle, o utilizando una configuración de sistema de reacción tal que solo se utiliza etileno de nueva aportación para fabricar el polímero de la invención. No es normal que se requiera etileno purificado para fabricar el polímero basado en etileno. En tales casos se puede usar etileno procedente del bucle de reciclado.

En una realización, el polímero basado en etileno es un homopolímero de polietileno.

En otra realización, el polímero basado en etileno comprende etileno y uno o más comonómeros, y preferentemente un comonómero. Los comonómeros incluyen, pero no se limitan a, comonómeros de  $\alpha$ -olefina, que normalmente no tienen más de 20 átomos de carbono. Por ejemplo, los comonómeros de  $\alpha$ -olefina pueden tener de 3 a 10 átomos de carbono; o como alternativa, los comonómeros de  $\alpha$ -olefina pueden tener de 3 a 8 átomos de carbono. Los comonómeros de  $\alpha$ -olefina de ejemplo incluyen, pero no se limitan a, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, y 4-metil-1-penteno. Como alternativa, comonómeros de ejemplo son ácidos carboxílicos C3-C8,  $\alpha,\beta$ -insaturados, en particular ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido crotonico y derivados de ácidos carboxílicos C3-C8,  $\alpha,\beta$ -insaturados, por ejemplo ésteres de ácidos carboxílicos C3-C15, insaturados, en particular ésteres de alcanoles C1-C6, o anhídridos, en particular metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de ter-butilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de ter-butilo, anhídrido metacrílico, anhídrido maleico y anhídrido itacónico. En otra alternativa, ejemplos de comonómeros incluyen pero no se limitan a carboxilatos de vinilo, por ejemplo acetato de vinilo. En otra alternativa, los comonómeros de ejemplo incluyen pero no se limitan a acrilato de n-butilo, ácido acrílico y ácido metacrílico, aunque las posibilidades no se limitan a ellos.

#### Aditivos

Una composición de la invención puede comprender uno o más aditivos. Los aditivos incluyen, pero no se limitan a, estabilizantes, plastificantes, agentes antiestáticos, pigmentos, colorantes, agentes de nucleación, cargas, agentes antideslizantes, retardantes del fuego, auxiliares de procedimiento, inhibidores de humo, agentes de control de la viscosidad y agentes antibloqueantes. La composición del polímero puede, por ejemplo, comprender menos que 10 por ciento en peso (por el peso combinado) de uno o más aditivos, basado en el peso del polímero de la invención.

En una realización, los polímeros de esta invención se tratan con uno o más estabilizantes, por ejemplo, antioxidantes, tales como IRGANOX 1010, IRGANOX 1076 e IRGAFOS 168 (Ciba Specialty Chemicals; Glattbrugg, Suiza). En general, los polímeros se tratan con uno o más estabilizantes antes de una extrusión u otros procedimientos en fusión. Los auxiliares del procedimiento, tal como los plastificantes incluyen, pero no se limitan a, ftalatos, tales como ftalato de dioctilo y ftalato de diisobutilo, aceites naturales tales como lanolina y parafina, aceites nafténicos y aromáticos procedentes del refinado de petróleo, y resinas líquidas procedentes de materias primas de colofonia o petróleo. Ejemplos de clases de aceites útiles como auxiliares de procedimiento incluyen aceite mineral blanco tal como aceite KAYDOL (Chemtura Corp.; Middlebury, Conn.) y el aceite nafténico SHELLFLEX 371 (Shell Lubricants; Houston, Tejas). Otro aceite adecuado es el aceite TUFFLO (Lyondell Lubricants; Houston, Tejas).

Se pueden realizar mezclas y combinaciones del polímero de la invención con otros polímeros. Polímeros adecuados para mezclar con el polímero de la invención incluyen polímeros naturales y sintéticos. Ejemplos de polímeros para mezclar incluyen polímeros basados en polipropileno (tanto polipropileno modificado contra el impacto, polipropileno isotáctico, polipropileno atáctico y copolímeros de etileno/propileno al azar), diversos tipos de polímeros basados en polietileno, que incluye PEBD de radicales libres, a alta presión, PELBD de Ziegler-Natta, PE de metaloceno, que incluyen PE de reactores múltiples (mezclas "en reactor" de PE de Ziegler-Natta y PE de metaloceno, tales como los productos descritos en las patentes de EE. UU. n.º 6.545.088 (Kolthammer, et al.);

6.538.070 (Cardwell, et al.); 6.566.446 (Parikh, et al.); 5.844.045 (Kolthammer, et al.); 5.869.575 (Kolthammer, et al.); y 6.448.341 (Kolthammer, et al.)), etileno-acetato de vinilo (EVA), copolímeros de etileno/alcohol vinílico, poliestireno, poliestireno modificado contra el impacto, ABS, copolímeros en bloques de estireno/butadieno y sus derivados hidrogenados (SBS y SEBS), y poliuretanos termoplásticos. Polímeros homogéneos, tal como plastómeros y elastómeros olefínicos, copolímeros basados en etileno y propileno (por ejemplo polímeros disponibles con la marca registrada VERSIFY® disponibles de Dow Chemical Company y VISTAMAXX® disponible en Exxon Mobil, pueden también ser útiles como componentes en mezclas que comprenden el polímero de la invención.

#### Aplicaciones

10 Los polímeros de esta invención pueden ser empleados en varios procedimientos convencionales de fabricación de termoplásticos para producir artículos útiles, que incluyen, pero no se limitan a, películas monocapa y multicapa; artículos moldeados, tales como artículos moldeados por soplado, moldeados por inyección o artículos rotomoldeados; revestimientos; fibras; y telas tejidas o no tejidas.

15 Un polímero de la invención puede utilizarse en diversas películas que incluyen, pero no se limitan a, películas laminadas, películas retráctiles transparentes, películas retráctiles por colación, películas de estirado fundida, películas de ensilaje, capucha de estirado, sellantes, y aislamiento de pañales.

20 Un polímero de la invención es también útil en otras aplicaciones de uso final directo. Un polímero de la invención puede utilizarse para operaciones de revestimiento de alambres y cables, en la extrusión de láminas para operaciones de conformado en vacío, y en artículos moldeados conformados, incluyendo el uso de procedimientos de moldeo por inyección, de moldeo por soplado, o de rotomoldeo.

Otras aplicaciones adecuadas para los polímeros de la invención incluyen películas elásticas y fibras; artículos de tacto suave, tal como asas de aparatos; juntas y perfiles; partes y perfiles interiores de automóviles; artículos de espuma (tanto de celdilla cerrada como abierta); modificadores de impacto para otros polímeros termoplásticos, tales como polietileno de alta densidad, u otros polímeros de olefina; revestimientos para tapas; y pavimentación.

#### 25 Definiciones

30 El término "polímero", como se utiliza en el presente documento, se refiere a un compuesto polimérico preparado por medio de polimerización de monómeros, del mismo tipo o de tipos diferentes. El término genérico polímero, de este modo, engloba el término homopolímero (empleado para hacer referencia a polímeros preparados a partir de un solo tipo de monómero, considerando que se pueden incorporar cantidades traza de impurezas en la estructura polimérica) y el término interpolímero como se define a continuación.

El término "interpolímero", como se utiliza en el presente documento, se refiere a polímeros preparados por la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. El término genérico interpolímero incluye copolímeros (empleados 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.

35 La expresión "polímero basado en propileno", como se utiliza en el presente documento, se refiere a un polímero que comprende una cantidad mayoritaria de monómero de etileno polimerizado (basado en el peso de polímero) y, opcionalmente, puede contener al menos un comonómero.

40 La expresión "interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina", como se utiliza en el presente documento, se refiere a un interpolímero que comprende una cantidad mayoritaria de monómero de etileno polimerizado (basado en el peso de interpolímero) y al menos una  $\alpha$ -olefina.

La expresión "copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina", como se utiliza en el presente documento, se refiere a un copolímero que comprende una cantidad mayoritaria de monómero de etileno polimerizado (basado en el peso de copolímero) y una  $\alpha$ -olefina, como los únicos dos tipos de monómeros.

45 La expresión "polímero basado en propileno", como se utiliza en el presente documento, se refiere a un polímero que comprende una cantidad mayoritaria de monómero de propileno polimerizado (basado en el peso del polímero) y, opcionalmente, puede comprender al menos un comonómero.

El término "composición", como se utiliza en el presente documento, incluye una mezcla de materiales que comprende la composición, así como los productos de reacción y los productos de descomposición formados a partir de los materiales de la composición.

50 El término "mezcla" o la expresión "mezcla polimérica", como se utiliza, se refiere a una mezcla de dos o más polímeros. Una mezcla puede ser miscible o no (no separada en fases a nivel molecular). Una mezcla puede estar o no separada en fases. Una mezcla puede contener o no una o más configuraciones de dominio, como se determina a partir de espectroscopia de transmisión de electrones, dispersión de la luz, dispersión de rayos X, y otros procedimientos conocidos en la técnica. La mezcla se puede efectuar mezclando físicamente los dos o más

polímeros a nivel macro (por ejemplo, resinas mezcladas en fusión o combinadas) o a nivel micro (por ejemplo, por formación simultánea en el mismo reactor).

No se pretende que los términos "comprender", "incluir", "tener" y sus derivados excluyan la presencia de ningún componente adicional, etapa o procedimiento, tanto si se describe específicamente como si no. Con el fin de evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas a través del uso del término "que comprende" pueden incluir cualquier aditivo adicional, adyuvante o compuesto, ya sea polimérico o de cualquier otro tipo, a menos que se afirme lo contrario. Por el contrario, el término "que consiste esencialmente en" excluye del alcance de cualquier citación posterior cualquier otro componente, etapa o procedimiento, excepto aquellos que no son esenciales para la operabilidad. El término "que consiste en" excluye cualquier componente, etapa o procedimiento que no se delimite o enumere específicamente.

#### Procedimientos de ensayo

##### Densidad

Las muestras para las mediciones de la densidad se prepararon según la norma ASTM D 4703-10. Las muestras fueron prensadas a 190 °C (374 °F) durante cinco minutos a 68 MPa (10.000 lb/pulgada<sup>2</sup>). La temperatura se mantuvo a 190 °C (374 °F) durante los anteriores cinco minutos, y después la presión se aumentó a 207 MPa (30.000 lb/pulgada<sup>2</sup>) durante tres minutos. Esto se siguió con un minuto mantenido a 21 °C (70 °F) y 207 MPa (30.000 lb/pulgada<sup>2</sup>). Las mediciones se realizaron en el plazo de una hora desde el prensado de la muestra utilizando la norma ASTM D 792-8, Procedimiento B.

##### Índice de fluidez

El índice de fluidez, o I2, se midió según la norma ASTM D 1238-10, condiciones de 190 °C/2,16 kg, y se informa en gramos eluidos por cada 10 minutos. El I10 se midió según ASTM D 1238, condiciones 190 °C/10 kg, y se informa en gramos.

##### Resonancia Magnética Nuclear (RMN <sup>13</sup>C)

Las muestras se prepararon añadiendo aproximadamente "3g" de una "mezcla 50/50 de tetracloroetano-d2/ortodichlorobenceno, que contiene Cr(AcAc)<sub>3</sub> 0,025 M," a una mezcla de polímero de "0,25 a 0,40 g", en un tubo de RMN de 10 mm. El oxígeno se elimina de la muestra colocando los tubos abiertos en un medioambiente de nitrógeno durante al menos 45 minutos. Las muestras se disolvieron y homogeneizaron después calentando el tubo y su contenido a 150 °C, utilizando un bloque de calentamiento y una pistola térmica. Cada muestra disuelta se inspecciona visualmente para asegurar su homogeneidad. Las muestras se mezclan a fondo, inmediatamente antes del análisis y no se dejan enfriar antes de la inserción en los soportes de muestras de RMN calentados.

Los datos se recogen utilizando un espectrómetro Bruker de 400 MHz. Los datos se adquieren utilizando un retardo de pulso de seis segundos, ángulos de volteo de 90 grados, y desacoplamiento restringido inverso, con una temperatura de muestra de 125 °C. Todas las mediciones se realizan sobre muestras no giratorias en modo bloqueado. Las muestras se dejan equilibrar térmicamente durante siete minutos antes de la adquisición de los datos. Los desplazamientos químicos en RMN <sup>13</sup>C se referencian internamente con la tríada EEE a 30,0 ppm. El valor "C6+" es una medida directa de ramificaciones C6+ en PEBD, donde las ramificaciones largas no se distinguen de los "finales de cadena". El pico de "32,2 ppm", que representa el tercer carbono del final de todas las cadenas o ramificaciones de seis o más carbonos, se utiliza para determinar el valor "C6+".

##### Resistencia en estado fundido

Las mediciones de resistencia en estado fundido se realizaron en un Gottfert Rheotens 71.97 (Göettfert Inc.; Rock Hill, SC), acoplado a un reómetro capilar Gottfert Rheotester. La muestra fundida (25 a 30 gramos) se alimentó con un reómetro capilar Göettfert Rheotester, equipado con un ángulo de entrada plano (180 grados) de 30 mm de longitud, 2,0 mm de diámetro, y una relación de aspecto (longitud/diámetro) de 15. Después de equilibrar las muestras a 190 °C durante 10 minutos, el pistón se puso en funcionamiento a una velocidad constante del pistón de 0,265 mm/segundo. La temperatura de ensayo estándar era de 190 °C. La muestra se estiró uniaxialmente hasta un conjunto de ruedas de aceleración situadas 100 mm por debajo de la boquilla, con una aceleración de 2,4 mm/s<sup>2</sup>. La fuerza de tracción se registró en función de la velocidad de arrastre de los rodillos estiradores. La resistencia en estado fundido se informó como la fuerza de meseta (cN) antes de que se rompa la hebra. Las siguientes condiciones se usan en las mediciones de resistencia en estado fundido: velocidad del émbolo = 0,265 mm/segundo; aceleración de la rueda = 2,4 mm/s<sup>2</sup>; diámetro capilar = 2,0 mm; longitud capilar = 30 mm y diámetro del cilindro = 12 mm.

##### Espectroscopía Mecánica Dinámica (DMS)

Las resinas se moldearon por compresión en placas circulares de "3 mm de espesor x 2,54 cm (1 pulgada)" a 177 °C (350 °F) durante cinco minutos, bajo una presión de 10,5 MPa (1.500 lb/pulgada<sup>2</sup>), en aire. La muestra se sacó luego de la prensa y se colocó sobre la mesa para enfriarla.

Se realizó un barrido de frecuencias a temperatura constante utilizando un "Sistema de Expansión Reométrico Avanzado (ARES) de la empresa TA Instruments, equipado con placas paralelas de 25 mm (de diámetro), bajo purga de nitrógeno. La muestra se colocó en la placa y se dejó fundir durante cinco minutos a 190 °C. Las placas se cierran después hasta un espacio de 2 mm, la muestra se recorta (la muestra extra que se extiende más allá de la circunferencia de la placa de "25 mm de diámetro" se elimina), y después se inicia el ensayo. El procedimiento lleva incorporado un retraso adicional de cinco minutos, para permitir que se alcance el equilibrio de la temperatura. Los experimentos se realizaron a 190 °C en un intervalo de frecuencias de 0,1 a 100 rad/s. La amplitud de tensión era constante a un 10 %. La respuesta al estrés se analizó en términos de amplitud y fase, a partir de las cuales se calcularon el módulo de almacenamiento (G'), módulo de pérdida (G''), módulo complejo (G\*), viscosidad n\* del complejo, tan (δ) o tan delta, viscosidad a 0,1 rad/s (V0,1), viscosidad a 100 rad/s (V100), y la razón de las viscosidades (V0,1/V100).

Cromatografía de Impregnación del Gel con Triple Detector (TDGPC) - GPC convencional, GPC por Dispersión Lumínica, y gpcBR

Para las técnicas GPC utilizadas en el presente documento (GPC convencional, GPC por Dispersión Lumínica, y gpcBR), se utilizó un sistema de Cromatografía de Impregnación del Gel con Triple Detector (3D-GPC o TDGPC). Este sistema consiste en un Cromatógrafo Waters (Milford, Mass) modelo 150C de Alta Temperatura (otros instrumentos GPC de altas temperaturas adecuados incluyen Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido) Modelo 210 y Modelo 220), equipado con un detector Modelo 2040 Precision Detectors (Amherst, Mass.) de dispersión de la luz (LS) por láser en 2 ángulos, un detector por infrarrojos IR4 de Polymer ChAR (Valencia, España), y un viscosímetro (DP) en solución de 4 capilares de Viscotek (Houston, Tejas) 150R.

Un GPC con estos últimos dos detectores independientes y al menos uno de los primeros detectores se referencia a veces como "GPC-3D o TDGPC", mientras que el término "GPC" solo, se refiere en general a un GPC convencional. La toma de datos se realiza utilizando 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).

El eluyente del conjunto de columnas de GPC fluye a través de cada uno de los detectores dispuestos en serie, en el siguiente orden: detector LS, detector IR4, y después detector DP. El enfoque sistemático para la determinación de las compensaciones de los detectores múltiples se realiza de una manera conforme con lo publicado por Balke, Mourey, et al. (Mourey y Balke, *Chromatography Polym.*, Capítulo 12, (1992)) (Balke, Thitiratsakul, Lew, Cheung, Mourey, *Chromatography Polym.*, Capítulo 13, (1992)), optimizando los resultados del log(MW y viscosidad intrínseca) del detector triple de usar un patrón de polietileno amplio, como se reseña más adelante en la sección de GPC de Dispersión de la Luz (LS), en el párrafo siguiente a la Ecuación (5).

Se pueden usar las columnas GPC de alta temperatura adecuadas, tales como cuatro columnas de 13 μm (micrómetros) Shodex HT803 de 30 cm de longitud o cuatro columnas Polymer Labs de 20 μm (micrómetros) de empaquetamiento con tamaño de poro mixto (MixA LS, Polymer Labs) de 30 cm. En el presente documento se utilizaron las columnas MixA LS. Se hace funcionar el compartimento del carrusel de muestras a 140 °C y se hace funcionar el compartimento 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 es 1,2,4-triclorobenceno (TCB) que contiene 200 ppm de 2,6-di-ter-butil-4-metilfenol (BHT). El disolvente se burbujea con nitrógeno. Las muestras de polímero se agitan suavemente a 160 °C durante cuatro horas. El volumen de inyección es de 200 microlitros. El caudal a través del GPC se ajusta a 1 ml/minuto.

GPC convencional

Para GPC convencional se utilizó el detector IR4, y el conjunto de columnas de GPC se calibra haciendo pasar 21 patrones de poliestireno de distribución estrecha de pesos moleculares. El peso molecular (MW) de los patrones varía desde 580 g/mol hasta 8.400.000 g/mol, y los patrones están contenidos en 6 mezclas "cóctel". Cada mezcla de patrones tiene una separación entre pesos moleculares individuales de al menos un factor de diez. Las mezclas estándar se adquieren de 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 g/mol y a "0,05 g en 50 ml de disolvente" para pesos moleculares menores que 1.000.000 g/mol. Se disolvieron los patrones de poliestireno a 80 °C, con agitación suave, durante 30 minutos. Las mezclas de patrones estrechos se pasan primero y para disminuir el componente de mayor peso molecular para minimizar la degradación. Los pesos moleculares del pico estándar de poliestireno se transforman en pesos moleculares de polietileno utilizando la Ecuación 1 (como se describe en Williams y Ward, *J. Polym. Sci., Polym. Letters*, 6, 621 (1968)):

$$M_{\text{polietileno}} = A \times (M_{\text{poliestireno}})^B \quad (\text{Ec. 1})$$

donde M es el peso molecular de polietileno o poliestireno (como se indica) y B es igual a 1,0. Los expertos corrientes en la técnica saben que A puede estar en el intervalo de 0,38 a 0,44, y se determina en el momento de la calibración utilizando un patrón de poliestireno amplio, como se reseña en la sección de la GPC de Dispersión de la Luz (LS) más adelante en el párrafo siguiente a la Ecuación (5). El uso de este procedimiento de calibración con

polietileno para obtener los valores de peso molecular, tal como la distribución de pesos moleculares (MWD o Mw/Mn), y estadísticas relacionadas, se define aquí como el procedimiento de Williams y Ward modificado. El peso molecular medio numérico, el peso molecular medio ponderado, y la media en z del peso molecular se calcularon de las siguientes ecuaciones.

$$Mw_{cc} = \sum_i \left( \frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) M_i = \sum_i w_i M_{cc,i} \quad (\text{Ec. 2})$$

$$M_{n,cc} = \sum w_i / \sum (w_i / M_{cc,i}) \quad (\text{Ec. 3})$$

$$M_{z,cc} = \sum (w_i M_{cc,i}^2) / \sum (w_i M_{cc,i}) \quad (\text{Ec. 4})$$

5

#### GPC de Dispersión de la Luz (LS)

Para la GPC LS, se utilizó un detector PDI2040 Modelo 2040 de Precision Detector. Dependiendo de la muestra, se utiliza el ángulo de 15° o el ángulo de 90° del detector de dispersión de la luz para fines de cálculo. Aquí, se utilizó el ángulo de 15°.

10 Los datos de peso molecular se obtienen de acuerdo con lo publicado por Zimm (Zimm, B. H., J. Chem. Phys. 16, 1099 (1948)) y Kratochvil (Kratochvil, P., Classical Light Scattering from Polymer Solutions, Elsevier, Oxford, NY (1987)). La concentración inyectada total utilizada en la determinación del peso molecular se obtiene 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 medio ponderado conocido. Se obtienen los pesos moleculares calculados utilizando una constante de dispersión de luz, derivada de uno o más de los patrones de polietileno mencionados más adelante, y un coeficiente de concentración de índice de refracción, dn/dc, de 0,104. En general, la respuesta del detector de masas y la constante de dispersión de la luz deberían determinarse a partir de un patrón lineal con un peso molecular en exceso de aproximadamente 50.000 g/mol. Se puede lograr la calibración del viscosímetro utilizando los procedimientos descritos por el fabricante o, como alternativa, utilizando los valores publicados de patrones lineales adecuados tal como Standard Reference Materials (SRM) 1475a (disponible del National Institute of Standards and Technology (NIST)). Se supone que las concentraciones cromatográficas son lo suficientemente bajas como para eliminar la determinación de los efectos del segundo coeficiente del virial (efectos de la concentración sobre el peso molecular).

25 Con la GPC-3D, el peso molecular medio ponderado absoluto ("Mw, Abs") se determina utilizando la Ecuación (5) de más adelante, utilizando el procedimiento del "Área del pico" para una mayor exactitud y precisión. El "Área LS" y el "Área de Conc." se generan por la combinación cromatógrafo/detectores.

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

30 Para cada perfil de LS (por ejemplo, véanse las Figuras 1 y 2), el eje X (log MW<sub>cc</sub>-CPC), donde cc se refiere a la curva de calibrado convencional, se determina de la forma siguiente. En primer lugar, se usan los patrones de poliestireno (véase anteriormente) para calibrar el volumen de retención en "log MW<sub>PS</sub>". Después, se utiliza la Ecuación 1 (M<sub>polietileno</sub> = A x (M<sub>poliestireno</sub>)<sup>B</sup>) para transformar "log MW<sub>PS</sub>" en "log MW<sub>PE</sub>". La escala "log MW<sub>PE</sub>" sirve como eje X para los perfiles de LS de la sección experimental (log MW<sub>PE</sub> se iguala con el log MW (cc-CPC)). El eje Y para cada perfil de LS es la respuesta del detector de LS normalizada por la masa de muestra inyectada. Inicialmente, el peso molecular y la viscosidad intrínseca para una muestra patrón de polietileno lineal, tal como SRM1475a o una equivalente, se determinan utilizando las calibraciones convencionales ("cc") tanto para el peso molecular como para la viscosidad intrínseca como una función del volumen de elución.

40 En la zona de bajo peso molecular de la curva de elución de la GPC, la presencia de un pico significativo que se sabe que es originado por la presencia de un antioxidante u otros aditivos, causará una infravaloración del peso molecular medio numérico (Mn) de la muestra de polímero, dando una sobrevaloración de la polidispersidad de la muestra, definida como Mw/Mn, donde Mw es el peso molecular medio ponderado. La distribución verdadera de los

pesos moleculares de la muestra de polímero puede, por lo tanto, ser calculada a partir de elución con GPC excluyendo este pico extra. Este procedimiento se describe normalmente como la función de depuración de pico en los procedimientos de procesamiento de los datos en análisis cromatográfico de líquidos. En este procedimiento, este pico de aditivo es depurado de la curva de elución de GPC antes de que se realice el cálculo del peso molecular de la muestra a partir de la curva de elución por GPC.

Índice de Ramificación gpcBR mediante GPC de Triple Detector (GPC-3D)

Se determina el índice de ramificación gpcBR por medio de una primera calibración de los detectores de dispersión de la luz, viscosidad y concentración como se ha descrito anteriormente. Posteriormente, se restan las líneas base de los cromatogramas de dispersión de luz, de viscosímetro y de 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 de 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. Tras obtener las constantes, se usan los dos valores para construir dos calibraciones convencionales de referencia lineal para el peso molecular de polietileno y la viscosidad intrínseca de polietileno como función del volumen de elución, como se muestra en las Ecuaciones 6 y 7:

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

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

El índice de ramificación gpcBR es un procedimiento robusto para la caracterización de ramificación de cadena larga como se describe en Yau, Wallace W., "Examples of Using 3D-GPC - TREF for Polyolefin Characterization", Macromol. Symp., 2007, 257, 29-45. "El índice evita los cálculos de GPC-3D de "desplazamiento a desplazamiento" tradicionalmente utilizados en la determinación de valores de g' y los cálculos de frecuencia de ramificación, en favor de todas las áreas del detector de polímero. A partir de los datos de GPC-3D, se puede obtener el peso molecular medio ponderado absoluto en masa de las muestras (Mw, Abs) mediante el detector de dispersión de la luz (LS), utilizando el procedimiento del área de pico. El procedimiento evita la proporción de la señal del detector de dispersión de luz de "desplazamiento a desplazamiento" con respecto a la señal del detector de concentración, tal y como se requiere para una determinación tradicional de g'.

Con la GPC-3D, se obtienen también las viscosidades intrínsecas de la muestra de forma independiente utilizando las Ecuaciones (8). El cálculo de área en las Ecuaciones 5 y 8 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-3D en la línea base y los límites de integración. De manera más importante, el cálculo del área del pico no se ve afectado por las desviaciones de volumen del detector. Del mismo modo, se obtiene la viscosidad intrínseca (IV) de muestra de alta precisión por medio del procedimiento del área mostrado en la Ecuación 8:

$$IV = [\eta] = \sum_i w_i IV_i = \sum_i \left( \frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) IV_i = \frac{\sum_i C_i IV_i}{\sum_i C_i} = \frac{\sum_i DP_i}{\sum_i C_i} = \frac{\text{Área DP}}{\text{Área de Conc.}} \quad (\text{Ec. 8}),$$

en la que DPi es la señal de presión diferencial controlada directamente por el viscosímetro en línea.

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

Inicialmente, el peso molecular y la viscosidad intrínseca para una muestra de patrón de polietileno lineal, tal como SRM1475a o una equivalente, se determinan utilizando las calibraciones convencionales ("cc") tanto para peso molecular como para viscosidad intrínseca como una función del volumen de elución, por las Ecuaciones (2) y (9):

$$[\eta]_{cc} = \sum_i \left( \frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) IV_i = \sum_i w_i IV_{cc,i} \quad (\text{Ec. 9}).$$

Se usa la Ecuación (10) para determinar el índice de ramificación gpcBR:

$$gpcBR = \left[ \left( \frac{[\eta]_{cc}}{[\eta]} \right) \cdot \left( \frac{M_w}{M_{w,cc}} \right)^{\alpha_{PE}} - 1 \right] \quad (\text{Ec. 10}),$$

5 en donde  $[\eta]$  es la viscosidad intrínseca medida,  $[\eta]_{cc}$  es la viscosidad intrínseca procedente de la calibración convencional,  $M_w$  es el peso molecular medio ponderado medido y  $M_{w,cc}$  es el peso molecular medio ponderado de la calibración convencional. El peso molecular medio ponderado mediante dispersión de la luz (LS) utilizando la Ecuación (5) se denomina normalmente "peso molecular medio ponderado absoluto" o " $M_w$ , Abs". El  $M_{w,cc}$  de la Ecuación (2) utilizando la curva de calibrado convencional del peso molecular por GPC ("calibrado convencional") se denomina a menudo "peso molecular de la cadena principal de la cadena polimérica", "peso molecular medio ponderado convencional" y " $M_{w,GPC}$ ".

10 Todos los valores estadísticos con el subíndice "cc" se determinan utilizando sus respectivos volúmenes de elución, el calibrado convencional correspondiente como se ha descrito previamente, y la concentración ( $C_i$ ). Los valores que no tienen subíndice son valores medidos basados en el detector de masas, LALLS y las áreas de viscosímetro. El valor de  $K_{PE}$  se ajusta de forma iterativa hasta que la muestra de referencia lineal tiene un valor medido de gpcBR de cero. Por ejemplo, los valores finales de  $\alpha$  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, respectivamente, para poliestireno.

15 Una vez que se han determinado los valores K y  $\alpha$  utilizando el procedimiento comentado previamente, se repite el procedimiento utilizando las muestras ramificadas. Las muestras ramificadas se analizan utilizando las constantes de Mark-Houwink finales como los mejores valores de calibración "cc" y se aplican las Ecuaciones (2)-(9).

20 La interpretación de gpcBR es directa. Para los polímeros lineales, gpcBR calculado a partir de la Ecuación 8 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 medido del polímero. 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 indicaría un efecto de contracción de tamaño molecular de IV al nivel de 50 % y 200 %, respectivamente, frente a una molécula de polímero lineal de peso equivalente.

25 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 mayor precisión del gpcBR. Todos los parámetros utilizados en la determinación del índice de gpcBR se obtienen con buena precisión, y no se ven afectados 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 el alineamiento del volumen del detector no afectan tampoco a la precisión de la determinación del índice de gpcBR.

#### Cálculo Representativo de "LSF normalizado" - de la Invención y Comparativos

35 Un perfil de elución de GPC de la respuesta del detector LS de "concentración normalizada" se muestra en las Figuras 1 y 2, para el Ejemplo Comparativo 7 y el Ejemplo 1, respectivamente. Las cantidades que afectan al valor "LSF normalizado" se definen con la ayuda de las Figuras 1 y 2. El eje X en los gráficos es el valor logarítmico del peso molecular (MW) mediante el cálculo convencional de GPC, o del MW de cc-GPC. El eje Y es la respuesta del detector de LS , normalizada para una concentración igual de muestra, medida por el área del pico del detector de concentración (no mostrado). Las características específicas del perfil de elución de LS se capturan en una ventana definida por dos límites de "log-MW" mostrados en las Figuras 1 y 2. El límite inferior corresponde a un valor M1 de 400.000 g/mol, y el límite superior corresponde a un valor M2 de 1.400.000 g/mol.

40 Las líneas verticales de estos dos límites de MW intersecan con la curva de elución LS en dos puntos. Se traza un segmento lineal uniendo estos puntos de intersección. La altura de la señal LS en la primera intersección (log M1) da la cantidad S1. La altura de la señal LS en la segunda intersección (log M2) da la cantidad S2. El área bajo la curva de elución LS, dentro de los dos límites de MW, da la cantidad de Área B. Comparando la curva LS con el segmento lineal que conecta las dos intersecciones, no puede haber parte de área segregada que esté por encima del segmento lineal (véase A2 en las Figuras 1 y 2, definida como un valor negativo) o por debajo del segmento lineal

(como A1 en las Figuras 1 y 2, definida como un valor positivo). La suma de A1 y A2 da la cantidad de Área A, el área total de A. Esta área total A puede calcularse como la diferencia entre el Área B y el área por debajo del segmento lineal. La validez de este enfoque puede probarse por las dos ecuaciones siguientes (debe señalarse que A2 es negativa como se muestra en las Figuras 1 y 2). Dado que, (Área por debajo del segmento lineal) = (Área B) + A2 + A1 = (Área B) + (Área A), por lo tanto, (Área A) = (Área B) - (Área por debajo del segmento lineal).

Los pasos del cálculo de la cantidad de "LSF normalizado" se ilustran con tres ejemplos (Ejemplo Comparativo 7, Ejemplo 1, y Ejemplo Comparativo 20) mostrados en las Tablas 1 a 3.

Paso 1, calcular "PendienteF" en la Tabla 1, utilizando las dos ecuaciones siguientes:

$$\text{valor\_de\_la\_pendiente} = [(LS2 - LS1)/LS2]/d\text{Log}M \quad (\text{Ec. 11})$$

$$\text{PendienteF} = \text{una función de la pendiente} = \text{Abs}(\text{valor de la pendiente}) + 0,1 \quad (\text{Ec. 12})$$

10 Paso 2, calcular "ÁreaF" y "LSF" en la Tabla 2, utilizando las dos ecuaciones siguientes:

$$\text{ÁreaF} = \text{una función del área} = \text{Abs}(A/B) + 0,1 \quad (\text{Ec. 13})$$

donde,  $A/B = (\text{Área A}) / (\text{Área B})$

$$\text{LSF} = \text{Log}(\text{ÁreaF} \times \text{PendienteF}) + 2,5 \quad (\text{Ec. 14})$$

Paso 3, calcular, por último, "LSF normalizado" en la Tabla 3, utilizando la siguiente ecuación:

$$\text{"LSF Normalizada"} = I2 * (Mw/Mn \text{ cc-GPC}) / \text{LSF} \quad (\text{Ec. 15})$$

15 Tabla 1: El cálculo de la "PendienteF"

Muestra	M1 = 400.000 g/mol		M2 = 1.400.000 g/mol		Log(M2)-Log(M1)		Abs(pendiente) + 0,1· PendienteF
	LS1	Log M1	LS2	Log M2	dLog M	Valor de la pendiente	
Ej. Comp. 7	62,207	5,602	71,407	6,146	0,544	0,237	0,337
Ej. 1	83,631	5,602	80,386	6,146	0,544	-0,074	0,174
Ej. Comp. 20	57,882	5,602	73,856	6,146	0,544	0,398	0,498

Tabla 2: Cálculo de "ÁreaF" y "LSF"

Muestra	Área B de la curva LS	Área del segmento lineal (A+B)	Área A (A+B)-B	A/B	Abs(A/B) + 0,1 ÁreaF	Log(ÁreaF x PendienteF) + 2,5· LSF
Ej. Comp. 7	8.518	8.549	31	0,004	0,104	1,0427
Ej. 1	10.753	9.330	-1.424	-0,132	0,232	1,1062
Ej. Comp. 20	7.917	7.400	-517	-0,065	0,165	1,4150

Tabla 3. Cálculo de "LSF normalizado"

Nombre de la Muestra	I2	Mw/Mn	LSF	LSF normalizado
Ej. Comp. 7	0,675	6,940	1,0427	4,494
Ej. 1	1,841	8,210	1,1062	13,664
Ej. Comp. 20	1,884	5,435	1,4150	7,236

## Análisis de la película

En las películas se midieron las siguientes propiedades físicas como se describe en la sección experimental.

- 5 Turbidez total (Global) y turbidez interna: La turbidez interna y la turbidez total se midieron según la norma ASTM D 1003-07. La turbidez interna se obtuvo por concordancia del índice de refracción utilizando aceite mineral (1-2 cucharaditas), que se aplicó como un revestimiento sobre cada superficie de la película. Para la prueba se utilizó un Hazegard Plus (BYK-Gardner EE. UU., Columbia, MD). Para cada ensayo, se examinaron cinco muestras, y se informó la media. Las dimensiones de la muestra eran "15,24 cm x 15,24 cm (6 pulgadas x 6 pulgadas)".
- 10 Brillo a 45°: ASTM D 2457-08 (media de cinco muestras de película; cada muestra "25,4 cm x 25,4 cm (10 pulgadas x 10 pulgadas)").
- Transparencia: ASTM D 1746-09 (media de cinco muestras de película; cada muestra "25,4 cm x 25,4 cm (10 pulgadas x 10 pulgadas)").
- 15 Módulo secante de 2 % - DM (dirección de la máquina) y DT (dirección transversal): ASTM D 882-10 (media de cinco muestras de película en cada dirección; cada muestra "2,54 cm x 15,24 cm (1 pulgada x 6 pulgadas)").
- Resistencia al rasgado Elmendorf en DM y DT: ASTM D 1922-09 (media de 15 muestras de película en cada dirección; cada muestra "7,62 cm x 6,35 cm (3 pulgadas x 2,5 pulgadas)" con forma de media luna).
- Resistencia a la tracción en DM y DT: ASTM D 882-10 (media de cinco muestras de película en cada dirección; cada muestra "2,54 cm x 15,24 cm (1 pulgada x 6 pulgadas)").
- 20 Resistencia al impacto por caída de dardo: ASTM D 1709-09 (un mínimo de 20 caídas para lograr un 50 % de fallo; típicamente diez bandas de "25,4 cm x 91,4 cm (10 pulgadas x 36 pulgadas)").
- Resistencia a la perforación: La perforación se midió en un INSTRON Modelo 4201 con SINTECH TESTWORKS SOFTWARE Versión 3.10. El tamaño del espécimen era de "15,24 cm x 15,24 cm (6 pulgadas x 6 pulgadas)," y se realizaron cuatro mediciones para determinar un valor de Perforación promedio. La película se acondicionó durante 40 horas después de la producción de la película, y al menos 24 horas en un laboratorio controlado ASTM (23 °C y 50 % de humedad relativa). Una célula de carga de "45,4 kg (100 lb)" se utilizó con un soporte de especímenes redondo de 10,16 cm (4 pulgadas) de diámetro. La sonda de perforación es una bola de acero inoxidable pulida de "1,27 cm (½ pulgada) de diámetro" (en una varilla de 6,35 cm (2,5")) con una longitud máxima de recorrido de "19,1 cm (7,5 pulgadas)".
- 30 No había una longitud calibrada, y la sonda estaba lo más cerca posible de, pero sin tocar, la muestra. La sonda fue colocada elevando la sonda hasta que tocaba la muestra. Después, la sonda se bajó gradualmente hasta que no estaba tocando la muestra. Después, el cabezal se colocaba a cero. Considerando la distancia máxima de recorrido, la distancia sería aproximadamente de 0,254 cm (0,10 pulgadas). La velocidad del cabezal era de 25,4 cm (10 pulgadas/minuto). El espesor se midió en el centro de la muestra. El espesor de la película, la distancia recorrida por el cabezal y la carga máxima se usaron para determinar la perforación mediante el software. La sonda de perforación se limpiaba utilizando una ballesta de marca "KIM-WIPE" después de cada espécimen.
- 35
- 40 Tensión de contracción: La tensión de contracción se midió según el procedimiento descrito en Y. Jin, T. Hermel-Davidock, T. Karjala, M. Demirors, J. Wang, E. Leyva, y D. Allen, "Shrink Force Measurement of Low Shrink Force Films", SPE ANTEC Proceedings, p. 1264 (2008). La tensión de contracción de las muestras de película se midió a través de un ensayo con rampa de temperatura que se realizó en un Analizador Mecánico Dinámico RSA-III (TA Instruments; New Castle, DE) con un accesorio de película. Los especímenes de la película de "12,7 mm de ancho" y "63,5 mm de largo" fueron troqueladas a partir de la muestra de película, bien en la dirección de la máquina (DM) o bien en la dirección transversal (DT), para el ensayo. El espesor de la película se midió mediante un indicador digital Mitutoyo Absolute (Modelo C112CEXB). Este indicador tenía un intervalo máximo de medición de 12,7 mm, con una resolución de 0,001 mm. La media de las tres medidas de espesor, en diferentes puntos en cada espécimen de película, y la anchura del espécimen, se utilizaron para calcular el área (A) de la sección transversal de la película,
- 45

en la que "A = Anchura x Espesor" del espécimen de la película que se utilizó en el ensayo de contracción de la película. Para la medición se utilizó un accesorio estándar de tensión de película de TA Instruments. La estufa del RSA-III se llevó al equilibrio a 25 °C, durante al menos 30 minutos, antes de poner a cero el espacio y la fuerza axial.

5 El espacio inicial se fijó a 20 mm. El espécimen de la película se sujetó entonces en ambos accesorios superior e inferior. Normalmente, las mediciones para DM solo requieren una capa de película. Debido a que la tensión de contracción en la dirección DT es normalmente baja, para mejorar la relación señal/ruido en cada medida se apilan juntas dos o cuatro capas de películas. En un caso de ese tipo, el espesor de la película es la suma de todas las capas. En este trabajo, en la dirección DM se utilizó una sola capa y en la dirección DT se utilizaron dos capas. Después de que la película alcanzaba la temperatura inicial de 25 °C, el accesorio superior era subido o bajado ligeramente de forma manual para obtener una fuerza axial de -1,0 g. Esto se hacía para garantizar que al comienzo del ensayo no se producía ningún pandeo ni contracción excesiva de la película. A continuación se iniciaba el ensayo. Durante toda la medición se mantenía un espacio constante del accesorio.

15 La rampa de temperatura comenzaba a una velocidad de 90 °C/min, desde 25 °C a 80 °C, seguido de una velocidad de 20 °C/min, desde 80 °C hasta 160 °C. Durante la rampa de 80 °C a 160 °C, cuando la película se encogía, la fuerza de contracción, medida por el transductor de fuerza, se registraba como una función de la temperatura para un posterior análisis. La diferencia entre la "fuerza máxima" y el "valor de la línea de base antes de la aparición del pico de la fuerza máxima" se consideraba la fuerza de contracción (F) de la película. La tensión de contracción de la película es la relación de la fuerza de contracción (F) y el área (A) de la sección transversal de la película.

### Experimental

20 Preparación de polímeros de la invención basados en etileno y polímeros comparativos

Cuando las condiciones del procedimiento se comentan y se comparan, las condiciones del procedimiento se pueden denominar por la denominación del producto (p. ej., las condiciones del procedimiento para producir producto del Ejemplo 1 se pueden denominar "procedimiento del Ejemplo 1"). Los Ejemplos 1 a 6 son producidos en el mismo sistema de reacción del procedimiento. La Figura 3 es un simple diagrama de bloques del sistema de reacción del procedimiento utilizado para producir los ejemplos anteriormente mencionados.

30 El sistema de reacción del procedimiento en la Figura 3 es un sistema de producción de polietileno de baja densidad, a alta presión, de doble reciclado, de bucle parcialmente cerrado. El sistema de reacción del procedimiento está comprendido por un conducto [1] de alimentación de etileno de nueva aportación; un compresor intensificador/primario "BP;" un hipercompresor "Híper;" y un tubo de tres zonas. El reactor tubular consiste en una primera zona de alimentación de la reacción; un primer conducto [3] de iniciador peróxido conectado a una primera fuente [11] de iniciador peróxido; un segundo conducto [4] de iniciador peróxido conectado a la segunda fuente [12] de iniciador peróxido; y un tercer conducto [5] de iniciador peróxido conectado a una segunda fuente [12] de iniciador peróxido. Las camisas de enfriamiento (que utilizan agua a alta presión) están montadas alrededor de la carcasa exterior del reactor tubular y del precalentador. El reactor tubular consiste además en un separador a alta presión "HPS;" una línea [7] de reciclado a alta presión; un separador de baja presión "LPS;" una línea [9] de reciclado a baja presión; y un sistema 13 de alimentación de agente de transferencia de cadena (CTA).

40 El reactor tubular comprende además tres zonas de reacción delimitadas por la situación de los puntos de inyección de peróxido. La alimentación de la primera zona de reacción está unida a la parte delantera del reactor tubular, y alimenta una parte del fluido del procedimiento en la primera zona de reacción. La primera zona de reacción empieza en el punto de inyección n.º 1 [3], y termina en el punto de inyección n.º 2 [4]. El primer iniciador peróxido está conectado al reactor tubular en el punto de inyección n.º 1 [3]. La segunda zona de reacción empieza en el punto de inyección n.º 2 [4]. La segunda zona de reacción termina en el punto de inyección n.º 3 [5]. La tercera zona de reacción empieza en el punto de inyección n.º 3 [5]. Para todos los ejemplos, un 100 por ciento de etileno y reciclados de etileno son dirigidos a la primera zona de reacción, por el conducto [1] de alimentación de la primera zona de reacción. Este se denomina reactor tubular de gas todo frontal.

50 La Figura 4 es un simple diagrama de bloques del sistema de reacción del procedimiento utilizado para producir el Ejemplo Comparativo 20. El sistema de reacción del procedimiento, en la Figura 4, es un sistema de producción de polietileno de baja densidad, a alta presión, doble reciclado, de bucle parcialmente cerrado. El sistema de reacción del procedimiento está comprendido de un conducto [1] de alimentación de etileno de nueva aportación; un compresor intensificador/primario "BP;" un hipercompresor "Híper;" y un reactor tubular de dos zonas. El reactor tubular consiste en una primera zona de alimentación de la reacción; un primer conducto [3] de iniciador peróxido conectado a una primera fuente 10 de iniciador peróxido; un segundo conducto [4] de iniciador peróxido conectado a la segunda fuente [11] de iniciador peróxido; un separador de alta presión "HPS;" una línea [6] de reciclado a alta presión; un separador de baja presión "LPS;" una línea [8] de reciclado a baja presión; y un sistema [12] de alimentación de un agente de transferencia de cadena (CTA). Las camisas de enfriamiento (que utilizan agua a alta presión) están montadas alrededor de la carcasa exterior del reactor tubular y del precalentador.

55 El reactor tubular comprende además tres zonas de reacción delimitadas por la situación de los puntos de inyección de peróxido. La primera zona de reacción está unida a la parte delantera del reactor, y alimenta una parte del fluido

del procedimiento en la primera zona de reacción. La primera zona de reacción empieza en el punto de inyección n.º 1 [3], y termina en el punto de inyección n.º 2 [4]. El primer iniciador peróxido está conectado al reactor tubular en el punto de inyección n.º 1 [3]. La segunda zona de reacción empieza en el punto de inyección n.º 2 [4].

5 Para el Ejemplo Comparativo 20, un 100 por ciento de etileno y reciclados de etileno son dirigidos a la primera zona de reacción, por el conducto [1] de alimentación de la primera zona de reacción. Este se denomina reactor tubular de gas todo frontal.

10 Para todos los ejemplos de la invención y los ejemplos comparativos, una mezcla que contiene etilhexanoato de t-butil-peroxi-2 (TBPO), di-t-butil-peróxido (DTBP), pivalato (PIV) de ter-butil-peroxi, y un disolvente de hidrocarburos iso-parafínicos (intervalo de ebullición >179 °C; por ejemplo, ISOPAR E) se usan como mezcla iniciadora para el primer punto de inyección. Para los puntos de inyección n.º 2 y n.º 3, se usa una mezcla que contiene solo DTBP, TBPO y el disolvente de hidrocarburos iso-parafínicos. Las condiciones del procedimiento en el tubo del reactor utilizadas para fabricar los Ejemplos 1-6 y el Ejemplo Comparativo 20 se dan en las Tablas 4 y 6. La Tabla 5 enumera algunos agentes de transferencia de cadena y sus valores "Cs".

15 Para los ejemplos 1, 2, 4, 5, y 6 y el Ejemplo Comparativo 20, se utilizó propileno como CTA. El propileno es inyectado en la corriente de etileno en el tambor de descarga del primer intensificador de etapa. La composición de la alimentación de CTA al procedimiento es ajustada para controlar el índice de fluidez del producto. Para el Ejemplo 3, se utilizó isobutano como CTA.

20 Para los Ejemplos 1-6, la presión del reactor estaba entre 242,9 MPa y 252 MPa (34.700 a 36.000 lb/pulgada<sup>2</sup>, manométrica). Se descubrió que la baja presión global del reactor (231 MPa a 252 MPa (33.000-36.000 lb/pulgada<sup>2</sup>, manométrica)), en combinación con una elevada temperatura media del reactor (> 300 °C) y el CTA (por ejemplo, propileno), producía PEBD con muy amplia MWD y bajas densidades.

25 Las Figuras 5 y 6 muestran los perfiles de temperatura del Ejemplo 2 y del Ejemplo Comparativo 20, y las zonas de reacción con respecto a inyecciones de peróxido. La temperatura de refrigeración es la del fluido de refrigeración utilizado para enfriar las zonas de reacción. El fluido de refrigeración se suministra contracorriente al reactor. Para enfriar cada zona de reacción se emplean varias zonas de refrigeración. Las temperaturas se miden a la entrada y salida de cada zona de refrigeración. La temperatura (eje Y) del reactor se realiza en el interior del reactor a lo largo de la longitud del reactor. Cada temperatura de reacción representa la temperatura de reacción en ese punto en el reactor. El eje X muestra el lugar de la junta entre tubos, y el eje Y es la temperatura de la reacción y del agua en ebullición. Para medir la temperatura de reacción en la parte inferior del tubo durante la producción se utilizaron termopares. Los máximos de reacción en cada zona se controlaron ajustando los flujos de peróxido en cada una de las zonas de reacción. Después, para ayudar a controlar la MWD/densidad del producto se utilizaron las temperaturas máximas.

35 La actividad de los diferentes CTA utilizados puede describirse mediante una constante de transferencia de cadena, en la que los valores más altos de la constante de transferencia de cadena representan CTA muy activos. El procedimiento de determinar Cs, y valores de Cs, están contenidos en G. A. Mortimer, "Chain Transfer in Ethylene Polymerization", J. Polymer Science: Parte A-1, Vol. 4, p. 881-900 (1966). Como se comentó anteriormente, las Cs para algunos CTA comunes se muestran en la Tabla 5. En una realización, el CTA tiene un valor de Cs ( $1,378 \cdot 10^8$  Pa, 130 °C) de 0,001 a 0,070, preferiblemente de 0,005 a 0,060, más preferiblemente de 0,008 a 0,050, e incluso más preferiblemente de 0,010 a 0,020 (véase la referencia anterior de Mortimer).

40 Las Tablas 7-10 contienen datos de caracterización de los Ejemplos (polímeros de la invención) y Ejemplos Comparativos (polímeros comparativos). Las Tablas 7 y 8 muestran el índice de fluidez, densidad, resistencia en estado fundido, y datos de DMS de los Ejemplos y Ejemplos Comparativos, respectivamente. Los Ejemplos cubren un intervalo de índice de fluidez de 1,65-2,56, un intervalo de densidad de 0,9185-0,9216 g/cm<sup>3</sup>, un intervalo de resistencia en estado fundido de 6,9-9,6, y un intervalo de relación de viscosidad de 15,1-20,4. Una amplia gama de ejemplos comparativos se enumeran en la Tabla 8. En general, a un índice de fluidez comparable, los ejemplos comparativos tienden a tener mayor densidad, menor resistencia en estado fundido, y tener menores razones de viscosidad.

50 Las Tablas 9 y 10 contienen el índice de fluidez, las propiedades de TDGPC, densidad, y tipo de CTA de los Ejemplos y Ejemplos Comparativos, respectivamente. Los Ejemplos tienden a tener una mayor distribución de pesos moleculares Mw/Mn, un mayor LSF normalizado, y un mayor gpcBR que los Ejemplos Comparativos. Estas características combinadas dan como resultado un polímero basado en etileno que incrementaba la resistencia en estado fundido, mejoraba la procesabilidad o pseudoplasticidad, indicado por una mayor razón de viscosidad ( $V_0,1/V_{100}$ , a 190 °C), y, como se comenta más adelante, se incrementaba la producción de película en una línea de película soplada. También, se ha descubierto, que la Mw/Mn más amplia de los polímeros de la invención, en combinación con el LSF normalizado, y un mayor gpcBR, puede utilizarse en "mezclas ricas en polímeros lineales de baja densidad (PELBD)" para formar películas que tienen inesperadamente baja turbidez.

Tabla 4: Flujos de iniciador peróxido en kilogramos por hora en cada punto de inyección utilizado para fabricar los Ejemplos 1-6 y el Ejemplo Comparativo 20.

		Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	EC 20
Punto de inyección	Material	(kg/h)						
n.º 1	TBPO	0,85	0,80	0,69	0,92	0,95	0,92	2,18
n.º 1	DTBP	0,99	0,94	0,80	1,07	1,11	1,07	0,99
n.º 1	PIV	3,81	3,61	3,10	4,12	4,27	4,14	4,75
n.º 1	Disolvente	22,57	21,40	18,39	24,41	25,30	24,52	31,67
n.º 2	TBPO	0,56	0,49	0,52	0,33	0,33	0,36	1,53
n.º 2	DTBP	1,11	0,98	1,04	1,50	1,51	1,62	2,30
n.º 2	Disolvente	26,13	22,92	24,45	14,79	14,90	16,00	34,49
n.º 3	TBPO	0,73	0,61	0,39	0,35	0,40	0,39	ND
n.º 3	DTBP	1,47	1,22	0,77	1,59	1,79	1,74	ND
n.º 3	Disolvente	34,45	28,73	18,13	15,69	17,68	17,21	ND

Tabla 5: Constante (Cs) de transferencia de cadena medida a  $1,378 \cdot 10^8$  Pa y 130 °C para CTA\*

CTA	Cs ( $1,378 \cdot 10^8$ Pa, 130 °C)	Desviación Estándar
Isobutano	0,005	0,001
Propileno	0,015	0,003
1-Buteno	0,056	0,002
Metiletilcetona	0,060	0,005
Propionaldehido	0,33	0,01

5 \*G. A. Mortimer, "Chain Transfer en etileno polimerización", J. Polymer Science: Parte A-1, Vol. 4, p. 881-900 (1966).

Tabla 6: Condiciones del procedimiento en tubo utilizadas para fabricar los Ej. 1-6 y el Ej. Comp. 20

VARIABLES DEL PROCEDIMIENTO	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. Comp. 20
Presión en el Reactor en MPa ((lb/pulgada <sup>2</sup> , manométrica))	251,3 (35.900)	251,3 (35.900)	251,3 (35.900)	244,0 (34.850)	244,0 (34.850)	244,0 (34.850)	267,8 (38.250)
T de Iniciación en la Zona 1 (°C)	131	131	131	129	127	129	131
T Máxima en la Zona 1 (°C)	310	310	310	305	305	305	300

ES 2 605 991 T3

VARIABLES DEL PROCEDIMIENTO	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. Comp. 20
T de Iniciación en la Zona 2 (°C)	257	257	258	252	253	249	196
T Máxima en la Zona 2 (°C)	305	305	305	305	305	305	305
T de Iniciación en la Zona 3 (°C)	255	260	269	254	254	251	N/A
T Máxima en la Zona 3 (°C)	305	305	305	305	305	305	N/A
T* Media en el Reactor (°C)	307	307	307	305	305	305	302
Flujo de Etileno de nueva aportación (kg/h) ((lb/h))	12.927 (28.500)	12.356 (27.240)	12.470 (27.490)	12.438 (27.420)	12.428 (27.400)	12.592 (27.760)	11.567 (25.500)
Producción de etileno por tubo (kg/h) ((lb/h))	101.000	101.000	101.000	101.300	101.300	101.300	100.800
Transformación de etileno (%)	28	26	27	27	27	28	26
Tasa de producción de polietileno (kg/h) ((lb/h))	12.519 (27.600)	11.930 (26.300)	12.156 (26.800)	12.292 (27.100)	12.428 (27.400)	12.565 (27.700)	11.930 (26.300)
Flujo de polietileno (kg/h) ((lb/h))	113 (248)	103 (227)	N/A	120 (264)	127 (280)	135 (298)	171 (377)
Flujo de Purga de Etileno (kg/h) ((lb/h))	227 (500)	227 (500)	468 (1.031)	360 (793)	383 (845)	222 (489)	227 (500)
Conc. de propileno reciclado(% en peso)	1	0	N/A	1	1	1	1
Flujo de isobutano (kg/h) ((lb/h))	N/A	N/A	37 (82)	N/A	N/A	N/A	N/A
Conc. de isobutano reciclado(% en peso)	N/A	N/A	1	N/A	N/A	N/A	N/A
Presión del tambor BW** Sistema 1 (MPa) ((lb/pulgada <sup>2</sup> , manométrica))	0,98 (140)	0,98 (140)	0,98 (140)	1,54 (220)	1,54 (220)	1,54 (220)	0,84 (120)
T del tambor BW** Sistema 1 (°C)	180	180	180	195	195	195	174
Presión del tambor BW** Sistema 2 (MPa) ((lb/pulgada <sup>2</sup> , manométrica))	0,98 (140)	0,98 (140)	0,98 (140)	1,54 (220)	1,54 (220)	1,54 (220)	0,84 (120)
T del tambor BW** Sistema 2 (°C)	180	180	180	195	195	195	174
Presión del tambor BW** Sistema 3 (MPa) ((lb/pulgada <sup>2</sup> , manométrica))	1,89 (270)	1,89 (270)	1,89 (270)	1,75 (250)	1,75 (250)	1,75 (250)	1,68 (240)

ES 2 605 991 T3

VARIABLES DEL PROCEDIMIENTO	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. Comp. 20
T del tambor BW** Sistema 3 (°C)	210	210	210	205	205	205	200

\*\* BW = "agua en ebullición"

Tabla 7: Datos del índice de fluidez (I2), densidad, resistencia en estado fundido (MS) y DMS a 190 °C de los Ej.

	I2	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	MS (cN)	Visc. 0,1 rad/s	Visc. 1 rad/s	Visc. 10 rad/s	Visc. 100 rad/s	Razón de Visc.	Tan Delta 0,1 rad/s
Ej. 1	1,84	0,9194	9,0	8.971	4.681	1.676	470	19,09	3,14
Ej. 2	1,65	0,9185	9,6	10.032	5.082	1.782	492	20,40	2,96
Ej. 3	1,85	0,9216	8,5	9.031	4.666	1.666	467	19,35	3,10
Ej. 4	1,75	0,9191	9,4	8.972	4.677	1.687	472	19,01	3,12
Ej. 5	2,43	0,9188	7,2	6.737	3.841	1.477	434	15,53	3,95
Ej. 6	2,56	0,9190	6,9	6.386	3.684	1.430	424	15,07	4,08

\* Razón de Viscosidad = [Viscosidad 0,1 rad/s]/[Viscosidad 100 rad/s], a 190 °C. Señalar que Visc. = Viscosidad

Tabla 8: Datos del índice de fluidez I2, densidad, resistencia en estado fundido (MS) y DMS a 190 °C de los Ej. Comp.

5

Muestra	I2	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	MS (cN)	Visc. 0,1 rad/s	Visc. 1 rad/s	Visc. 10 rad/s	Visc. 100 rad/s	Razón <sup>a</sup> de Visc.	Tan Delta 0,1 rad/s
EC 1	2,54	0,9232	4,9	5.414	3.542	1.501	466	11,61	6,04
EC 2	1,87	0,9205	6,9	7.837	4.532	1.754	515	15,22	4,18
EC 3	1,90	0,9230	7,7	8.130	4.515	1.714	498	16,33	3,66
EC 4	1,58	0,9223	8,5	9.932	5.172	1.849	517	19,20	3,14
EC 5	0,67	0,9206	12,0	20.171	8.377	2.531	626	32,23	1,94
EC 6	0,64	0,9205	12,1	20.309	8.480	2.566	635	31,96	1,97
EC 7	0,68	0,9212	11,9	20.412	8.724	2.685	672	30,39	2,07
EC 8	0,58	0,9211	14,4	22.233	8.966	2.649	641	34,70	1,86
EC 9	0,52	0,9220	13,3	23.176	9.517	2.825	685	33,83	1,91
EC 10	0,72	0,9232	14,0	18.892	8.156	2.566	658	28,72	2,11
EC 11	0,84	0,9273	13,9	15.685	7.404	2.488	665	23,59	2,47
EC 12	0,94	0,9233	13,5	13.138	6.507	2.247	606	21,69	2,82

ES 2 605 991 T3

Muestra	I2	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	MS (cN)	Visc. 0,1 rad/s	Visc. 1 rad/s	Visc. 10 rad/s	Visc. 100 rad/s	Razón <sup>a</sup> de Visc.	Tan Delta 0,1 rad/s
EC 13	0,61	0,9269	13,4	19.139	8.505	2.737	698	27,43	2,20
EC 14	0,89	0,9240	13,1	15.792	7.352	2.427	633	24,95	2,48
EC 15 <sup>b</sup>	0,75	0,9240	9,6	14.059	8.445	3.240	877	16,03	4,62
EC 16 <sup>c</sup>	0,78	0,9232	11,9	13.341	7.646	2.897	791	16,87	3,98
EC 17 <sup>d</sup>	0,90	0,9311	7,3	12.864	7.324	2.768	773	16,65	3,98
EC 18	2,09	0,9248	6,3	6.786	4.147	1.675	507	13,37	4,78
EC 19	2,12	0,9178	16,5	6.250	3.236	1.244	384	16,29	2,95
EC 20	1,88	0,9204	7,2	7.631	4.423	1.730	509	15,00	4,17
EC 21	1,61	0,9223	6,9	8.759	5.078	1.961	577	15,18	4,09
EC 22 <sup>e</sup>	2,03	0,9238	6,8	6.558	4.183	1.752	543	12,09	5,56
EC 23	2,18	0,9204	6,5	7.113	4.177	1.616	475	14,97	4,21

<sup>a</sup> Razón de Viscosidad = [Viscosidad 0,1 rad/s]/[Viscosidad 100 rad/s] a 190 °C. Señalar que Visc. = Viscosidad

<sup>b</sup> MarFlex 5755 (Chevron Phillips Chemical Company LP)

<sup>c</sup> Westlake EF403 (Westlake Chemical)

<sup>d</sup> Lupolen 3220F (LyondellBasell)

5 <sup>e</sup> ExxonMobil PEBD LD105.3 (ExxonMobil Chemical Company)

Tabla 9: Índice de fluidez, propiedades relacionadas con TDGPC, densidad y CTA de los Ejemplos Comparativos.

	I2	Mw/Mn cc-GPC	LSF	LSCDF Normalizado	Mn, GPC (g/mol)	Mw, GPC (g/mol)	Mz, GPC (g/mol)	gpcBR	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	CTA
EC 1	2,54	6,61	1,47	11,42	10.070	72.730	258.700	1,61	0,9232	Buteno
EC 1 (sin AO) <sup>a</sup>	2,54	5,69	1,47	9,83	12.840	73.050	256.600	1,53	0,9232	Buteno
EC 2	1,87	6,67	1,66	7,50	12.150	80.990	298.200	1,86	0,9205	Propileno
EC 3	1,90	7,23	1,63	8,89	11.560	83.590	344.000	2,04	0,9230	MEK y propileno
EC 4	1,58	6,44	1,37	9,39	13.680	88.130	310.500	1,85	0,9223	Buteno
EC 5	0,67	8,72	0,91	6,39	12.090	105.390	387.000	1,68	0,9206	Propileno
EC 6	0,64	8,43	0,78	6,91	12.360	104.160	367.200	1,58	0,9205	Propileno
EC 7	0,68	6,94	1,04	4,49	13.760	95.460	331.100	1,58	0,9212	Propileno
EC 8	0,58	8,52	1,14	4,34	11.990	102.160	365.200	1,87	0,9211	Propileno
EC 9	0,52	7,69	1,32	3,04	12.640	97.240	366.000	1,78	0,9220	Propileno
EC 10	0,72	7,55	1,62	3,36	13.660	103.200	438.700	1,87	0,9232	MEK y propileno
EC 11	0,84	7,53	1,74	3,63	13.000	97.890	359.200	1,43	0,9273	MEK y propileno
EC 12	0,94	6,33	3,00	1,97	14.830	93.840	259.300	1,11	0,9233	Propionaldehido
EC 13	0,61	6,67	1,96	2,07	15.170	101.180	359.100	1,40	0,9269	MEK y propileno
EC 14	0,89	5,49	1,17	4,17	16.130	88.500	303.100	1,75	0,9240	Buteno

	I2	Mw/Mn cc-GPC	LSF	LSCDF Normalizado	Mn, GPC (g/mol)	Mw, GPC (g/mol)	Mz, GPC (g/mol)	gpcBR	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	CTA
EC 15 <sup>b</sup>	0,75	3,64	2,53	1,07	20.750	75.630	165.100	0,76	0,9240	Desconocido
EC 16 <sup>c</sup>	0,78	4,19	1,69	1,93	20.160	84.440	210.300	1,07	0,9232	Desconocido
EC 17 <sup>d</sup>	0,90	5,09	1,59	2,88	13.620	69.280	223.400	0,88	0,9300	Ninguno
EC 18	2,09	5,57	1,50	7,73	13.450	74.850	273.600	1,57	0,9248	MEK y propileno
EC 19	2,12	11,34	1,41	17,12	15.910	180.480	736.800	3,52	0,9178	Isobutano
EC 20	1,78	12,24	2,07	10,55	20.290	248.260	815.900	5,77	0,9165	Ninguno
EC 21	1,88	5,44	1,42	7,24	15.260	82.940	288.100	1,68	0,9204	Propileno
EC 22 <sup>e</sup>	1,61	5,46	1,79	4,90	13.760	75.170	313.300	1,74	0,9223	Propileno
EC 23	1,92	7,01	1,57	8,60	11.770	82.500	321.600	2,08	0,9213	MEK y propileno
EC 24	2,03	4,83	2,37	4,14	17.360	83.770	220.900	1,19	0,9238	Desconocido
EC 25	2,18	6,21	1,54	8,77	12.790	79.440	277.700	1,82	0,9204	Propileno

<sup>a</sup> El pico de antioxidante (AO) eliminado consiste en 2.000 ppm de Irganox I-1010 mediante la función de depuración de picos como se describe en la sección de GPC de Dispersión de la Luz (L-S).

<sup>b</sup> MarFlex 5755 (Chevron Phillips Chemical Company LP); <sup>c</sup> Westlake EF403 (Westlake Chemical); <sup>d</sup> Lupolen 3220F (LyondellBasell); <sup>e</sup> ExxonMobil PEBD LD105.3

Tabla 10: índice de fluidez, propiedades relacionadas con TDGPC, densidad y CTA de los Ejemplos.

Ej.	I2	Mw/Mn, cc-GPC	LSF	LSF normalizado	Mn, GPC (g/mol)	Mw, GPC (g/mol)	Mz, GPC (g/mol)	gpcBR	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	CTA
1	1,84	8,21	1,11	13,7	11.220	92.140	334.700	2,07	0,9194	Propileno
2	1,65	7,63	1,16	10,9	11.890	90.720	317.600	2,04	0,9185	Propileno
3	1,85	7,92	1,31	11,2	11.450	90.710	338.400	2,14	0,9216	Isobutano
4	1,75	7,74	1,42	10,9	11.860	91.830	348.300	2,27	0,9191	Propileno
5	2,43	8,24	1,46	13,0	10.490	86.440	347.300	2,24	0,9188	Propileno
6	2,56	7,75	1,45	13,9	11.210	86.870	349.900	2,17	0,9190	Propileno

5 Los resultados de ramificación se muestran en la Tabla 11 mediante Ejemplos, Ejemplos Comparativos y PELBD1. El grupo C5 o amilo es único para PEBD. El PELBD1, utilizado en las pruebas de la película, contiene octeno, dando como resultado elevados niveles de C6+.

Tabla 11: Resultados de ramificación en ramificaciones por cada 1.000 C mediante RMN <sup>13</sup>C de Ejemplos, Ejemplos Comparativos, y PELBD1 (comentado en la Sección de Formulaciones).

Muestra	C1	C2	dietilo 1,3	C2 en Carbono Cuat.	C4	C5 (Amilo)	C6+
Ejemplo 1	2,46	ND	4,26	1,43	6,73	2,02	3,4
Ejemplo 2	2,39	ND	4,47	1,49	6,8	1,96	3,17
Ejemplo 3	0,7	ND	3,92	1,52	6,79	2,15	3,55
Ejemplo 4	2,3	ND	4,29	1,49	6,97	1,85	3,27
Ejemplo 5	2,59	ND	4,22	1,43	6,78	1,89	3,19
Ejemplo 6	2,52	ND	4,37	1,49	6,91	1,96	3,25
EC 1	ND	1,04	3,26	1,12	6,01	1,92	2,93
EC 2	3,54	ND	3,32	1,06	5,83	1,85	3,11
EC 23	4,19	ND	3,7	1,02	5,82	1,8	2,93
PELBD 1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	11,42

ND = No Detectado

#### Formulaciones

- 10 Se fabricaron películas por soplado, y se midieron las propiedades físicas, con ocho diferentes PEBD y un PELBD. El PELBD utilizado, PELBD1, tenía un índice de fluidez de 1,0 (IF o I2), un PELBD de densidad 0,920 g/cm<sup>3</sup> producido por catálisis de Ziegler-Natta. Las películas se fabricaron a 0 % en peso, 20 % en peso, 30 % en peso, 70 % en peso y 100 % en peso del PEBD respectivo, basado en el peso de PEBD y PELBD1. En las muestras de películas se utilizaron los siguientes polímeros basados en etileno (PEBD): Ejemplos 1, 4-6, y Ejemplos Comparativos 3, 20, y 21.
- 15 Cada formulación se mezcló en un mezclador gravimétrico MAGUIRE. A cada formulación se añadió un auxiliar de procedimiento polimérico (APP). El APP se añadió a "1,125 % en peso de mezcla maestra", basado en el peso total del

peso de la formulación. La mezcla maestra de APP (CKAC-19, disponible de Ingenia Polymers) contenía un 8 % en peso de DYNAMAR FX-5920A en soporte de polietileno.

5 El PELBD1 se utilizó también como PELBD en películas fabricadas con rendimiento máximo. Todas las muestras se fabricaron con 80 % en peso de DOWLEX 2045G y 20 % en peso de PEBD. Los PEBD utilizados en la determinación de la producción máxima de la película fueron los siguientes: Ejemplos 1, 4-6, y Ejemplos Comparativos 3, 6, y 22.

Producción de películas

10 Las películas sopladas de una sola capa se fabricaron con una boquilla de 20,3 cm (8 pulgadas) con un "tornillo Davis Standard Barrier II" de polietileno. Se utilizaron refrigeración exterior mediante un anillo de refrigeración y refrigeración interior de la burbuja. Los parámetros generales de las películas sopladas utilizados para producir cada película soplada se muestran en la Tabla 12. Las temperaturas son las temperaturas más cercanas a la tolva de granza (Barril 1), y en orden creciente, a medida que el polímero era extruido a través de la boquilla (temperatura de fusión).

Tabla 12: Condiciones de fabricación de película soplada para películas.

Parámetro	Valor
Relación de soplado (BUR)	2,5
Producción (kg/h) ((lb/h))	Velocidad estándar de 15,9 (350)
Espesor de película	2,0
Espacio de boquilla (µm) ((mil))	1.778 (70), 1.016 (40) (100 % de PEBD solo)
Temperatura del aire (°C) ((°F))	7,2 ((45))
Perfil de temperatura (°C) ((°F))	
Barril 1	177 (350)
Barril 2	218 (425)
Barril 3	193 (380)
Barril 4	163 (325)
Barril 5	163 (325)
Temperatura de pantalla	221 (430)
Adaptador	221 (430)
Rotador	221 (430)
Boquilla inferior	227 (440)
Boquilla superior	227 (440)
Altura de la línea de congelación (FLH, en inglés) (cm) ((pulgadas))	Velocidad estándar de 83,8-88,9 (33-35)

Producción de películas para la determinación de la velocidad máxima de producción de película soplada

15 Las muestras de película se recogen a una velocidad controlada y a una velocidad máxima. La velocidad controlada era de 15,9 kg/h (350 lb/h), que es igual a una velocidad de producción de 0,92 g/s/cm (13,9 lb/h/pulgadas) de circunferencia de la boquilla. El diámetro de boquilla empleado para las pruebas de producción máxima era una boquilla

de 20,3 cm (8 pulgadas), de modo que para la velocidad controlada, como ejemplo, la transformación entre "kg/h (lb/h)" y "g/s/cm (lb/h/pulgada)" de circunferencia de la boquilla se muestra en la Ecuación 16. Del mismo modo, tal ecuación puede usarse para otras velocidades, tales como la velocidad máxima, sustituyendo la velocidad máxima en la Ecuación 16 para determinar los "g/s/cm (lb/h/pulgada)" de circunferencia de la boquilla.

$$\text{g/s/cm (lb/h/pulgada) de la Circunferencia de la Boquilla} = 15,9 \text{ kg/h (350 lb/h)} / 8*\pi = 10 \text{ (Ec. 16)}$$

5

La velocidad máxima para una muestra dada se determinaba aumentando la velocidad de producción en el punto donde la estabilidad de la burbuja era el factor limitante. El perfil de la extrusora se mantenía para ambas muestras (velocidad estándar y velocidad máxima), sin embargo la temperatura de fusión era mayor para las muestras de velocidad máxima, debido a la mayor velocidad de cizalla con una mayor velocidad del motor (rpm, revoluciones por minuto). La estabilidad máxima de la burbuja se determinaba tomando la burbuja en el punto donde no se mantendría asentada en el anillo de enfriamiento. En ese punto, la velocidad se reducía hasta donde la burbuja se recolocaba en el anillo de enfriamiento, y después se recogía una muestra. El enfriamiento sobre la burbuja se ajustaba ajustando el anillo de enfriamiento y manteniendo la burbuja. Esto se tomaba como la máxima velocidad de producción mientras se mantenía la estabilidad de la burbuja.

#### 15 Propiedades de la Película

Las Tablas 13 - 15 muestran los resultados de la película para las películas producidas a la velocidad estándar de 15,9 kg/h (350 lb/h) a 20 %, 30 % y 70 % de PEBD. De las Tablas 13-15, tanto los valores de turbidez total como interna son bajos, el brillo es alto y las tensiones de contracción en DM y en DT son altas para los Ejemplos si se compara con los Ejemplos Comparativos. La Tabla 13 muestra que para una "mezcla de PEBD al 20 %", la turbidez total y la turbidez interna son bajas, la perforación es alta, y la tensión de contracción en DM es alta para la media de las Formulaciones de la Invención (cada una conteniendo un polímero de la invención), si se compara con las Formulaciones Comparativas (cada una conteniendo un polímero comparativo). La Tabla 14 muestra que para una "mezcla de PEBD al 30 %", el dardo A y la tensión de contracción en DM son ambas altas para la media de las Formulaciones de la Invención, si se compara con las Formulaciones Comparativas. La Tabla 15 muestra que para una "mezcla de PEBD al 70 %", la turbidez interna, la perforación y la tensión de contracción en DM son todas altas para la media de las Formulaciones de la Invención, si se compara con las Formulaciones Comparativas. En general, los Ejemplos de la Invención muestran un comportamiento mejorado de menor turbidez, mayor dureza (perforación, dardo) y mayor tensión de contracción, si se compara con los Ejemplos Comparativos.

Las Tablas 16 y 17 describen los datos de velocidad máxima, y las propiedades de la película de estas muestras. La Tabla 16 muestra que los Ejemplos tienen altas velocidades máximas de producción, y que estas velocidades de producción son similares a un PEBD de mucho menor índice de fluidez (Ejemplo Comparativo 6 - Formulación 23). La Tabla 16 muestra que para una "mezcla con 20 % de PEBD", el rendimiento máximo de producción del Ejemplo 4 de la Invención (Formulación 25), de "índice de fluidez 1,75", es sorprendentemente similar a un PEBD de mucho menor índice de fluidez (0,64 de índice de fluidez - Ejemplo Comparativo 6). La Muestra 4 de la Invención tiene también mejores turbidez, brillo y rasgado en DM. La Tabla 17 muestra para una "mezcla con 20 % de PEBD" una producción máxima, la turbidez es baja y el brillo es alto para las Formulaciones de la Invención (cada una conteniendo un polímero de la invención) si se compara con las Formulaciones Comparativas (cada una conteniendo un polímero comparativo). En general, las Formulaciones de la Invención tienen un rendimiento mejorado de menor turbidez, mayor dureza (perforación, dardo), mayor tensión de contracción, y mayor producción máxima en el límite de estabilidad de la burbuja, de similar índice de fluidez, si se compara con las Formulaciones Comparativas.

Tabla 13: Propiedades de película de las Formulaciones n.º 1-7 de 80 % PELBD1/20 % PEBD fabricadas a 50,8 µm (2 mil) a velocidad estándar de 158,8 kg/h (350 lb/h) (boquilla de 20,3 cm (8")).

Formulación	1	2	3	4	5	6	7
Componente 1	PELBD1						
% en peso de Componente 1	80	80	80	80	80	80	80
Componente 2	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 1	EC 20	EC 3	EC 21
% en peso de Componente 2	20	20	20	20	20	20	20
Turbidez (%)	7,5	7,2	7,2	7,1	8,2	7,4	9,0
Turbidez, Interna (%)	3,5	3,7	3,7	3,3	4,7	4,0	5,1
Brillo (%) a 45 grados	71,1	73,3	73,2	72,0	71,8	72,8	70,3
Transparencia (%)	98,9	99,1	99,0	99,0	99,0	99,2	99,2
Rasgado en DM (g)	358	475	409	403	420	469	490
Rasgado en DT (g)	1.750	1.600	1.714	1.446	1.427	1.611	1.597
Dardo A (g)	256	238	244	253	253	250	301
Perforación (kN/m <sup>2</sup> ) ((pie-lb/pulgada <sup>3</sup> ))	194.020 (218)	187.790 (211)	170.880 (192)	207.370 (233)	176.220 (198)	146.070 (163)	157.530 (177)
Módulo secante 2 % en DM (MPa) ((lb/pulgada <sup>2</sup> ))	201,7 (28.815)	202,3 (28.894)	206,5 (29.499)	201,5 (28.785)	203,5 (29.070)	208,6 (29.805)	208,8 (29.834)
Módulo secante 2 % en DT (MPa) ((lb/pulgada <sup>2</sup> ))	225,9 (32.275)	231,2 (32.024)	224,6 (32.086)	222,9 (31.837)	224,3 (32.047)	238,1 (34.013)	228,5 (32.649)

Formulación	1	2	3	4	5	6	7
Tensión de contracción en DM (MPa) ((lb/pulgada <sup>2</sup> ))	0,09 (12,38)	0,08 (10,84)	0,07 (9,60)	0,064 (9,09)	0,061 (8,75)	0,066 (9,48)	0,058 (8,26)
Tensión de contracción en DT (MPa) ((lb/pulgada <sup>2</sup> ))	0,0027 (0,39)	0,00266 (0,38)	0,0032 (0,45)	0,0037 (0,53)	0,0043 (0,61)	0,0037 (0,53)	0,0047 (0,67)
I2	0,91	0,96	0,96	0,94	0,92	0,94	0,93
I10	7,71	8,16	8,19	8,06	7,88	7,90	7,67
I10/I2	8,52	8,50	8,52	8,59	8,58	8,43	8,26
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	0,9213	0,9211	0,9211	0,9212	0,9219	0,9219	0,9215
Espesor (µm) ((mil))	49,3 (1,94)	49,0 (1,93)	50,6 (1,99)	49,5 (1,95)	50,8 (2,00)	50,3 (1,98)	50,8 (2,00)

Tabla 14: Propiedades de película de las Formulaciones n.º 8-14 de 70 % PELBD1/30 % PEBD fabricadas a 50,8 µm (2 mil) a velocidad estándar de 158,8 kg/h (350 lb/h) (boquilla de 20,3 cm (8")).

Formulación	8	9	10	11	12	13	14
Componente 1	PELBD1	PELBD1	PELBD1	PELBD1	PELBD1	PELBD1	PELBD1
% en peso de Componente 1	70	70	70	70	70	70	70
Componente 2	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 1	EC 20	EC 3	EC 21
% en peso de Componente 2	30	30	30	30	30	30	30
Turbidez (%)	6,5	6,6	6,3	6,9	7,0	6,3	7,2
Turbidez, Interna (%)	2,9	3,5	3,3	3,8	3,0	3,1	4,1

Formulación	8	9	10	11	12	13	14
Brillo (%) a 45 grados	74,4	75,7	77,0	74,7	75,1	76,0	75,6
Transparencia (%)	98,4	98,8	98,7	98,9	98,6	98,8	99,0
Rasgado en DM (g)	294	288	264	347	294	359	319
Rasgado en DT (g)	1.519	1.386	1.460	1.490	1.513	1.521	1.416
Dardo A (g)	229	196	217	235	205	199	184
Perforación (kN/m <sup>2</sup> ) ((pie-lb/pulgada <sup>3</sup> ))	163.760 (184)	152.190 (171)	154.860 (174)	150.410 (169)	153.970 (173)	127.270 (143)	161.090 (181)
Módulo secante 2 % en DM (MPa) ((libra/pulgada <sup>2</sup> ))	199,9 (28.556)	197,3 (28.189)	198,4 (28.344)	200,9 (28.698)	204,8 (29.252)	207,4 (29.628)	210,7 (30.099)
Módulo secante 2 % en DT (MPa) ((lb/pulgada <sup>2</sup> ))	219,6 (31.367)	220,4 (31.490)	212,9 (30.414)	219,9 (31.420)	223,3 (31.901)	232,1 (33.154)	227,9 (32.563)
Tensión de contracción en DM (MPa) ((lb/pulgada <sup>2</sup> ))	0,077 (10,98)	0,067 (9,63)	0,108 (15,40)	0,066 (9,52)	0,082 (11,66)	0,065 (9,40)	0,069 (9,87)
Tensión de contracción en DT (MPa) ((lb/pulgada <sup>2</sup> ))	0,0038 (0,54)	0,0033 (0,47)	0,0038 (0,54)	0,0038 (0,54)	0,0045 (0,64)	0,0023 (0,33)	0,0032 (0,46)
I2	0,89	0,98	0,91	0,94	0,95	0,95	0,93
I10	8,03	8,66	8,65	8,23	8,55	8,47	8,26
I10/I2	9,02	8,85	9,53	8,79	8,97	8,94	4,046 (8,92)
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	0,9208	0,9205	0,9207	0,9205	0,9217	0,9221	0,9210
Espesor (µm) ((mil))	49,8 (1,96)	49,0 (1,93)	51,3 (2,02)	50,6 (1,99)	50,8 (2,00)	49,3 (1,94)	50,8 (2,00)

Tabla 15: Propiedades de película de las Formulaciones n.º 15-22 de 30 % PELBD1/70 % PEBD y 100 % PELBD1 fabricadas a 50,8 µm (2 mil) a velocidad estándar de 158,6 kg/h (350 lb/h) (boquilla de 20,3 cm (8")).

Formulación	15	16	17	18	19	20	21	22
Componente 1	PELBD1							
% en peso de Componente 1	30	30	30	30	30	30	30	100
Componente 2	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 1	EC 20	EC 3	EC 21	NA
% en peso Componente 2	70	70	70	70	70	70	70	0
Turbidez (%)	7,9	7,0	7,4	7,8	7,0	7,6	8,2	13,5
Turbidez, Interna (%)	2,2	2,6	2,8	2,4	2,9	3,2	3,7	4,7
Brillo (%) a 45 grados	65,1	70,5	70,2	66,2	71,8	67,2	69,7	51,1
Transparencia (%)	92,4	94,7	94,0	93,3	95,9	94,5	96,3	98,5
Rasgado en DM (g)	307	306	306	261	278	275	282	887
Rasgado en DT (g)	567	912	626	642	792	679	895	1.152
Dardo A (g)	124	118	100	112	112	106	115	412
Perforación (kN/m <sup>2</sup> ) ((pie-lb/pulgada <sup>3</sup> ))	74.760 (84)	76.540 (86)	70.310 (79)	84.550 (95)	72.980 (82)	72.090 (81)	72.090 (81)	205.590 (231)
Módulo secante 2 % en DM (MPa) ((lb/pulgada <sup>2</sup> ))	189,2 (27.023)	190,5 (27.216)	187,2 (26.739)	192,8 (27.539)	196,8 (28.120)	212,0 (30.292)	211,2 (30.168)	199 (28,426)
Módulo secante 2 % en DT (MPa) ((lb/pulgada <sup>2</sup> ))	216,9 (30.989)	213,3 (30.471)	206,2 (29.463)	218,7 (31.241)	222,1 (31.734)	239,9 (34.271)	237,1 (33.875)	220,3 (31.469)

Formulación	15	16	17	18	19	20	21	22
Tensión de contracción en DM (MPa) (lb/pulgada <sup>2</sup> )	0,17 (24,61)	0,15 (20,78)	0,12 (17,21)	0,14 (19,89)	0,122 (17,38)	0,128 (18,24)	0,116 (16,63)	0,025 (3,64)
Tensión de contracción en DT (MPa) (lb/pulgada <sup>2</sup> )	0,0025 (0,36)	0,0015 (0,21)	0,0034 (0,49)	0,0034 (0,49)	0,0042 (0,60)	0,0026 (0,37)	0,0028 (0,40)	0,0032 (0,46)
I2	1,05	1,19	1,33	1,06	1,12	1,16	1,06	1,03
I10	12,25	14,03	15,17	12,80	14,07	13,43	12,02	8,13
I10/I2	11,71	11,77	11,44	12,12	12,62	11,59	11,35	7,93
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	0,9204	0,9205	0,9204	0,9206	0,9219	0,9232	0,9227	0,9205
Espesor (µm) ((mil))	51,3 (2,02)	50,6 (1,99)	50,8 (2,00)	50,8 (2,00)	48,8 (1,92)	51,3 (2,02)	50,6 (1,99)	47,2 (1,86)

Tabla 16: Producción a velocidad máxima en el límite de estabilidad de la burbuja de las Formulaciones 23-30.

Formulación	Componente 1	% en peso de Componente 1	Componente 2	% en peso de Componente 2	I2 de Componente 2	Producción a velocidad máxima (kg/h) ((lb/h))	Producción a velocidad máxima ((lb/h/pulgada))
23	PELBD1	80	EC 6	20	0,64	215 (473)	1,24 (18,8)
24	PELBD1	80	EC 3	20	1,90	213 (469)	1,237 (18,7)
25	PELBD1	80	Ejemplo 4	20	1,75	210 (462)	1,22 (18,4)
26	PELBD1	80	Ejemplo 1	20	1,84	202 (445)	1,17 (17,7)
27	PELBD1	80	Ejemplo 6	20	2,56	201 (442)	1,16 (17,6)
28	PELBD1	80	Ejemplo 5	20	2,43	193 (425)	1,12 (16,9)
29	PELBD1	80	EC 22	20	2,03	191 (420)	1,10 (16,7)
30	PELBD1	100	NA	0	NA	159 (351)	0,92 (13,9)

Tabla 17: Propiedades de películas de muestras fabricadas en producción a velocidad máxima en el límite de estabilidad de la burbuja de las Formulaciones 23-30.

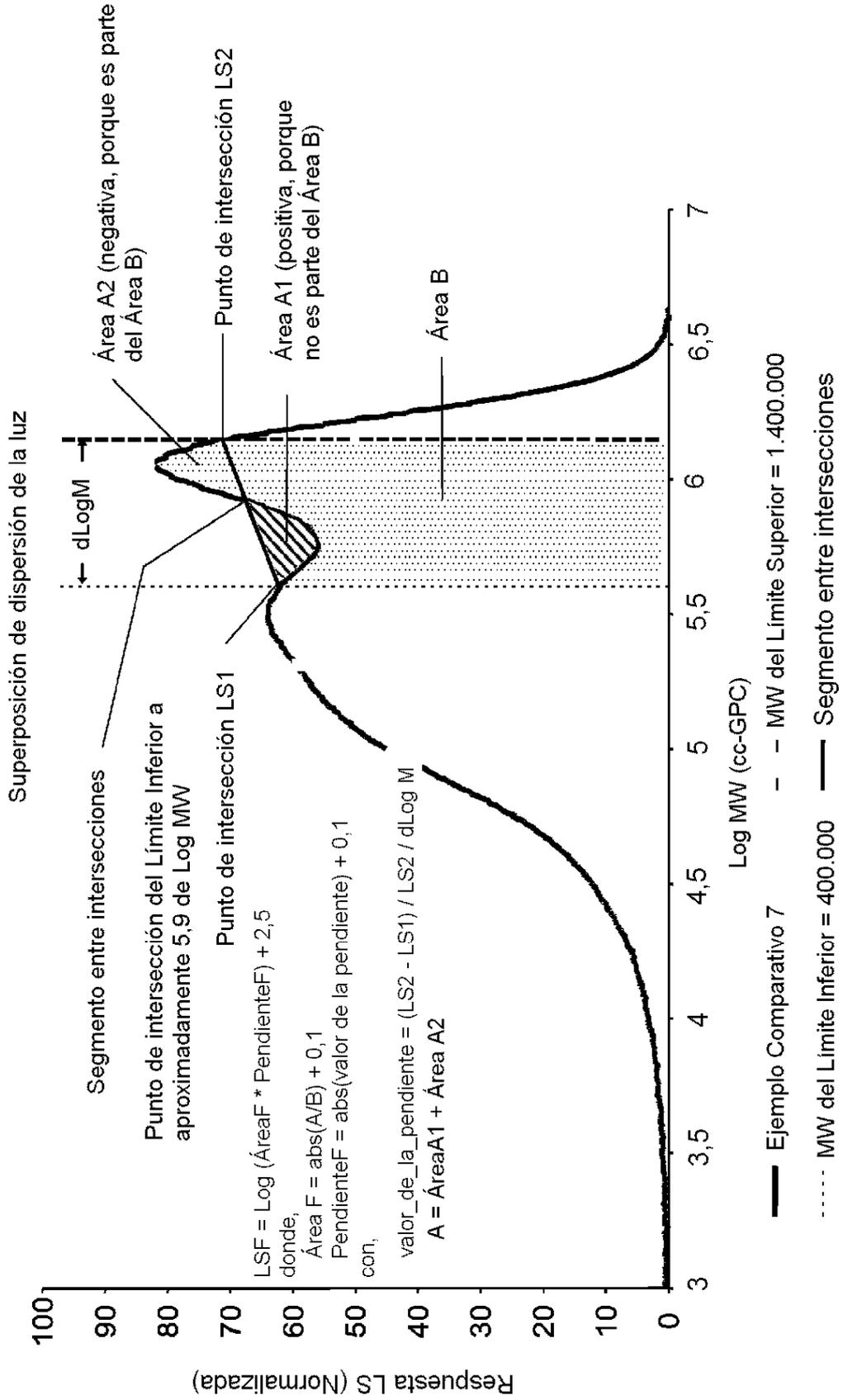
Formulación	23	24	25	26	27	28	29	30
Componente 1	PELBD1							
% en peso de Componente 1	80	80	80	80	80	80	80	80
Componente 2	EC 6	EC 3	Ej. 4	Ej. 1	Ej. 6	Ej. 5	EC 22	NA
% en peso de Componente 2	20	20	20	20	20	20	20	NA
Turbidez (%)	9,22	8,35	8,52	8,65	8,10	8,93	9,77	20,14

Formulación	23	24	25	26	27	28	29	30
Turbidez, Interna (%)	4,06	4,20	4,24	3,99	4,33	5,02	4,81	5,82
Brillo (%) a 45 Grados	63,04	70,36	68,10	68,80	71,88	70,48	66,18	38,82
Rasgado Elmendor en DM (g)	403	446	445	447	391	418	476	882
Rasgado Elmendor en DT (g)	1.729	1.697	1.597	1.661	1.392	1.422	1.443	1.279
Dardo A (g)	211	211	214	196	178	217	262	382
Perforación (kN/m <sup>2</sup> ) ((pie-lb/pulgada <sup>3</sup> ))	177.110 (199)	190.460 (214)	165.540 (186)	177.110 (199)	172.660 (194)	166.430 (187)	129.940 (146)	232.290 (261)
Módulo secante 2 % en DM (MPa) ((lb/pulgada <sup>2</sup> ))	216,7 (30.951)	226,1 (32.300)	207,8 (29.689)	213,5 (30.500)	216,7 (30.961)	211,2 (30.167)	224,4 (32.058)	214,2 (30.598)
Módulo secante 2 % en DT (MPa) ((lb/pulgada <sup>2</sup> ))	255,3 (36.476)	250,5 (35.787)	233,3 (33.330)	231,0 (33.004)	238,6 (34.091)	237,5 (33.928)	259,8 (37.107)	254,1 (36.306)
Espesor (µm) ((mil))	48,8 (1,92)	50,6 (1,99)	52,8 (2,08)	53,1 (2,09)	49,8 (1,96)	48,8 (1,92)	50,6 (1,99)	75,7 (2,98)

**REIVINDICACIONES**

1. Un polímero basado en etileno que comprende las siguientes propiedades:
  - A) un  $MWD_{conv}$  de 7 a 10;
  - B) un "LSF normalizado" mayor que, o igual a, 9,5, siendo A) y B) determinados como se describe en la sección "procedimientos de ensayo"; y
  - C) un índice de fluidez mayor que, o igual a, 1,0 g/10 min, medido según la norma ASTM D 1238.
2. El polímero basado en etileno de la reivindicación 1, en donde el polímero basado en etileno se forma en un procedimiento de polimerización a alta presión (P mayor que 100 MPa).
3. El polímero basado en etileno de cualquiera de las anteriores reivindicaciones, en donde el polímero basado en etileno es un polietileno de baja densidad (PEBD).
4. El polímero basado en etileno de cualquiera de las anteriores reivindicaciones, en donde el polímero basado en etileno tiene  $\geq 0,1$  ramificación (o ramificaciones) de amilo por 1.000 átomos de carbono, medidos por RMN  $^{13}C$ .
5. El polímero basado en etileno de cualquiera de las anteriores reivindicaciones, en donde el polímero basado en etileno tiene una densidad de 0,90 a 0,95 g/cm<sup>3</sup>, medido según la norma ASTM D 792-08, procedimiento B
6. El polímero basado en etileno de cualquiera de las anteriores reivindicaciones, en donde el polímero basado en etileno tiene una resistencia en estado fundido de 5 a 15 cN, medida como se describe en la sección de "procedimientos de ensayo".
7. El polímero basado en etileno de cualquiera de las anteriores reivindicaciones, en donde el polímero basado en etileno tiene una relación de reología ( $V0,1/V100$ ), a 190 °C, de 10 a 25 cN, medida como se describe en la sección de "procedimientos de ensayo".
8. Una composición que comprende el polímero basado en etileno de cualquiera de las anteriores reivindicaciones.
9. La composición de la reivindicación 8 que comprende, además, un interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina ramificado de forma heterogénea, y preferiblemente un copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina ramificado de forma heterogénea.
10. La composición de las reivindicación 8 o de la reivindicación 9, en donde el polímero basado en etileno está presente en un porcentaje en peso mayor que, o igual a, 10, basado en el peso de la composición.
11. Un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de la composición de cualquiera de las reivindicaciones 8-10.
12. El artículo de la reivindicación 11, en donde el artículo es una película.
13. El artículo de la reivindicación 12, en donde la película tiene a turbidez menor que 8 % y una tensión de contracción DM mayor que 0,063 MPa (9 lb/pulgada<sup>2</sup>), medida como se describe en la sección de "procedimientos de ensayo".
14. El artículo de la reivindicación 12 o de la reivindicación 13, en donde la película tiene una perforación mayor que 160.200 kN/m<sup>2</sup> (180 pies-lb/pulgada<sup>3</sup>), medida como se describe en la sección de "procedimientos de ensayo".

**FIG. 1**



**FIG. 2**

Superposición de dispersión de la luz

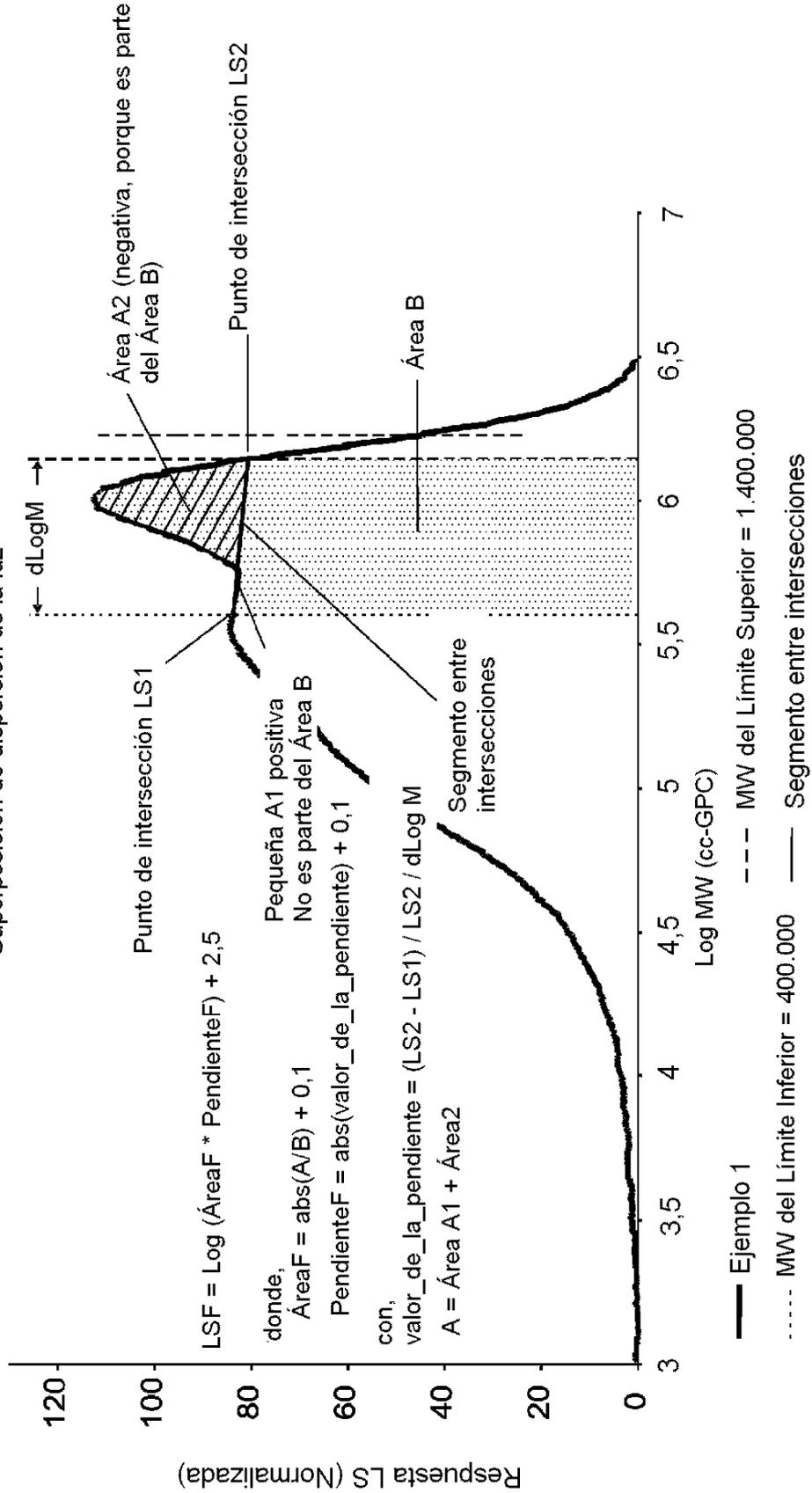


FIG. 3

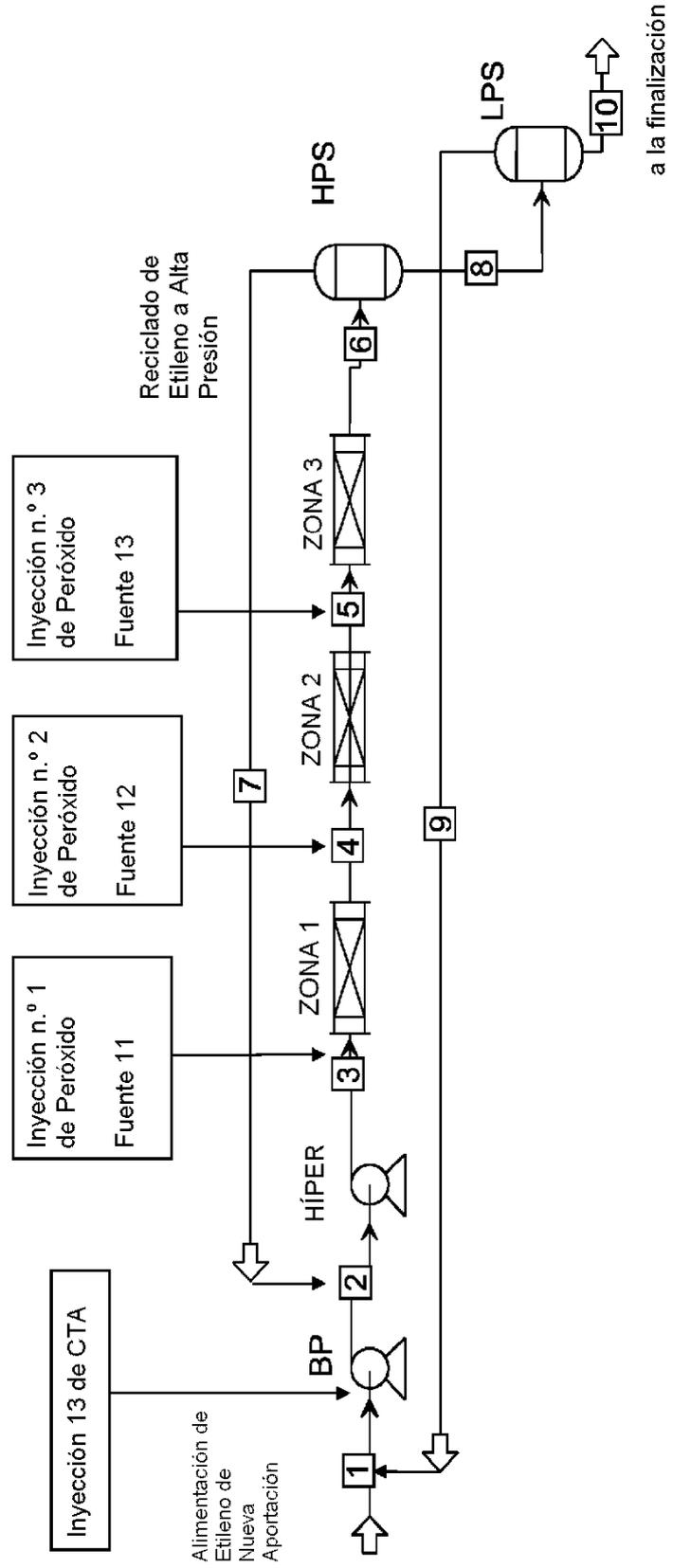
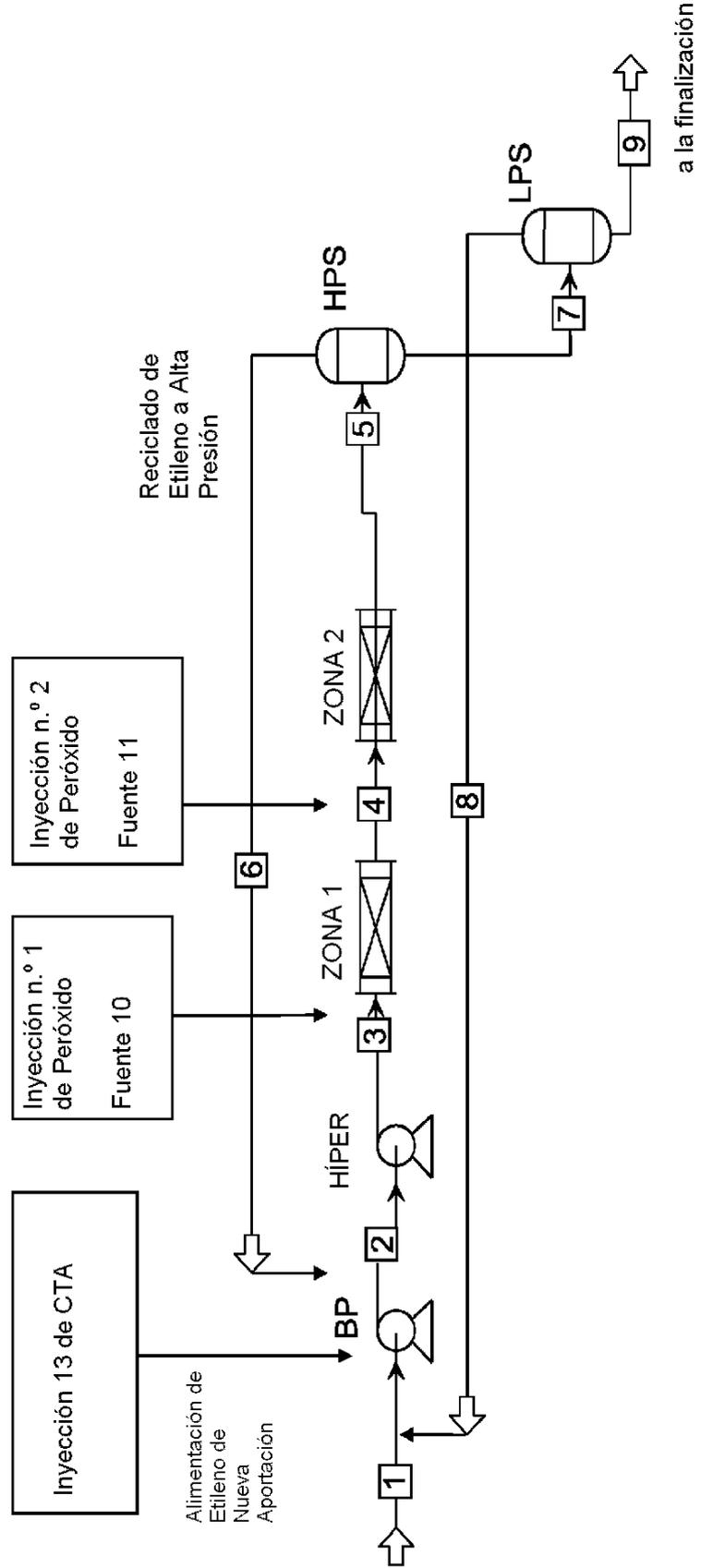


FIG. 4



**FIG. 5**

Perfil de Temperatura del Reactor del Ejemplo 2

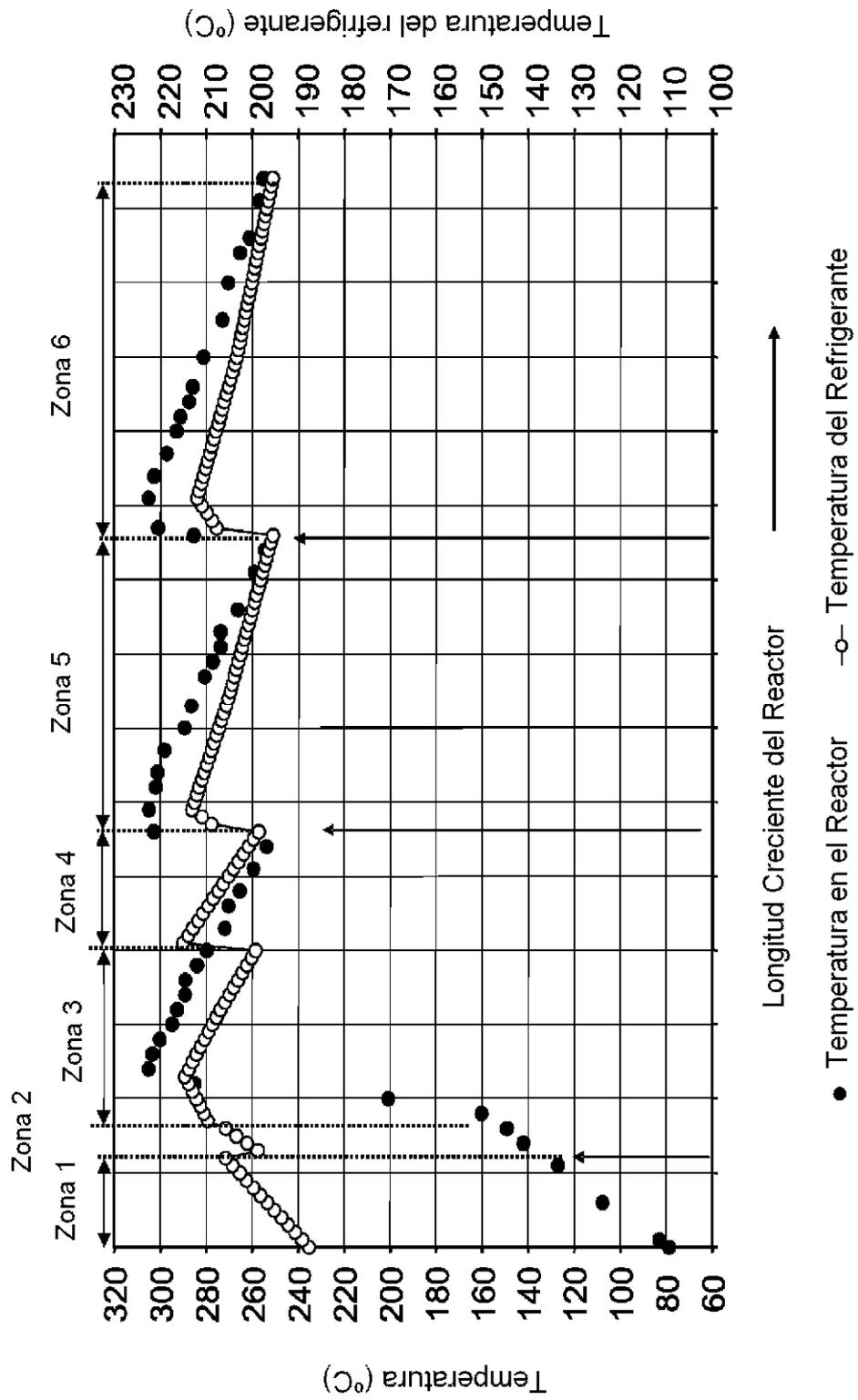


FIG. 6

Perfil del Reactor del Ejemplo Comparativo 20

