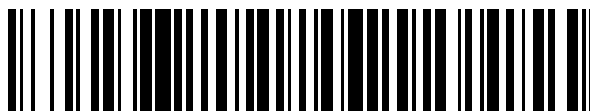


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 628 196**

51 Int. Cl.:

**C08L 23/08** (2006.01)  
**C08F 210/16** (2006.01)  
**C08F 210/18** (2006.01)  
**C08F 10/00** (2006.01)  
**C08F 10/02** (2006.01)  
**C08J 5/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.06.2010 PCT/US2010/040575**  
 87 Fecha y número de publicación internacional: **06.01.2011 WO11002868**  
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.06.2010 E 10729769 (9)**  
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.04.2017 EP 2449025**

54 Título: **Composiciones poliméricas de base etilénica**

30 Prioridad:

**01.07.2009 US 222371 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**02.08.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HERMEL-DAVIDOCK, THERESA;  
 DEMIRORS, MEHMET;  
 HAYNE, SARAH y  
 CONG, RONGJUAN**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU SLP, .**

ES 2 628 196 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**

Composiciones poliméricas de base etilénica

**Referencia cruzada a solicitudes relacionadas**

5 Esta solicitud reivindica las ventajas de la solicitud provisional de Estados Unidos número 61/222.371, presentada el 1 de julio de 2009.

**Antecedentes de la invención**

10 A lo largo de los años ha habido muchas variedades de polímeros de polietileno y maneras de obtenerlos, entre los que se incluyen los fabricados utilizando química de radicales libres a alta presión (polietilenos de baja densidad o LDPE por sus siglas en inglés), los más tradicionales polietilenos lineales de baja densidad (LLDPE, por sus siglas en inglés), fabricados típicamente utilizando catálisis Ziegler-Natta y metallocenos o polietilenos catalizados de geometría restringida –algunos polietilenos lineales, pero también algunos polietilenos sustancialmente lineales que contienen una ligera cantidad de ramificación de cadena larga. Si bien estos polímeros presentan diversas propiedades positivas y negativas –dependiendo de su aplicación y de su objetivo final-, todavía se desea tener un mayor control sobre la estructura del polímero.

15 Hemos encontrado ahora que los catalizadores de tipo post-metalloceno pueden polimerizar etileno de manera eficiente para obtener polímeros y composiciones poliméricas que tienen perfiles de distribución de comonomeros controlados, controlando también a la vez los niveles de insaturación en el polímero.

20 El documento de la patente WO 2007/136506 se refiere a un procedimiento de polimerización de etileno y de una o más  $\alpha$ -olefinas que tienen de 3 a 20 átomos de carbono en condiciones de polimerización en disolución con una composición catalizadora que comprende un complejo de zirconio de un ariloxiéter polivalente.

**Breve compendio de la invención**

En un primer aspecto de la presente invención, se proporciona la composición polimérica de base etilénica de la reivindicación 1.

25 En el segundo aspecto de la presente invención, se proporciona el procedimiento de polimerización de la reivindicación 13.

30 En una realización, la invención es una composición polimérica de base etilénica caracterizada por una constante de distribución de comonomero mayor de 45, más preferiblemente mayor de 50, siendo lo más preferible mayor de 95 y que puede alcanzar hasta 400, preferiblemente que puede alcanzar hasta 200, composición que tiene menos de 120 unidades de insaturación totales por cada millón de átomos de carbono. Preferiblemente, las composiciones poliméricas de base etilénica comprenden hasta aproximadamente 3 ramificaciones de cadena larga por cada 1000 átomos de carbono, más preferiblemente de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 3 ramificaciones de cadena larga por cada 1000 átomos de carbono. Las composiciones poliméricas de base etilénica pueden tener una ZSVR (relación de viscosidad a cizallamiento nulo, por sus siglas en inglés) de al menos 2. Las composiciones poliméricas de base etilénica se pueden caracterizar también por el hecho de que comprenden menos de 20 unidades de insaturación de vinilideno por cada millón de átomos de carbono. Las composiciones poliméricas de base etilénica pueden tener una distribución de pesos moleculares (MWD, por sus siglas en inglés) bimodal o una MWD multimodal. Las composiciones poliméricas de base etilénica pueden tener un perfil de distribución de comonomeros que comprende una distribución mono o bimodal de 35°C a 120°C, excluyendo la purga. Las composiciones poliméricas de base etilénica pueden tener un único pico de fusión DSC. Las composiciones poliméricas de base etilénica pueden tener un peso molecular promedio en peso (Mw) de aproximadamente 17.000 a aproximadamente 220.000.

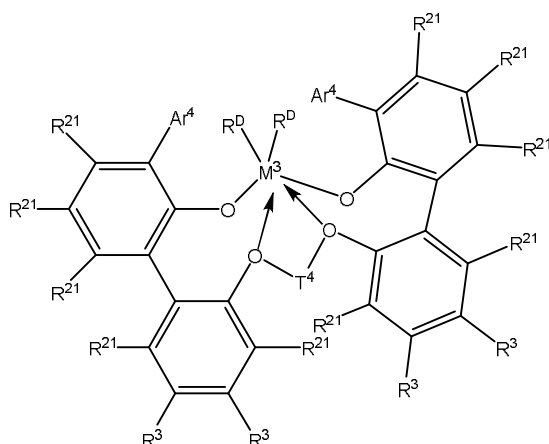
También se consideran artículos fabricados que comprenden las composiciones poliméricas innovadoras, especialmente en la forma de películas de al menos una capa. Otras realizaciones incluyen formulaciones termoplásticas que comprenden la composición polimérica innovadora y al menos un polímero natural o sintético.

45 La composición polimérica de base etilénica puede ser al menos parcialmente reticulada (al menos 5 % (en peso) de gel).

En otra realización, la invención es un procedimiento que comprende:

(A) polimerizar etileno en presencia de un primer catalizador para formar un polímero semicristalino de base etilénica en un primer reactor o en una primera zona de un reactor de múltiples zonas; y

50 (B) hacer reaccionar el polímero de base etilénica semicristalino con etileno adicional en presencia de un segundo catalizador para formar un polímero etilénico en al menos otro reactor o en una zona posterior de un reactor multi-zonas, en el que el catalizador de (A) y el de (B) pueden ser el mismo o distinto y cada uno de ellos es un complejo metálico de un ariloxiéter polivalente que corresponde a la fórmula:



en la cual M<sup>3</sup> es Ti, Hf o Zr, preferiblemente Zr;

5 Ar<sup>4</sup>, de forma independiente en cada aparición, es un grupo arilo sustituido que tiene de 9 a 20 átomos de carbono, en el que los sustituyentes, de manera independiente cada vez que aparecen, se escogen en el grupo que consiste en grupos alquilo, cicloalquilo y arilo; y derivados suyos sustituidos con grupos halo, trihidrocarbilsililo y halohidrocarbilo, con la condición de que al menos un sustituyente no sea coplanar con el grupo arilo al cual está unido;

T<sup>4</sup>, de manera independiente en cada aparición, es un grupo alquileno, cicloalquileno o cicloalquenileno que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, o un derivado suyo sustituido de forma inerte;

10 R<sup>21</sup>, de manera independiente en cada aparición, es un grupo hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, trihidrocarbilsililhidrocarbilo, alcoxi o di(hidrocarbilo)amino que tiene hasta un máximo de 50 átomos sin contar los hidrógenos;

15 R<sup>3</sup>, de manera independiente en cada aparición, es un grupo hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, trihidrocarbilsililhidrocarbilo, alcoxi o amino que tiene hasta un máximo de 50 átomos sin contar los hidrógenos; o dos grupos R<sup>3</sup> sobre el mismo anillo arileno juntos o un grupo R<sup>3</sup> y un grupo R<sup>21</sup> sobre el mismo o sobre diferente anillo arileno juntos forman un grupo ligando divalente unido al grupo arileno en dos posiciones o unen dos anillos arileno distintos juntos; y

20 R<sup>D</sup>, de manera independiente en cada aparición, es un halógeno o un grupo hidrocarbilo o trihidrocarbilsililo de hasta un máximo de 20 átomos de carbono sin contar los hidrógenos, o dos grupos R<sup>D</sup> juntos constituyen un grupo hidrocarbilenilo, hidrocarbilsilileno, dieno o poli(hidrocarbilo)silileno, especialmente cuando la reacción de la etapa (B) se produce mediante polimerización por injerto.

Se proporciona un método de caracterizar un polímero de base etilénica por distribución de composición de comonomeros (CDC por sus siglas en inglés) que comprende las etapas siguientes:

25 (A) Obtener una fracción de peso a cada temperatura T (w<sub>T</sub>(T)) desde 35,0°C hasta 119,0°C con una etapa de temperatura de 0,200°C a partir de CEF de acuerdo con la ecuación 2:

$$\int_{35}^{119,0} w_T(T) dT = 1$$

(ecuación 2)

(B) Calcular la temperatura media (T<sub>media</sub>) a la fracción de peso acumulada de 0,500 (ecuación 3)

$$\int_{35}^{T_{media}} w_T(T) dT = 0,5$$

(ecuación 3)

30 (C) Calcular el correspondiente contenido de comonomero mediano en % en moles (C<sub>mediano</sub>) a la temperatura mediana (T<sub>mediana</sub>) utilizando la curva de calibración del contenido de comonomeros (ecuación 4):

$$\ln(1 - \text{contenido de comonomero}) = -\frac{207,26}{273,12 + T} + 0,5533$$

(ecuación 4)

$$R^2 = 0,997$$

(D) Construir una curva de calibración de contenido de comonomero utilizando una serie de materiales de referencia con un contenido de comonomero conocido; se analizan con CEF once materiales de referencia con una distribución de comonomero estrecha (distribución de comonomero monomodal en CEF de 35,0 a 119,0°C) con promedio en peso Mw de 35.000 a 115.000 (mediante GPC convencional) con un contenido de comonomero que varía de 0,0 % moles a 7,0 % moles, en las mismas condiciones experimentales especificadas en las secciones experimentales CEF.

(E) Calcular la calibración de contenido de comonomero utilizando la temperatura de pico ( $T_p$ ) de cada material de referencia y su contenido de comonomero; la calibración es:  $R^2$  es la constante de correlación.

(F) Calcular el índice de distribución de comonomero a partir de la fracción de peso total con un contenido de comonomero que varía de  $0,5 \cdot C_{\text{mediano}}$  a  $1,5 \cdot C_{\text{mediano}}$ ; si  $T_{\text{mediana}}$  es mayor de 98,0°C, se define el índice de distribución de comonomero como 0,95.

(G) Obtener la altura de pico máxima a partir del perfil de la distribución de comonomero CEF buscando el pico más alto para cada punto de datos de 35,0°C hasta 119°C (si los dos picos son idénticos, entonces se escoge el pico de temperatura más baja); la anchura a la mitad se define como la diferencia de temperatura entre la temperatura anterior y la temperatura posterior a la mitad de la altura de pico máxima; la temperatura anterior a la mitad del pico máximo se registra hacia delante a partir de 35,0°C, mientras que la temperatura posterior a la mitad del pico máximo se registra hacia atrás a partir de 119,0°C; en el caso de una distribución bimodal bien definida en el que la diferencia en las temperaturas de pico es igual a o mayor que la suma de la anchura a la mitad de cada pico, la anchura a la mitad del polímero se calcula como la media aritmética de la anchura a la mitad de cada pico.

(H) Calcular la desviación estándar de las temperaturas ( $Stdev$ ) según la ecuación 5:

$$Stdev = \text{desviación estándar} = \sqrt{\sum_{35,0}^{119,0} (T - T_p)^2 \cdot w_T(T)}$$

(ecuación 5)

### Descripción detallada de la invención

En algunos procedimientos, se pueden incluir también en el producto polimérico etilénico materiales de ayuda para el procesado, tales como plastificantes. Entre estos materiales de ayuda se incluyen, aunque las posibilidades no se limitan a ellos, los ftalatos, como el ftalato de dioctilo y el ftalato de diisobutilo; aceites naturales como lanolina y parafina, aceites aromáticos y nafténicos obtenidos a partir del refinado de petróleo y resinas líquidas procedentes de colofonia o materias primas de petróleo. Ejemplos de clases de aceites útiles como materiales de ayuda para el procesado son aceites minerales blancos tal como el aceite KAYDOL (Chemtura Corp., Middlebury, Conneticut, Estados Unidos) y el aceite nafténico SHELLFLEX 371 (Shell Lubricants, Houston, Texas, Estados Unidos). Otro aceite adecuado es el aceite TUFFLO (Lyondell Lubricants, Houston, Texas, Estados Unidos).

En algunos procedimientos, los polímeros etilénicos se tratan con uno o más estabilizantes, por ejemplo, antioxidantes tales como IRGANOX 1010 e IRGAFOS 168 (Ciba Specialty Chemicals, Glattbrugg, Suiza). En general, los polímeros se tratan con uno o más estabilizantes antes de su extrusión o de otros procesos de fusión. En otras realizaciones de procedimientos, otros aditivos poliméricos son, aunque las posibilidades no se limitan a ellos, absorbentes de la luz ultravioleta, agentes antiestáticos, pigmentos, colorantes, agentes nucleadores, rellenos o cargas, agentes de deslizamiento, retardantes del fuego, plastificantes, materiales de ayuda para el procesado, lubricantes, estabilizantes, inhibidores de humo, agentes de control de la viscosidad y agentes anti-bloqueo. La composición polimérica etilénica puede comprender, por ejemplo, menos de 10 por ciento de peso combinado de uno o más aditivos, respecto del peso del polímero etilénico de la realización. Una ventaja particular de los polímeros reivindicados es la ausencia de agentes envenenadores del catalizador, distintos del agua, lo que, en consecuencia, elimina la necesidad de estearato de calcio.

El polímero etilénico producido puede además combinarse con otras sustancias. En algunas composiciones poliméricas etilénicas, se pueden combinar además con el polímero uno o más antioxidantes y el polímero obtenido de la combinación se puede preparar en forma de bolitas (peletizar). El polímero etilénico combinado puede contener cualquier cantidad de uno o más antioxidantes. Por ejemplo, el polímero etilénico combinado puede comprender de aproximadamente 200 a aproximadamente 600 partes de uno o más antioxidantes fenólicos por cada millón de partes de polímero. Además, el polímero etilénico combinado puede comprender de aproximadamente 800 a aproximadamente 1200 partes de un antioxidante a base de fosfitos por millón de partes de polímero. El polímero etilénico descrito combinado puede comprender además de aproximadamente 300 a aproximadamente 1250 partes de estearato de calcio por millón de partes de polímero.

## Usos

5 El polímero etilénico se puede emplear en una amplia variedad de procedimientos convencionales de fabricación de termoplásticos para producir artículos útiles, incluyendo objetos que comprenden al menos una película monocapa o al menos una capa en una película multicapa preparada mediante procedimientos de revestimiento por moldeado, soplado, calandrado o extrusión; artículos moldeados, tales como artículos moldeados, moldeados por inyección o rotomoldeados; extrusiones; fibras; y telas tejidas y no tejidas. Las composiciones termoplásticas que comprenden el polímero etilénico incluyen mezclas con otros materiales naturales o sintéticos, polímeros, aditivos, agentes de refuerzo, aditivos resistentes a la ignición, antioxidantes, estabilizantes, colorantes, extensores, productos para reticulación, agentes de soplado y plastificantes.

10 El polímero etilénico se puede usar para producir fibras para otras aplicaciones. Entre las fibras que se pueden preparar a partir del polímero etilénico o de mezclas suyas se incluyen fibras cortadas, fibras toscas, fibras núcleo/funda, fibras retorcidas y monofilamentosas. Entre los procedimientos de formación de fibras adecuados se incluyen técnicas de soplado en estado fundido y de hilado directo, como se describe en los documentos de las patentes de Estados Unidos números 4.340.563 (Appel et al.), 4.663.220 (Wisneski et al.), 4.668.566 (Nohr et al.) y 4.322.027 (Reba); fibras formadas en estado gel como se describe en el documento de la patente de Estados Unidos 4.413.110 (Kavesh et al.); telas tejidas y no tejidas, como se describe en el documento de la patente de Estados Unidos número 3.485.706 (May) o estructuras hechas a partir de tales fibras, incluyendo mezclas con otras fibras, tales como poliéster, nailon o algodón; artículos termoformados; formas extruidas, incluyendo extrusiones y co-extrusiones de perfiles, artículos calandrados y fibras o hilos estirados, retorcidos o rizados.

20 Después de su formación, se pueden añadir aditivos y adyuvantes al polímero etilénico. Entre los aditivos adecuados se incluyen rellenos o cargas, tales como partículas orgánicas o inorgánicas, incluyendo arcillas, talco, dióxido de titanio, zeolitas, metales en polvo, fibras orgánicas o inorgánicas, incluyendo fibras de carbono, fibras de nitruro de silicio, alambre o malla de acero, cuerdas de nailon o poliéster, partículas de tamaño nanométrico, arcillas y demás; productos que aumenten la adhesividad, extensores de aceites, incluyendo aceites parafínicos o naftilénicos; y otros polímeros naturales y sintéticos, incluyendo otros polímeros que se fabrican o que se pueden producir según los métodos de la realización.

30 Se pueden realizar mezclas del polímero etilénico con otras poliolefinas. Polímeros adecuados para mezclarlos con el polímero etilénico de la realización son polímeros termoplásticos y no termoplásticos incluyendo polímeros naturales y sintéticos. Ejemplos de polímeros para mezclar son polipropileno (tanto polipropileno de alto impacto, polipropileno isotáctico, polipropileno atáctico y copolímeros de etileno y propileno al azar); diversos tipos de polietileno, incluyendo LDPE de radicales libres y alta presión, LLDPE Ziegler-Natta, PE metalocénico, incluyendo PE de reactor múltiple (mezclas "en reactor" de PE Ziegler-Natta y PE de metaloceno, tal como el producto descrito en los documentos de las patentes de Estados Unidos números 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.); copolímeros de acetato de vinilo y etileno (EVA, por sus siglas en inglés), de etileno y alcohol vinílico; poliestireno, poliestireno modificado o de alto impacto, ABS, copolímeros de bloque de butadieno y estireno y derivados hidrogenados suyos (SBS y SEBS) y poliuretanos termoplásticos. También pueden ser útiles como componentes en mezclas que comprenden el polímero etilénico polímeros homogéneos, tales como plastómeros y elastómeros de olefinas, copolímeros a base de etileno y propileno (por ejemplo, polímeros disponibles con la marca registrada VERSIFY™ Plastomers and Elastomers (The Dow Chemical Company), SURPASS™ (Nova Chemicals) y VISTAMAXX™ (ExxonMobil Chemical. Co.)).

45 El polímero etilénico se puede emplear como una resina de sellado. De manera sorprendente, cierta SCBD, como se muestra por CDC, en combinación con ciertas MWD y un cierto nivel de ramificación de cadena larga (LCB por sus siglas en inglés), ha demostrado mejorar el rendimiento de la adhesividad en caliente y el sellado frente al calor, incluyendo aumentos en la adhesividad en caliente y la resistencia del sellado frente al calor, temperaturas más bajas de sellado con calor y de iniciación de adhesión en caliente y un ensanchamiento de la ventana de adhesión en caliente. El polímero etilénico se puede emplear como resina para tuberías mediante una optimización de la SCBD y de la MWD, con niveles de insaturación bajos para una mejor ESCR (resistencia al agrietamiento bajo tensión medioambiental, por sus siglas en inglés) y un mayor valor PENT (ensayo bajo tensión sobre muesca en el borde Pennsylvania, por sus siglas en inglés). El polímero etilénico se puede emplear en aplicaciones en las cuales se desean estabilidad frente a la radiación UV y capacidad de resistir las condiciones ambientales mediante una optimización de la SCBD y la MWD, en combinación con niveles de insaturación bajos y niveles bajos de peso molecular bajo, con oligómeros que incorporan cantidades altas de comonomero. El polímero etilénico se puede emplear en aplicaciones en las que se desean niveles bajos de precipitación, decoloración, acumulación en el molde, formación de humo, extraíbles, sabor y olor, mediante una optimización de la SCBD y la MWD con niveles bajos de peso molecular bajo, con oligómeros que incorporan cantidades altas de comonomero. El polímero etilénico se puede emplear en aplicaciones de películas estirables. De manera sorprendente, cierta SCBD, en combinación con cierta MWD y un cierto nivel de ramificación de cadena larga (LCB, por sus siglas en inglés) muestra unas capacidad de estirado y resistencia a la perforación dinámica mejoradas.

60

## Definiciones

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

- 5 Los términos "mezcla" o "mezcla polimérica", tal como se usan en este documento, se refieren a una mezcla física íntima (es decir, sin reacción) de dos o más polímeros. Una mezcla puede o no ser miscible (no separada en fases a nivel molecular). Una mezcla puede o no estar separada en fases. Una mezcla puede o no contener una o más configuraciones de dominios, según se determinan mediante espectroscopía electrónica de transmisión, dispersión de luz, dispersión de rayos X y otros métodos conocidos en la técnica. La mezcla se puede realizar mezclando físicamente los dos o más polímeros a nivel macroscópico (por ejemplo, mezclando o combinando las resinas en estado fundido) o a nivel microscópico (por ejemplo, formándolas de manera simultánea en el mismo reactor).

El término "lineal" se refiere a polímeros en los que la columna vertebral del polímero carece de ramas de cadena larga medibles o comprobables; por ejemplo, el polímero puede ser sustituido con un promedio de menos de 0,01 ramas largas por cada 1000 átomos de carbono.

- 15 El término "polímero" se refiere a un compuesto polimérico preparado polimerizando monómeros, ya sean del mismo o de diferente tipo. Por lo tanto, el término genérico polímero abarca el término "homopolímero", empleado habitualmente para referirse a los polímeros preparados a partir de un único tipo de monómero y el término "interpolímero", tal como se define. El conjunto de términos "polímero de etileno y  $\alpha$ -olefina" es indicativo de los polímeros tal y como se definen a continuación.

- 20 El término "interpolímero" se refiere a los polímeros preparados mediante la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. El término genérico interpolímero incluye copolímeros, término que se refiere normalmente a los polímeros preparados a partir de dos monómeros diferentes y polímeros preparados a partir de más de dos tipos diferentes de monómeros. El término "polímero de base etilénica" se refiere a un polímero que contiene más del 50 por ciento en moles de monómero de etileno polimerizado (respecto de la cantidad total de monómeros polimerizables) y, de manera opcional, puede contener al menos un comonómero.

La expresión "interpolímero de etileno y  $\alpha$ -olefina" se refiere a un interpolímero que contiene más del 50 por ciento en moles de monómero de etileno polimerizado (sobre la base de la cantidad total de monómeros polimerizables) y, al menos, una  $\alpha$ -olefina.

- 30 La expresión "polímero etilénico" se refiere a un polímero que resulta de la unión intermolecular de un polímero cristalino de base etilénica y de al menos un polímero de base etilénica altamente ramificado con cadenas largas.

## Producción de la resina

- 35 Todas las materias primas (etileno, 1-octeno) y el disolvente del proceso (un disolvente isoparafínico de alta pureza que tiene un intervalo de fusión estrecho, que se vende con la marca registrada Isopar E y que lo comercializa la compañía Exxon Mobil Corporation) se purifican con tamices moleculares antes de su introducción en el medio ambiente de reacción. Se proporciona hidrógeno de alta pureza en cilindros presurizados y no se purifica adicionalmente. La corriente de alimentación de monómero (etileno) al reactor se presuriza mediante un compresor mecánico hasta una presión por encima de la presión de reacción de 5,27 MPa (750 psig). La corriente de alimentación del disolvente y el comonómero (1-octeno) se presuriza mediante una bomba mecánica de desplazamiento positivo a una presión por encima de la presión de reacción de 5,27 MPa (750 psig). Los componentes catalizadores individuales se diluyen por lotes manualmente hasta concentraciones de componente especificadas con disolvente purificado (Isopar E) y se presurizan hasta una presión por encima de la presión de reacción de 5,27 MPa (750 psig). Todos los caudales de alimentación de la reacción se miden con caudalímetros másicos y se controlan de manera independiente con sistemas de control de válvulas automatizados mediante ordenador.

- 45 Los reactores de polimerización en disolución en continuo consisten en dos circuitos llenos de líquido, no adiabáticos, isotermos, en circulación y controlados independientemente, que funcionan en una configuración en serie. Cada reactor tiene un control independiente de todas las corrientes de alimentación de disolvente nuevo, monómero, comonómero, hidrógeno y componente catalizador. Se controla la temperatura de la corriente de alimentación combinada de disolvente, monómero, comonómero e hidrógeno a cada reactor de manera independiente, en cualquier valor entre 5°C y 50°C y, típicamente, a 40°C, haciendo pasar la corriente de alimentación a través de un intercambiador de calor. La corriente de alimentación de comonómero nuevo a los reactores de polimerización se puede adaptar de forma manual para añadir el comonómero en una de estas tres elecciones posibles: en el primer reactor, en el segundo reactor o bien en el disolvente común y luego dividiéndolo en ambos reactores de forma proporcionada con la división de la corriente de alimentación del disolvente. La corriente nueva total de cada reactor de polimerización se inyecta en el reactor en dos localizaciones por reactor de forma que más o menos en cada punto de inyección se inyectan volúmenes iguales al reactor. Típicamente, se controla la corriente de alimentación nueva de tal modo que cada inyector reciba la mitad del caudal másico de la alimentación nueva. Los componentes del catalizador se inyectan en el reactor de polimerización a través de agujas

de inyección especialmente diseñadas y cada uno de ellas se inyecta de manera separada en la misma ubicación relativa en el reactor sin contacto previo temporal con el reactor. La alimentación del componente catalizador primario se controla por ordenador para mantener la concentración de monómero en el reactor en un objetivo especificado. Los dos componentes co-catalizadores se alimentan en proporciones molares especificadas calculadas respecto del componente primario del catalizador. Inmediatamente después de cada ubicación de inyección de material nuevo (ya sea de componentes o de catalizador) las corrientes de alimentación se mezclan con el contenido que está circulando en el reactor de polimerización con elementos de mezcla estáticos Kenics. El contenido de cada reactor se hace circular continuamente a través de intercambiadores de calor responsables de eliminar la mayor parte del calor de reacción y siendo la temperatura del lado de enfriamiento responsable de mantener el medio ambiente de reacción isotérmico a la temperatura especificada. La circulación en cada circuito de reactor se genera mediante una bomba de husillos. El efluente procedente del primer reactor de polimerización (que contiene disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno, componentes del catalizador y polímero fundido) sale del circuito del primer reactor y pasa a través de una válvula de control (responsable de mantener la presión del circuito del primer reactor en un valor determinado) y se inyecta en un segundo reactor de polimerización de diseño similar. Cuando la corriente sale del reactor se pone en contacto con agua, para detener la reacción. Además, en este punto, se pueden añadir diversos aditivos tal como antioxidantes. La corriente pasa a continuación a través de otro conjunto de elementos de mezcla estática Kenics para dispersar uniformemente el veneno del catalizador y los aditivos.

Tras la adición de los aditivos, el efluente (que contiene disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno, componentes del catalizador y polímero fundido) pasa a través de un intercambiador de calor para elevar la temperatura de la corriente con el fin de preparar la separación del polímero de los otros componentes de reacción de bajo punto de ebullición. La corriente entra luego en un sistema de separación y eliminación de los elementos volátiles de dos etapas en el que se retira el polímero del disolvente, del hidrógeno, del monómero sin reaccionar y del comonómero. La corriente reciclada se purifica antes de entrar de nuevo en el reactor. El polímero fundido separado y con los elementos volátiles eliminados se bombea a través de una boquilla especialmente diseñada para peletización o granulado en agua, se corta en bolitas (“pellets”) sólidas uniformes, se seca y se trasfiere a una tolva. Tras validación de las propiedades iniciales del polímero, las bolitas sólidas de polímeros se vuelcan manualmente en un caja para su almacenamiento. Típicamente, cada caja contiene aproximadamente 544,3 kg (1200 libras) de bolitas de polímero.

Las partes no poliméricas retiradas en la etapa de eliminación de volátiles pasar a través de diversas piezas del aparato que separan la mayor parte del etileno que se retira del sistema a una unidad de destrucción por venteo (se recicla en unidades de fabricación). La mayor parte del disolvente se recicla al reactor tras pasar por lechos de purificación. Este disolvente todavía puede tener comonómero sin reaccionar que se enriquece con comonómero nuevo antes de su re-entrada al reactor. Este enriquecimiento del comonómero es una parte esencial del método de control de la densidad del producto.

Este disolvente reciclado puede tener todavía algo de hidrógeno que se enriquece entonces con hidrógeno nuevo para alcanzar el objetivo de peso molecular del polímero. Una cantidad muy pequeña de disolvente abandona el sistema debido a que el mismo es el vehículo en las corrientes de catalizador y a una pequeña cantidad de disolvente que es parte de los comonómeros de calidad comercial.

	<i>Experimento número</i>	<i>Ejemplo 3 08C16R04</i>	<i>Ejemplo 1 08C16R05</i>	<i>Ejemplo 2 09C05R07V1</i>
Temperatura de alimentación en el reactor primario	°C	20	20	20
Caudal total de disolvente en el reactor primario	kg/h ( libras/h)	526 (1159)	527 (1161)	526 (1160)
Caudal total de etileno en el reactor primario	kg/h ( libras/h)	99,8 (220)	80,7 (178)	90,2 (199)
Caudal total de comonómero en el reactor primario	kg/h ( libras/h)	41,7 (92)	34,5 (76)	6,8 (15)
Proporción disolvente / etileno en la alimentación al reactor primario	Proporción	5,5	6,9	6,9
Flujo de hidrógeno nuevo en el reactor primario	cm <sup>3</sup> estándar / minuto	6485	3383	701
Temperatura de alimentación en el reactor secundario	°C	20	21	32

ES 2 628 196 T3

	<i>Experimento número</i>	<i>Ejemplo 3 08C16R04</i>	<i>Ejemplo 1 08C16R05</i>	<i>Ejemplo 2 09C05R07V1</i>
Caudal total de disolvente en el reactor secundario	kg/h ( libras/h)	181 (400)	231 (510)	154 (340)
Caudal total de etileno en el reactor secundario	kg/h ( libras/h)	69,4 (153)	88,9 (196)	57,6 (127)
Caudal total de comonomero en el reactor secundario	kg/h ( libras/h)	7,3 (16,1)	6,1 (13,5)	0,8 (1,8)
Proporción disolvente / etileno en la alimentación al reactor secundario	Proporción	2,7	2,7	2,8
Flujo de hidrógeno nuevo en el reactor secundario	cm <sup>3</sup> estándar / minuto	2047	4990	21857
Temperatura de control del reactor primario	° C	155	140	180
Presión del reactor primario	MPa (psig)	5,10 (725)	5,10 (725)	5,10 (725)
Conversión de etileno en el reactor primario	%	81	92	91
Porcentaje de sólidos en el reactor primario	%	16	16	13
Coefficiente de transferencia de calor E-214B	BTU/h pie <sup>3</sup> °F	7,6	6,7	9,1
Tiempo de residencia del polímero en el reactor primario	horas	0,25	0,27	0,29
Temperatura de control del reactor secundario	° C	190	190	190
Presión del reactor secundario	MPa (psig)	5,13 (729)	5,14 (731)	5,13 (730)
Conversión de etileno en el reactor secundario	%	87	87	85
Porcentaje de sólidos en el reactor secundario	%	22	21	17
Coefficiente de transferencia de calor E-216B	BTU/h pie <sup>3</sup> °F	80	51	44
Tiempo de residencia del polímero en el reactor secundario	horas	0,10	0,10	0,12
Partición en el reactor primario	%	53	50	56
Tasa de producción en el reactor primario	Kg/h ( libras/h)	103 (226)	96,2 (212)	72,6 (160)
Tasa de producción en el reactor secundario	Kg/h ( libras/h)	91,1 (201)	97,5 (215)	57,6 (127)
Tasa total de producción a partir de MB	Kg/h ( libras/h)	194 (427)	193 (426)	130 (287)
Eficiencia del catalizador en el reactor primario	10 <sup>6</sup> kg (MM lb)	4,9 (10,9)	3,9 (8,6)	1,0 (2,3)
Eficiencia del catalizador en el reactor secundario	10 <sup>6</sup> kg (MM lb)	0,6 (1,4)	0,7 (1,6)	0,5 (1,1)



## 3. Catalizador

	<i>Experimento número</i>	<i>Ejemplo 3 08C16R04</i>	<i>Ejemplo 1 08C16R05</i>	<i>Ejemplo 2 09C05R07V1</i>
Tipo de catalizador en el reactor primario		DOC-6114	DOC-6114	DOC-6114
Caudal de catalizador en el reactor primario	kg/h (libras/h)	0,69 (1,52)	0,82 (1,81)	0,89 (1,962124)
Concentración de catalizador en el reactor primario	Ppm	13,67	13,67	34,95987
Eficiencia del catalizador en el reactor primario	10 <sup>6</sup> kg (MM lb)	4,93 (10,87)	3,88 (8,56)	1,05 (2,309096)
Tipo de catalizador 1 en el reactor primario		DOC-6114	DOC-6114	DOC-6114
Caudal de catalizador 1 en el reactor primario	kg/h (libras/h)	0,69 (1,52)	0,82 (1,81)	0,89 (1,96)
Concentración de catalizador 1 en el reactor primario	Ppm	13,67	13,67	34,96
Peso en moles de catalizador 1 en el reactor primario	Peso en moles	90,86	90,86	90,86
Proporción molar de co-catalizador 1 en el reactor primario	Proporción	1,77	1,48	1,42
Tipo de co-catalizador 1 en el reactor primario		MMAO	MMAO	MMAO
Caudal de co-catalizador 1 en el reactor primario	kg/h (libras/h)	0,37 (0,81)	0,37 (0,81)	0,54 (1,19)
Concentración de co-catalizador 1 en el reactor primario	Ppm	596	596	1094
Proporción molar de co-catalizador 2 en el reactor primario	Proporción	7,11	6,91	6,97
Tipo de co-catalizador 2 en el reactor primario		RIBS-2	RIBS-2	RIBS-2
Caudal de co-catalizador 2 en el reactor primario	kg/h (libras/h)	0,20 (0,44)	0,24 (0,52)	0,33 (0,72)
Concentración de co-catalizador 2 en el reactor primario	ppm	99,6	99,6	199
Tipo de catalizador en el reactor secundario	Véase nota a pie de tabla	DOC-6114	DOC-6114	DOC-6114
Caudal de catalizador en el reactor secundario	kg/h (libras/h)	1,60 (3,52)	1,04 (2,30)	0,70 (1,54)
Concentración de catalizador en el reactor secundario	ppm	40	60	76
Eficiencia del catalizador en el reactor secundario	10 <sup>6</sup> kg (MM lb)	0,65 (1,43)	0,71 (1,56)	0,49 (1,08)
Proporción molar de co-catalizador 1 en el reactor secundario	Proporción	1,48	1,50	1,21
Tipo de co-catalizador 1 en el reactor secundario	Véase nota a pie de tabla	MMAO	MMAO	MMAO

	<i>Experimento número</i>	<i>Ejemplo 3 08C16R04</i>	<i>Ejemplo 1 08C16R05</i>	<i>Ejemplo 2 09C05R07V1</i>
Caudal de co-catalizador 1 en el reactor secundario	Kg/h ( libras/h)	2,10 (4,62)	2,08 (4,59)	0,76 (1,68)
Concentración de co-catalizador 1 en el reactor secundario	ppm	596	596	1094
Proporción molar de co-catalizador 2 en el reactor secundario	Proporción	6,99	7,02	6,96
Tipo de co-catalizador 2 en el reactor secundario	Véase nota a pie de tabla	RIBS-2	RIBS-2	RIBS-2
Caudal de co-catalizador 2 en el reactor secundario	Kg/h ( libras/h)	1,33 (2,93)	1,31 (2,88)	0,55 (1,22)
Concentración de co-catalizador 2 en el reactor secundario	ppm	100	100	199

Nombre CAS para RIBS-2: aminas, bis(hidrogenado sebo alquil)metil, tetrakis(pentafluorofenil)borato (1-)

Nombre CAS para DOC-6114: zirconio, [2,2"-[1,3-propanodiilbis(oxi-κO)]bis[3",5,5"-tris(1,1-dimetiletil)-5'-metil[1,1':3',1"-terfenil]-2'-olato-κO]]dimetil-, (OC-6-33)-

5 MMAO = metilaluminoxano modificado

### Métodos de ensayo

#### Densidad

10 Las muestras cuya densidad se midió se prepararon según el método estándar ASTM D1928. Las medidas se hicieron antes de que pasara una hora después de presionar la muestra utilizando el estándar ASTM D792, método B.

#### Índice de fluidez

El índice de fluidez, o  $I_2$ , se mide según el estándar ASTM D 1238, condición 190°C / 2,16 kg y se reporta en gramos eluidos por 10 minutos. El índice  $I_{10}$  se mide de acuerdo con el estándar ASTM D 1238, condición 190°C / 10 kg y se reporta en gramos eluidos por 10 minutos.

#### 15 Cristalinidad DSC

20 Se puede usar la calorimetría diferencial de barrido (DSC por sus siglas en inglés) para medir el comportamiento de fusión y de cristalización de un polímero en un amplio intervalo de temperaturas. Por ejemplo, para llevar a cabo este análisis se usa un DSC TA Instruments Q1000 equipado con un sistema de enfriamiento refrigerado (RCS por sus siglas en inglés) y un cargador de muestras. Durante los ensayos, se emplea una purga de gas nitrógeno con un caudal de 50 ml/min. Cada muestra se presiona en estado fundido en forma de película delgada a aproximadamente 175°C; la muestra fundida se enfría luego con aire hasta temperatura ambiente (~ 25°C). A partir del polímero enfriado se extrae una muestra de 3 a 10 mg, de 6 mm de diámetro, se pesa, se coloca en una cápsula ligera de aluminio (de aproximadamente 50 mg) y se cierra por presión. A continuación se lleva a cabo el análisis para determinar las propiedades térmicas.

25 El comportamiento térmico de la muestra se determina haciendo subir y bajar paulatinamente la temperatura de la muestra para crear un perfil de flujo de calor frente a la temperatura. En primer lugar, la muestra se calienta rápidamente hasta 180°C y se mantiene isoterma durante 3 minutos con el fin de eliminar su historia térmica. A continuación la muestra se enfría hasta -40°C a una velocidad de enfriamiento de 10°C/minuto y se mantiene isoterma a -40°C durante 3 minutos. La muestra se calienta luego hasta 150°C (esto es la rampa del "segundo calentamiento") a una velocidad de calentamiento de 10°C/minuto. Se registran las curvas del enfriamiento y el segundo calentamiento. La curva de enfriamiento se analiza estableciendo extremos en la línea base a partir del inicio de la cristalización hasta -20°C. La curva de calentamiento se analiza estableciendo los extremos de la línea base desde -20°C hasta el final de la fusión. Los valores que se determinan son la temperatura del pico de fusión ( $T_f$ ), la temperatura del pico de cristalización ( $T_c$ ), el calor de fusión ( $H_f$ ) (en julios por gramo) y el porcentaje de cristalinidad calculado para muestras de polietileno utilizando la ecuación 2:

$$\% \text{ de cristalinidad} = ((H_f)/(292 \text{ J/g})) \times 100 \text{ (ecuación 2)}$$

El calor de fusión ( $H_f$ ) y la temperatura del pico de fusión se reportan a partir de la curva del segundo calentamiento. La temperatura del pico de cristalización se determina a partir de la curva de enfriamiento.

#### **Barridos de frecuencia de espectroscopía mecanodinámica ((DMS), por sus siglas en inglés)**

5 Se llevaron a cabo análisis de reología del fundido mediante barridos de frecuencia a temperatura constante utilizando un reómetro TA Instruments ARES equipado con placas paralelas de 25 mm bajo purga de nitrógeno. Se realizaron barridos de frecuencia a 190°C para todas las muestras con una separación de 2,0 mm y con una tensión constante del 10 %. El intervalo de frecuencia fue de 0,1 a 100 radianes/segundo. Se analizó la respuesta a la tensión en términos de amplitud y de fase y a partir de ella se calcularon los módulos de almacenamiento ( $G'$ ), de pérdida ( $G''$ ) y la viscosidad dinámica del fundido ( $\eta^*$ ).

#### **10 Cromatografía de permeación en gel (GPC por sus siglas en inglés)**

El sistema GPC consiste en un cromatógrafo Waters 150C (Milford, Massachusetts, Estados Unidos) de alta temperatura (otros instrumentos para GC adecuados para altas temperaturas son los modelos 210 y 220 de Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido) equipados un refractómetro diferencial (RI) instalado). Otros detectores pueden ser un detector infrarrojo IR 4 de Polymer ChAR (Valencia, España), el detector por dispersión de luz láser a dos ángulos modelo 2040 de Precisión Detectors (Amherst, Massachusetts, Estados Unidos) y un viscosímetro en disolución de 4 capilares Viscotek 150 R (Houston, Texas, Estados Unidos). Un GPC con los dos últimos detectores independientes y al menos uno de los primeros detectores se denomina a veces "GPC-3D", mientras que el término "GPC" solo se refiere generalmente a un GPC convencional. Dependiendo de la muestra, para los objetivos de los cálculos, se usa bien el ángulo de 15 grados o bien el ángulo de 90 grados del detector de dispersión de luz. La recogida de datos se lleva a cabo utilizando el programa Viscotek TriSEC, versión 3 y un Data Manager Viscotek de 4 canales DM400. El sistema está también equipado con un dispositivo desgasificador de disolventes en línea de Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido). Se pueden usar columnas GPC de alta temperatura adecuadas tal como cuatro columnas de 13 micrómetros y 30 cm de largo Shodex HT803 o cuatro columnas de 30 centímetros y 20 micrómetros y de empaquetamiento de tamaño de poro mezclado de Polymer Labs (MixA LS, Polymer Labs). El compartimento carrusel de las muestras se hace funcionar a 140°C y el compartimento de la columna a 150°C. Las muestras se preparan a una concentración de 0,1 gramos de polímero por 50 mililitros de disolvente. El disolvente cromatográfico y el disolvente de preparación de las muestras contiene 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT por sus siglas en inglés). Ambos disolventes se rocían con nitrógeno. Las muestras de polietileno se agitan suavemente a 160 ° C durante cuatro horas. El volumen de inyección es de 200 mililitros. Se establece el caudal a través del GPC en 1 ml/minuto.

El conjunto de la columna GPC se calibra antes de pasar las muestras de los ejemplos haciendo pasar veintinueve estándares de poliestireno con una distribución estrecha de pesos moleculares. El peso molecular (MW) de los estándares varía de 580 a 8.400.000 gramos por mol y los estándares están contenidos en seis mezclas "cóctel". Cada mezcla de estándares tiene al menos un factor de diez de separación entre los pesos moleculares individuales. Las mezclas de estándares se compran a Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido). Los estándares de poliestireno se preparan a concentraciones de 0,025 g por 50 ml de disolvente para pesos moleculares iguales o mayores de 1.000.000 gramos por mol y con 0,05 g por 50 ml de disolvente para pesos moleculares menores de 1.000.000 gramos por mol. Los estándares de poliestireno se disolvieron a 80°C con agitación suave durante 30 minutos. Las mezclas de estándares de distribución estrecha se pasaron por el equipo primero y en orden de componente de peso molecular más alto decreciente con el fin de minimizar la degradación. Los pesos moleculares pico estándar del poliestireno se convierten en  $M_w$  del polietileno utilizando los valores  $K$  y  $\alpha$  (algunas veces denominado  $\alpha$ ) Mark-Houwink mencionados más adelante en el texto para poliestireno y polietileno. Véase la sección de los ejemplos para una demostración de este procedimiento.

45 Con la GPC-3D se obtienen también de manera independiente el peso molecular promedio en peso absoluto (" $M_{w, abs}$ ") y la viscosidad intrínseca a partir de estándares de polietileno de distribución estrecha utilizando las mismas condiciones que se han mencionado previamente. Estos estándares de polietileno lineal de distribución estrecha se pueden obtener en Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido; referencias número PL2650-0101 y PL2650-0102).

50 El enfoque sistemático para la determinación de las compensaciones multi-detector se lleva a cabo según 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 registro del detector triple ( $M_w$  y viscosidad intrínseca) a partir de poliestireno de distribución ancha Dow 1683 (American Polymer Standards Corp.; Mentor, Ohio, Estados Unidos) o su equivalente a los resultados de calibración de columna estándar estrecha a partir de la curva de calibración de los estándares de poliestireno de distribución estrecha. Los datos de peso molecular, teniendo en cuenta la determinación de la compensación por el volumen del detector, se obtienen según lo publicado por Zimm (B.H. Zimm, *J. Chem. Phys.*, 16, 1099 (1948)) y Kratochvil (P. Kratochvil, *Classical Light Scattering from Polymer Solutions*, Elsevier, Oxford, New York (1987)). La concentración inyectada global utilizada en la determinación del peso molecular se obtiene a partir del área del detector de masas y de la constante del detector de masas derivada a partir de un homopolímero de polietileno lineal adecuado o de uno de los estándares de polietileno. Los pesos moleculares calculados se obtienen utilizando una constante de dispersión de luz derivada a partir de uno o más de los estándares de polietileno mencionados y de un coeficiente de

concentración del índice de refracción,  $dn/dc$ , de 0,104. Generalmente, la respuesta del detector de masas y la constante de dispersión de luz debería determinarse a partir de un estándar lineal con un peso molecular de más de aproximadamente 50.000 dalton. La calibración del viscosímetro se puede realizar utilizando los métodos descritos por el fabricante o, de manera alternativa, utilizando los valores publicados de estándares lineales adecuados tales como los materiales de referencia estándar (SRM, por sus siglas en inglés) 1475a, 1482a, 1483 o 1484a. Se supone que las concentraciones cromatográficas son lo suficientemente bajas como para evitar tener en cuenta los efectos del segundo coeficiente del virial (efectos de concentración sobre el peso molecular).

### g' por GPC-3D

El índice ( $g'$ ) para el polímero de la muestra se determina calibrando primero los detectores de dispersión de luz, viscosidad y concentración descritos en el método de cromatografía por permeación en gel descrito previamente con un polietileno homopolímero SRM 1475a (o una referencia equivalente). Las compensaciones de los detectores de dispersión de luz y el viscosímetro se determinan respecto del detector de concentración tal como se describe en la calibración. Se restan las líneas base o de referencia de los cromatogramas de dispersión de luz, viscosimetría y concentración y se establecen luego ventanas de integración que aseguren la integración de todo el intervalo del volumen de retención de bajo peso molecular en la dispersión de luz y cromatogramas de viscosidad que indican la presencia de polímero detectable a partir del cromatograma del índice de refracción. Se usa un polietileno homopolímero para establecer una línea de referencia Mark-Houwink (MH) lineal inyectando una referencia de polietileno de distribución ancha de pesos moleculares tal como el estándar SRM1475a, calculando el archivo de datos y registrando la viscosidad intrínseca (IV, por sus siglas en inglés) y el peso molecular ( $M_w$ ), cada uno de ellos derivado de los detectores de dispersión de luz y de viscosidad, respectivamente, y la concentración, tal como se determina a partir de la constante de masas del detector RI para cada fracción cromatográfica. El procedimiento se repite para el análisis de las muestras de cada fracción cromatográfica para obtener una línea Mark-Houwink de la muestra. Nótese que, para algunas muestras puede ser necesario extrapolar los pesos moleculares más bajos, la viscosidad intrínseca y los datos del peso molecular de tal forma que el peso molecular medido y la viscosidad intrínseca se aproximen asintóticamente a una curva de calibración GPC de un homopolímero lineal. Para tal fin, para muchas muestras de polímeros de base etilénica altamente ramificados es necesario desplazar la línea de referencia lineal ligeramente para tener en cuenta la contribución de la ramificación de cadena corta antes de proseguir con el cálculo del índice de ramificación de cadena larga ( $g'$ ).

Para cada fracción cromatográfica ramificada (i) que mide el peso molecular ( $M_i$ ) se calcula un índice g prima ( $g'$ ) de acuerdo con la ecuación 5:

$$g'_i = (IV_{\text{muestra},i} / IV_{\text{referencia lineal},j}) \quad (\text{ecuación 5})$$

donde el cálculo utiliza el valor  $IV_{\text{referencia lineal},j}$  para el peso molecular equivalente  $M_j$ , en la muestra de referencia lineal. En otras palabras, la fracción con la IV de la muestra (i) y la fracción con la IV de referencia (j) tienen el mismo peso molecular ( $M_i = M_j$ ). Por simplicidad, las fracciones de  $IV_{\text{referencia lineal},j}$  se calculan a partir de un ajuste polinómico de quinto orden de la gráfica Mark-Houwink de referencia. La proporción IV o  $g'_i$  se obtiene solamente para pesos moleculares mayores de 3500 debido a limitaciones en la relación señal a ruido de los datos de dispersión de luz. Se puede determinar el número de ramificaciones en la muestra de polímero ( $B_n$ ) en cada fracción de datos (i) utilizando la ecuación 6, suponiendo un factor épsilon de apantallamiento de la viscosidad de 0,75:

$$\left[ \frac{IV_{\text{muestra},i}}{IV_{\text{referencia lineal},j}} \right]_{M_i=j}^{1,33} = \left[ \left( 1 + \frac{B_{n,i}}{7} \right) + \frac{4}{9} \frac{B_{n,i}}{\pi} \right]^{-1/2}$$

(ecuación 6)

Finalmente, la cantidad LCBf promedio por cada 1000 átomos de carbono considerando todas las fracciones (i) se puede determinar usando la ecuación 7:

$$LCBf = \frac{\sum_{M=3500}^i \left( \frac{B_{n,i}}{M_i / 14000} C_i \right)}{\sum C_i}$$

(ecuación 7)

### Índice de ramificación gpcBR mediante GPC-3D

En la configuración GPC-3D se pueden usar los estándares de polietileno y poliestireno para medir las constantes de Mark-Houwink, K y  $\alpha$ , de manera independiente para cada uno de los dos tipos de polímeros, poliestireno y polietileno. Estas se pueden usar para refinar los pesos moleculares equivalentes de polietileno de Williams y Ward aplicando los siguientes métodos.

El índice de ramificación gpcBR se determina calibrando en primer lugar los detectores de dispersión de luz, viscosidad y concentración tal como se ha descrito previamente. A continuación se establecen ventanas de integración que aseguren la integración de todo el intervalo del volumen de retención de bajo peso molecular en la

dispersión de luz y cromatogramas de viscosidad que indican la presencia de polímero detectable a partir del cromatograma del índice de refracción. Luego se usan estándares de polietileno lineal para establecer constantes de Mark-Houwink de polietileno y poliestireno, tal y como se ha descrito previamente. Una vez obtenidas las constantes, los dos valores se usan para construir dos calibraciones convencionales ("cc") de referencia lineales para el peso molecular del polietileno y la viscosidad intrínseca del polietileno, en función del volumen de elución, como se muestra en las ecuaciones 8 y 9:

$$M_{PE} = \left( \frac{K_{PS}}{K_{PE}} \right)^{1/\alpha_{PE}+1} \cdot M_{PS}^{\alpha_{PS}+1/\alpha_{PE}+1}$$

(ecuación 8) y

$$[\eta]_{PE} = K_{PS} \cdot M_{PS}^{\alpha_{PS}+1} / M_{PE}$$

(ecuación 9)

El índice de ramificación gpcBR representa un método sólido de caracterizar la ramificación de cadena larga. Véase Wallace W. Yau, "Examples of Using 3D-GPC – TREF for Polyolefin Characterization", *Macromol. Symp.*, 2007, 257, 29-45. El índice evita los cálculos GPC-3D fracción a fracción tradicionalmente usados en la determinación de los valores de g' y los cálculos de frecuencia de ramificación a favor de áreas de detector de polímero completo y productos de punto área. A partir de los datos de GPC-3D, se puede obtener el M<sub>w</sub> de la muestra a granel mediante el detector de dispersión de luz (LS) utilizando el método del área del pico. El método evita la proporción fracción a fracción de la señal del detector de dispersión de luz respecto de la señal del detector de concentración, tal como se necesita en la determinación de g'.

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

(ecuación 10)

El cálculo del área en la ecuación 10 ofrece más precisión ya que como es el área de una muestra total es mucho menos sensible a las variaciones provocadas por el ruido del detector y los ajustes del GPC en la línea de base y en los límites de integración. Lo que es más importante, el cálculo del área del pico no se ve afectado por las compensaciones del volumen del detector. De forma similar, se obtiene la viscosidad intrínseca de la muestra (IV) con alta precisión mediante el método de áreas mostrado en la ecuación 11:

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

(ecuación 11)

donde Dp<sub>i</sub> representa la señal de presión diferencial controlada directamente a partir del viscosímetro en línea.

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

Inicialmente, se determinan el peso molecular y la viscosidad intrínseca de una muestra estándar de polietileno lineal, tal como SRM 1475a o una equivalente utilizando las calibraciones convencionales tanto para el peso molecular como para la viscosidad intrínseca en función del volumen de elución, con las ecuaciones 12 y 13

$$M_{wcc} = \sum_i \left( \frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) M_i = \sum_i w_i M_i$$

(ecuación 12) y

$$[\eta]_{cc} = \sum_i \left( \frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) IV_i = \sum_i w_i IV_i$$

(ecuación 13).

La ecuación 14 se usa para determinar el índice de ramificación gpcBR:

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

(ecuación 14)

donde  $[\eta]$  es la viscosidad intrínseca medida,  $[\eta]_{cc}$  es la viscosidad intrínseca de la calibración convencional,  $M_w$  es el peso molecular promedio en peso medido y  $M_{w,cc}$  es el peso molecular promedio en peso de la calibración convencional. El  $M_w$  obtenido por dispersión de luz (LS) utilizando la ecuación (10) se denomina comúnmente  $M_w$  absoluto, mientras que el valor de  $M_{w,cc}$  obtenido a partir de la ecuación (12) utilizando la curva de calibración del peso molecular GPC convencional se denomina con frecuencia  $M_w$  de la cadena de polímero. Todos los valores estadísticos que tienen el subíndice "cc" se determinan utilizando sus volúmenes de elución respectivos, la correspondiente calibración convencional según se ha descrito previamente y la concentración ( $C_i$ ) derivada de la respuesta del detector de masas. Los valores sin subíndice son valores medidos basados en el detector de masas, LALLS, y en las áreas del viscosímetro. El valor de  $K_{PE}$  se ajusta de manera iterativa hasta que la muestra de referencia lineal tiene un valor medido de gpcBR igual a cero. Por ejemplo, los valores finales para  $\alpha$  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 para poliestireno, respectivamente.

Una vez que se han determinado los valores de K y  $\alpha$ , el procedimiento se repite utilizando las muestras ramificadas. Las muestras ramificadas se analizan usando las constantes Mark-Houwink finales como los mejores valores de calibración "cc" y aplicando las ecuaciones 10 a 14.

La interpretación de gpcBR es directa. Para polímeros lineales, el valor de gpcBR calculado a partir de la ecuación 14 será cercano a cero puesto que los valores medidos por LS y viscosimetría serán próximos a los del estándar de calibración convencional. Para polímeros ramificados, el valor de gpcBR será mayor de cero, especialmente con niveles altos de LCB (ramificación de cadena larga, por sus siglas en inglés) porque el  $M_w$  del polímero medido será mayor que el valor  $M_{w,cc}$  calculado y el valor calculado  $IV_{cc}$  será mayor que el valor IV del polímero medido. De hecho, el valor de gpcBR representa el cambio fraccional en IV debido al efecto de contracción del tamaño molecular como resultado de la ramificación del polímero. Un valor de gpcBR de 0,5 o 2,0 significaría un efecto de contracción del tamaño molecular de IV al nivel del 50 % y del 200 %, respectivamente, respecto de una molécula de polímero lineal de peso equivalente.

Para estos ejemplos concretos, la ventaja de usar el valor de gpcBR en lugar del índice  $g'$  y de los cálculos de frecuencia de ramificación se debe a la mayor precisión del valor de gpcBR. Todos los parámetros usados en la determinación del índice gpcBR se obtienen con buena precisión y no se ven afectados de manera perjudicial por la baja respuesta del detector GPC-3D a pesos moleculares altos a partir del detector de concentración. Los errores en el ajuste del volumen del detector tampoco afectan a la precisión de la determinación del índice gpcBR. En otros casos particulares, pueden ser preferibles a la técnica previamente descrita otros métodos para determinar los momentos  $M_w$ .

A menos que se indique otra cosa, que esté implícito en el contexto o que sea lo habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes se basan en peso.

Todas las solicitudes, publicaciones, patentes, procedimientos de ensayo y otros documentos citados, incluyendo documentos de prioridad, se incorporan completamente como referencia en el grado en que tal descripción no sea incoherente con las composiciones y métodos descritos y para todas las jurisdicciones en las cuales se permita tal incorporación.

#### Método CEF

El análisis de la distribución de comonomeros se realiza mediante fraccionamiento por elución y cristalización (CEF, por sus siglas en inglés) (PolymerChar en España) (B. Monrabal et al. Macromol. Symp., 257, 71-79 (2007)). Como disolvente se usa orto-diclorobenceno (ODCB) con 600 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT) como antioxidante. La preparación de muestras se realiza con un cargador automático a 160°C durante 2 horas bajo agitación a una concentración de 4 mg/ml (a menos que se indique otra cosa). El volumen de inyección es de 300  $\mu$ l. El perfil de temperatura de CEF es: cristalización a 3°/minuto desde 110°C hasta 30°C, equilibrio térmico a 30°C durante 5 minutos, elución a 3°C/minuto desde 30°C hasta 140°C. El caudal durante la cristalización es de 0,052 ml/min. El caudal durante la elución es de 0,50 ml/min. Los datos se recogen a una velocidad de un punto de datos por segundo.

La columna CEF se empaqueta por Dow Chemical Company con bolitas de vidrio de 125  $\mu$ m  $\pm$  6 % (MO-SCI Specialty Products) con tubos de acero inoxidable de 0,32 cm (1/8 de pulgada). Las bolitas de vidrio se lavan con ácido por MO-SCI Specialty según la solicitud de Dow Chemical Company. El volumen de la columna es de 2,06 ml. La calibración en temperatura de la columna se lleva a cabo utilizando una mezcla de polietileno lineal 1475a, material de referencia estándar NIST (1,0 mg/ml) y eicosano (2 mg/ml) en ODCB. Se calibra la temperatura ajustando la velocidad de calentamiento de la elución de tal forma que el polietileno lineal 1475a NIST tenga un pico de temperatura a 101,0°C y el eicosano tenga un pico de temperatura a 30,0°C. La resolución de la columna CEF se calcula con una mezcla de polietileno lineal 1475a NIST (1,0 mg/ml) y hexacontano (Fluka, purum  $\geq$  97,0 %, 1 mg/ml). Se consigue una separación de las líneas base de referencia del hexacontano y del polietileno lineal 1475a NIST. La relación del área del hexacontano (desde 35,0 a 67,0°C) respecto del área del 1475a NIST desde 67,0 a 110,0°C es 50 a 50; la cantidad de fracción soluble por debajo de 35,0°C es menor de 1,8 % en peso.

La resolución de la columna CEF se define como:

$$\text{Resolución} = (\text{Temperatura de pico de NIST 1475a} \cdot \text{Temperatura de pico de hexacontano}) / (\text{Anchura a media altura de NIST 1475a} + \text{Anchura a media altura de hexacontano})$$

La resolución de la columna es 6,0.

## 5 Método CDC

La constante de distribución de comonomero (CDC) se calcula a partir del perfil de distribución de comonomero mediante CEF. La CDC se define como el índice de distribución de comonomero dividido por el factor de forma de la distribución de comonomero y multiplicado por 100 (ecuación 1):

$$CDC = \frac{\text{Índice de distribución de comonomero}}{\text{Factor de forma de la distribución de comonomero}} = \frac{\text{Índice de distribución de comonomero dividido}}{\text{Anchura a la mitad} / \text{Desviación estándar}} * 100$$

(ecuación 1)

10 El índice de distribución de comonomero representa la fracción de peso total de cadenas de polímero con el contenido de comonomero que va de 0,5 del contenido de comonomero mediano ( $C_{\text{mediano}}$ ) y 1,5 de  $C_{\text{mediano}}$  de 35,0 a 119,0°C. El factor de forma de la distribución de comonomero se define como la relación entre la anchura a la mitad del perfil de distribución de comonomero dividida por la desviación estándar del perfil de la distribución de comonomero a partir de la temperatura de pico ( $T_p$ ).

15 El valor de CDC se calcula según las siguientes etapas:

Obtener la fracción de peso a cada temperatura  $T$  ( $w_T(T)$ ) de 35,0°C a 119,0°C con un paso de temperatura de 0,200°C mediante CEF, de acuerdo con la ecuación 2:

$$\int_{35}^{119,0} w_T(T) dT = 1$$

(ecuación 2)

Calcular la temperatura media ( $T_{\text{media}}$ ) a la fracción de peso acumulada de 0,500 (ecuación 3):

$$\int_{35}^{T_{\text{media}}} w_T(T) dT = 0,5$$

20 (ecuación 3)

Calcular el correspondiente contenido de comonomero mediano en % en moles ( $C_{\text{mediano}}$ ) a la temperatura mediana ( $T_{\text{mediana}}$ ) utilizando la curva de calibración de contenido de comonomero (ecuación 4):

$$\ln(1 - \text{contenido de comonomero}) = -\frac{207,26}{273,12 + T} + 0,5533$$

(ecuación 4)

$$R^2 = 0,997$$

25 (3i). la curva de calibración de contenido de comonomero se construye utilizando una serie de materiales de referencia con un contenido de comonomero conocido. Se analizan con CEF once materiales de referencia con una distribución de comonomero estrecha (distribución de comonomero monomodal en CEF de 35,0 a 119,0°C) con peso molecular promedio en peso  $M_w$  de 35.000 a 115.000 (mediante GPC convencional) a un contenido de comonomero que varía de 0,0 % moles a 7,0 % moles, en las mismas condiciones experimentales especificadas en las secciones experimentales CEF.

30 (3ii). Se calcula la calibración de contenido de comonomero utilizando la temperatura de pico ( $T_p$ ) de cada material de referencia y su contenido de comonomero. La calibración es:  $R^2$  es la constante de correlación.

35 El índice de distribución de comonomero es la fracción de peso total con un contenido de comonomero que va de  $0,5 \cdot C_{\text{mediano}}$  a  $1,5 \cdot C_{\text{mediano}}$ . Si  $T_{\text{mediana}}$  es mayor de 98,0°C, se define el índice de distribución de comonomero como 0,95.

Se obtiene la altura del pico máximo a partir del perfil de la distribución de comonomero CEF buscando el pico más alto para cada punto de datos de 35,0°C hasta 119,0°C (si los dos picos son idénticos, entonces se escoge el pico

de temperatura más baja). La anchura a la mitad se define como la diferencia de temperatura entre la temperatura anterior y la temperatura posterior a la mitad de la altura de pico máxima. La temperatura anterior a la mitad del pico máximo se registra hacia delante a partir de 35,0°C, mientras que la temperatura posterior a la mitad del pico máximo se registra hacia atrás a partir de 119,0°C. En el caso de una distribución bimodal bien definida en el que la diferencia en las temperaturas de pico es igual a o mayor que la suma de la anchura a la mitad de cada pico, la anchura a la mitad del polímero se calcula como la media aritmética de la anchura a la mitad de cada pico.

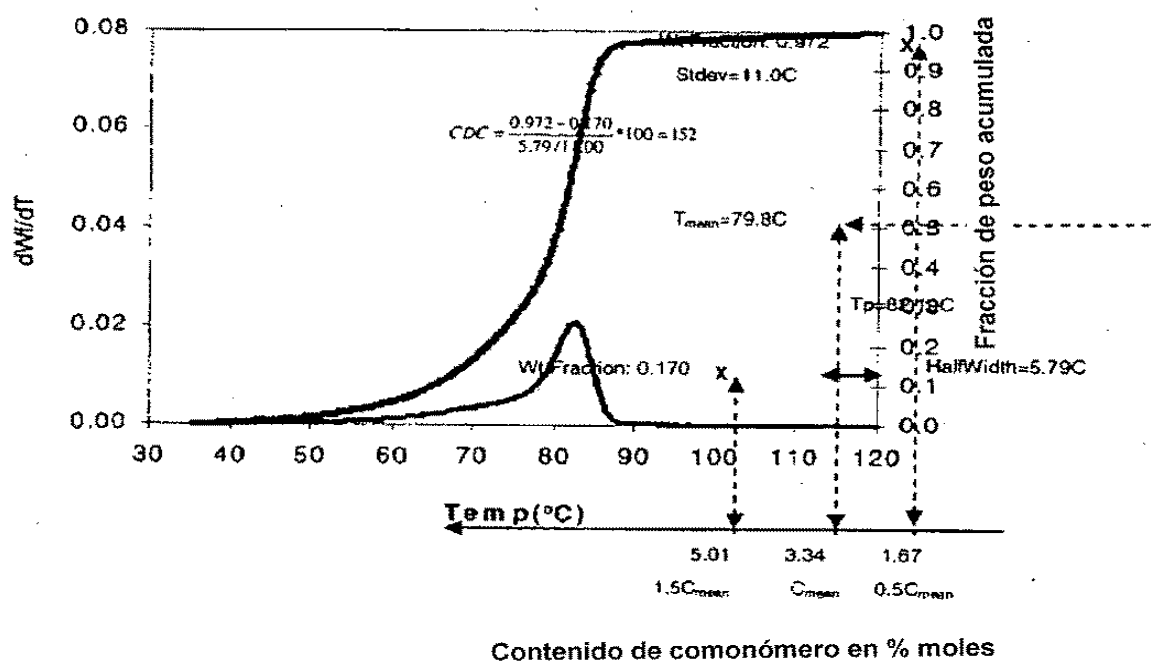
5

Se calcula la desviación estándar de las temperaturas (Stdev) según la ecuación 5:

$$\text{Stdev} = \text{desviación estándar} = \sqrt{\sum_{35,0}^{119,0} (T - T_p)^2 \cdot w_T(T)}$$

(ecuación 5).

Se muestra un ejemplo de perfil de distribución de comonomero en la figura\*



10

Figura. Dibujos esquemáticos para obtener la temperatura de pico, la anchura a la mitad y la temperatura mediana mediante CEF.

**Método de medida de la viscosidad a cizallamiento nulo mediante ensayos de fluencia**

15

Se obtienen viscosidades a cizallamiento nulo mediante ensayos de fluencia que se llevaron a cabo en un reómetro de tensión controlada AR-G2 (TA Instruments, New Castle, Delaware, Estados Unidos), utilizando placas paralelas de 25 mm de diámetro a 190°C. El horno del reómetro se ajustó a las temperaturas de ensayo al menos 30 minutos antes de los ajustes de cero. A la temperatura de ensayo se inserta un disco de muestra moldeado por compresión entre las placas y se deja que alcance el equilibrio durante 5 minutos. A continuación se hace descender la placa superior hasta estar a 50 µm por encima de la separación deseada del ensayo (1,5 mm). Se retira cualquier material superfluo y se hace descender la placa superior hasta estar a la distancia deseada. Las medidas se realizan purgando con nitrógeno gaseoso a un caudal de 5 l/min. Se establece en dos horas el tiempo de fluencia por defecto.

20

25

Se aplica a todas las muestras una tensión de cizallamiento baja constante de 20 Pa para asegurar que la tasa de cizallamiento de estado estacionario es suficientemente baja como para estar en la región de régimen newtoniano. Las tasas de cizallamiento de estado estacionario resultantes están en el intervalo de 10<sup>-3</sup> a 10<sup>-4</sup> s<sup>-1</sup> para las muestras de este estudio. Se determina el estado estacionario calculando una regresión lineal de todos los datos en la ventana del último 10 % de tiempo de la gráfica de log (J(t)) frente a log (t) donde J(t) es la elasticidad bajo fluencia y t es el tiempo de fluencia. Si la pendiente de la regresión lineal es mayor de 0,97, se considera que se ha alcanzado el estado estacionario y entonces se detiene el ensayo de fluencia. En todos los casos en este estudio la pendiente cumple el criterio antes de las 2 horas. La tasa de cizallamiento de estado estacionario se determina a

30



partir de la pendiente de la regresión lineal de todos los puntos de datos en la ventana del último 10 % de tiempo de la gráfica de  $\sigma$  frente a  $t$ , donde  $\sigma$  es la tensión. La viscosidad a cizallamiento cero se determina a partir de la relación de la tensión aplicada respecto de la tasa de cizallamiento de estado estacionario.

- 5 Con el fin de determinar si la muestra se degrada durante el ensayo de fluencia, se lleva a cabo un ensayo de cizallamiento oscilatorio de pequeña amplitud antes y después del ensayo de fluencia sobre la misma muestra de 0,1 a 100 rad/s. Se comparan los valores de viscosidad compleja de los dos ensayos. Si la diferencia de los valores de viscosidad a 0,1 rad/s es mayor de 5 %, se considera que la muestra se ha degradado durante el ensayo de fluencia y se descarta el resultado obtenido.

#### Definición de ZSVR

- 10 Se define la relación de viscosidades a cizallamiento nulo (o ZSVR por sus siglas en inglés) como la relación entre la viscosidad a cizallamiento nulo (ZSV, por sus siglas en inglés) del material de polietileno ramificado y la ZSV del material de polietileno lineal a peso molecular promedio en peso equivalente (Mw-gpc), como se muestra en la ecuación siguiente:

$$ZSVR = \frac{\eta_{0R}}{\eta_{0L}} = \frac{\eta_{0R}}{2,29^{-1} M^{0,69}}$$

- 15 El valor de ZSV se obtiene a a partir del ensayo de fluencia a 190°C a través del método descrito previamente. El valor Mw-gpc se determina con el método GPC convencional tal como se ha descrito previamente. Se estableció la correlación entre la ZSV del polietileno lineal y su Mw-gpc tomando como base una serie de materiales de referencia de polietileno lineal. Se puede encontrar una descripción de la relación ZSV-Mw en el artículos del acta ANTEC siguiente: Teresa P. Karjal; Robert L. Sammler; Marc. A. Mangnus; Lonnie G. Hazlitt; Mark S. Johnson; Charles M. Hagen, Jr.; Joe W.L. Huang; Kenneth N. Reichek; Detection of low levels of long-chain branching in polyolefins; Annual Technical Conference – Society of Plastics Engineers (2008), 66ª, 887-891.
- 20

#### Método de RMN-1H

- 25 Se añaden 3,26 g de disolución madre a 0,133 g de muestra de poliolefina en un tubo de RMN. La disolución madre es una mezcla de tetracloroetano-d2 (TCE) y percloroetileno (50:50 peso:peso) con 0,001 moles/litro de Cr3+. Se purga la disolución del tubo con nitrógeno durante 5 minutos para disminuir la cantidad de oxígeno. Se deja el tubo de muestra tapado durante toda la noche a temperatura ambiente para expandir la muestra de polímero. Se disuelve la muestra a 110°C con agitación. Las muestras están libres de aditivos que puedan contribuir a la insaturación, por ejemplo agentes de deslizamiento como la erucamida.

El espectro RMN-1H se registra con una criosonda de 10 mm a 120°C en un espectrómetro Bruker AVANCE 400 MHz.

- 30 Para obtener la insaturación se llevan a cabo dos experimentos: los experimentos de control y de presaturación doble.

- Para el experimento de control, los datos se procesan con una función de ventana exponencial con LB = 1 Hz; la línea de base se corrigió de 7 a -2 ppm. La señal del 1H residual del TCE se ajusta a 100; en el experimento de control se usa como señal del polímero completo la integral Itotal completa de -0,5 a 3 ppm. El número de grupos CH2, NCH2, en el polímero se calcula como sigue:
- 35

$$NCH2 = Itotal / 2$$

- Para el experimento de presaturación doble, los datos se procesan con una función de ventana exponencial con LB = 1 Hz; la línea de base se corrigió de 6,6 a 4,5 ppm. La señal del 1H residual del TCE se ajusta a 100; las correspondientes integrales para insaturaciones (Ivinileno, Itrisustituido, Ivinilo e Ivinilideno) se integraron tomando como base la región mostrada en la figura siguiente. El número de unidades de insaturación para vinileno, trisustituido, vinilo y vinilideno se calcula así:
- 40

$$Nvinileno = Ivinileno / 2$$

$$Ntrisustituido = Itrisustituido$$

$$Nvinilo = Ivinilo / 2$$

- 45  $Nvinilideno = Ivinilideno/2$

El número de unidades de insaturación por 1.000.000 carbonos se calcula como sigue:

$$Nvinileno / 1.000.000 C = (Nvinileno / NCH2) * 1.000.000$$

# ES 2 628 196 T3

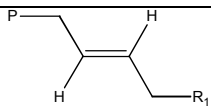
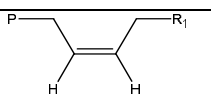
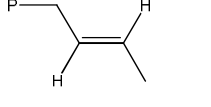
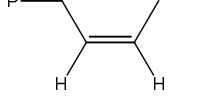
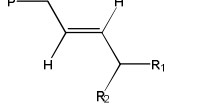
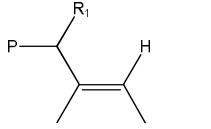
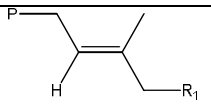
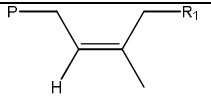
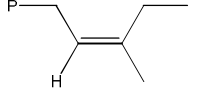
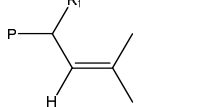
$$\text{Ntrisustituido} / 1.000.000 \text{ C} = (\text{Ntrisustituido} / \text{NCH}_2) * 1.000.000$$

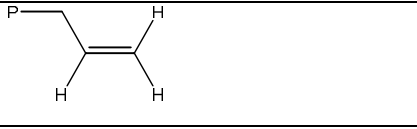
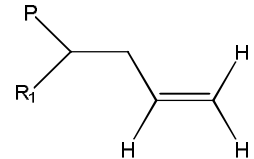
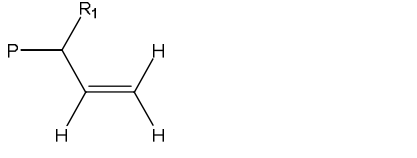
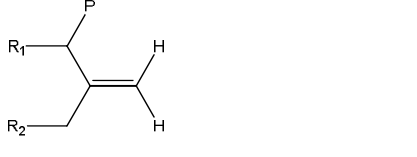
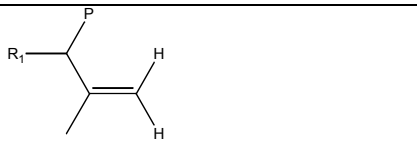
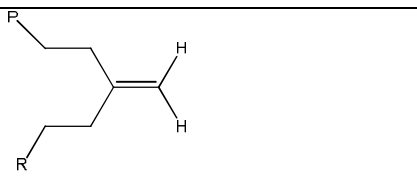
$$\text{Nvinilo} / 1.000.000 \text{ C} = (\text{Nvinilo} / \text{NCH}_2) * 1.000.000$$

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

5 Los requisitos para el análisis de insaturación por RMN incluyen: nivel de cuantificación  $0,47 \pm 0,02 / 1.000.000$  carbonos para Vd2 con 200 barridos (menos de 1 hora de adquisición de datos incluyendo el tiempo de hacer el experimento de control) con 3,9 % en peso de muestra (para la estructura Vd2, véase Macromoleculas, volumen 38, 6988, 2005); criosonda de alta temperatura de 10 mm. El nivel de cuantificación se define como relación de señal a ruido de 10.

10 Se establece la referencia de desplazamiento químico a 6,0 ppm para la señal de 1H para el protón residual del TCT-d2. El control se registra con pulso ZG, TD 32768, NS 4, DS 12, SWH 10.000 Hz, AQ 1,64 s, D! 14 s. El experimento de presaturación doble se registra con una secuencia de pulsos modificada, O1P 1,354 ppm, O2P 0,960 ppm, PL9 57 db, PL21 70 db, TD 32768, NS 200, DS 4, SWH 10.000 Hz, AQ 1,64 s, D1 1 s, D13, 13 s.

Grupo	Estructura	
Vinileno		Vinileno 1
		
		Vinileno 2
		
		Vinileno 3
Insaturación trisustituida		Trisustituido
		
		
		
		

Vinilo		Vinilo 1	 Vinilo 3
		Vinilo 2	
Vinilideno		Vinilideno 1	
		Vinilideno 2	
		Vinilideno 3	

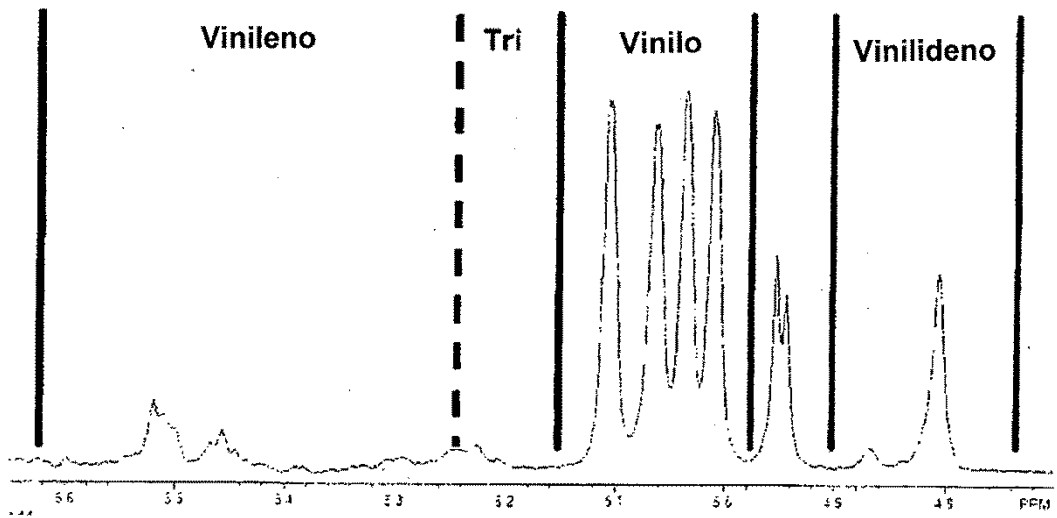
```

;lc1prf2_zz
prosol relations=<lcnmr>
#include <Avance.incl>

"d12=20u"
"d11=4u"

1 ze
d12 pl21:f2
2 30m
d13
d12 pl9:f1
d1 cw:f1 ph29 cw:f2 ph29
d11 do:f1 do:f2
d12 pl1:f1
p1 ph1
go=2 ph31
30m mc #0 to 2 F0(zd)
exit

ph1=0 2 2 0 1 3 3 1
ph29=0
ph31=0 2 2 0 1 3 3 1
    
```



**Contenido de gel**

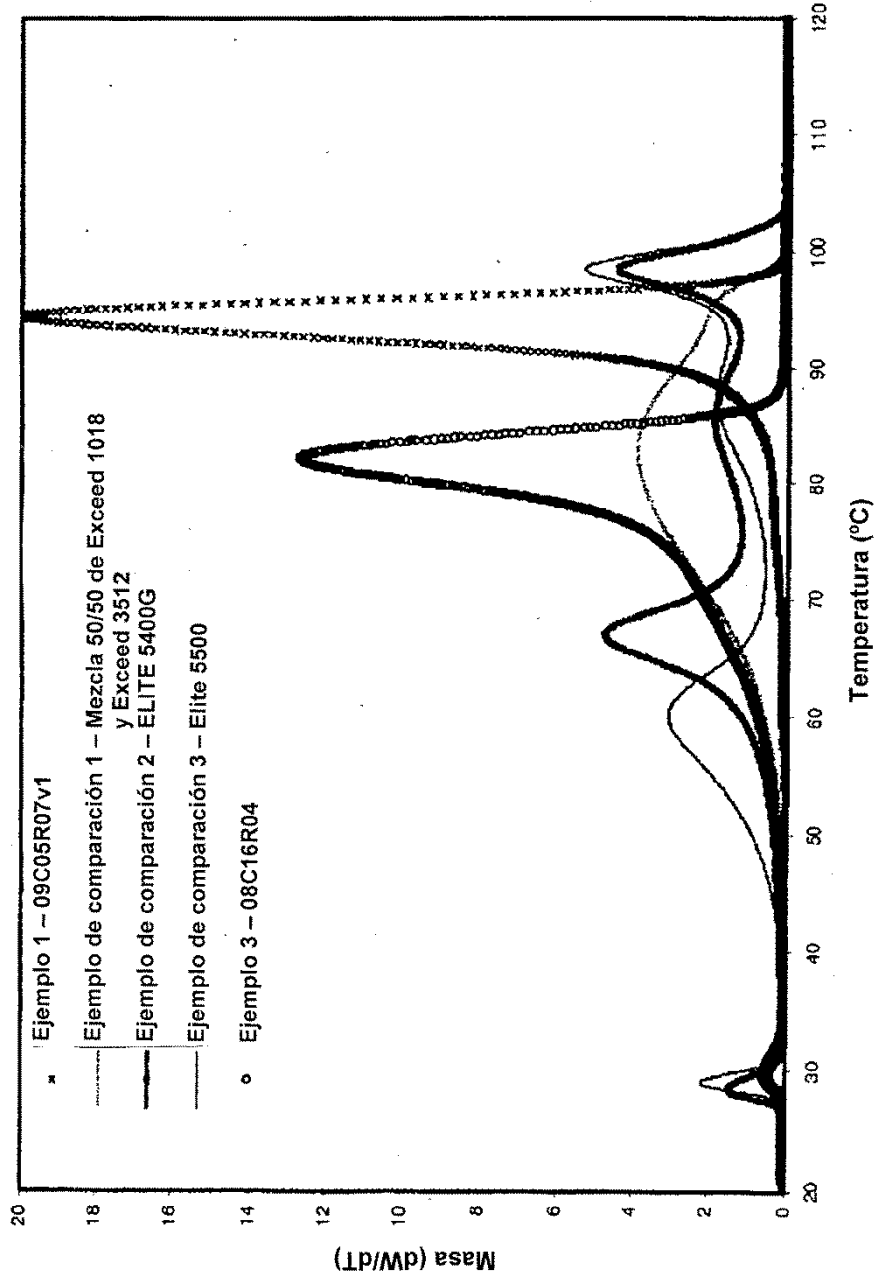
El contenido de gel se determina según el estándar ASTM D2765-01 método A en xileno. La muestra se corta al tamaño necesario usando una cuchilla de afeitar.

**Condiciones de ensayo de las películas**

Se miden las siguientes propiedades físicas en las películas producidas:

- 5 • Claridad óptica global (total), superficial e interna: las muestras cuya claridad óptica interna y global se miden se obtienen y se preparan según el estándar ASTM D 1003. La claridad óptica interna se obtuvo mediante ajuste del índice de refracción utilizando aceite mineral en ambos lados de las películas. Para los ensayos se usa un equipo Hazegard Plus (BYK-Gardner USA; Columbia, Maryland, Estados Unidos). La claridad óptica superficial se determina como la diferencia entre la claridad óptica total y la claridad óptica interna, como se muestra en la ecuación 2. La claridad superficial tiende a estar relacionada con la rugosidad o irregularidad de la superficie de la película, donde la superficie aumenta cuando aumenta la rugosidad de la superficie. La relación entre la claridad óptica superficial y la claridad óptica interna es el valor de la claridad óptica superficial dividido por el valor de la claridad óptica interna, como se muestra en la ecuación 3:
- 10
- 15 Claridad óptica = Claridad óptica interna + Claridad óptica superficial (ecuación 2)  
 $S/I = \text{Claridad óptica superficial} / \text{Claridad óptica interna}$  (ecuación 3)
- Brillo a 45° ASTM D-2457
- Resistencia al desgarramiento Elmendorf en la dirección de la máquina (MD) y en dirección transversal (CD): ASTM D-1922
- 20 • Resistencia a la tracción MD y CD: ASTM D-882
- Resistencia al impacto de dardo: ASTM D-1709
- Resistencia a la perforación. La perforación se mide con un equipo Instron modelo 4201 con un programa Sintech Testworks versión 3.10. El tamaño de la muestra es de 15,2 cm x 15,2 cm (6 pulgadas x 6 pulgadas) y se realizaron cuatro medidas para determinar un valor de perforación promedio. La película se acondiciona durante 40 horas después de la producción de la misma y al menos 24 horas en un laboratorio controlado ASTM. Se usa una célula de carga de 45,4 kg (100 libras) con un soporte de muestras redondo de 31,9 cm (12,56 pulgadas) cuadrado. La sonda de perforación es una bola de acero inoxidable pulido de 1,27 cm (media pulgada) de diámetro con una longitud de desplazamiento máxima de 19,1 cm (7,5 pulgadas). No hay distancia entre señales; la sonda está tan cerca como se puede de la muestra, pero sin tocarla. La velocidad del cabezal usada es 25,4 cm (10 pulgadas)/minuto. El espesor se mide en el medio de la muestra. El espesor de la película, la distancia que se desplaza el cabezal y la carga pico se usan para determinar la perforación mediante el programa. La sonda de perforación se limpia tras cada muestra, utilizando una toallita limpiadora para limpiezas delicadas, de tipo "kim-wipe".
- 25
- 30

		Densidad (g/cc)	I10 (g/10 min)	I2 (g/10 min)	I10/I2
Ejemplo 1	08C16R05	0,912	11,5	1,5	7,7
Ejemplo 2	09C05R07v1	0,937	7,1	0,4	16,1
Ejemplo de comparación 1	Mezcla 50/50 Exceed 1018 y Exceed 3512	0,916	9,1	1,6	5,9
Ejemplo de comparación 2	ELITE 6400G	0,916	8,5	1,0	8,4
Ejemplo de comparación 3	ELITE 5500G	0,914	11,2	1,5	7,3
Ejemplo 3	08C16R04	0,912	11,5	1,6	7,4



		Unidades de insaturación / 1.000.000 C				
		Vinileno	Trisustituido	Vinilo	Vinilideno	Total
Ejemplo 1	08C16R05	6	2	47	7	62
Ejemplo 2	09C05R07VI	5	1	59	6	71
Ejemplo de comparación 1	Mezcla 50/50 Exceed 1018 y Exceed 3512	21	46	54	24	145
Ejemplo de comparación 2	ELITE 5400G	52	51	171	40	314
Ejemplo de comparación 3	ELITE 5500G	41	32	149	30	252
Ejemplo 3	08C16R04	9	2	55	12	78

		Índice de distribución de comonomero	Desviación estándar, °C	Anchura a la mitad, °C	Anchura a la mitad/ Desviación estándar	CDC (constante de distribución de comonomero)
Ejemplo 1	08C16R05	0,873	12,301	16,823	1,368	63,8
Ejemplo 2	09C05R07VI	0,838	6,250	3,721	0,595	140,9
Ejemplo de comparación 1	Mezcla 50/50 Exceed 1018 y Exceed 3512	0,662	10,508	25,270	2,405	27,5
Ejemplo de comparación 2	ELITE 5400G	0,515	18,448	36,739	1,991	25,9
Ejemplo de comparación 3	ELITE 5500G	0,246	27,884	42,670	1,530	16,1
Ejemplo 3	08C16R04	0,802	11,003	5,788	0,526	152,4

5 Ejemplo de comparación 1 = mezcla 50 / 50 de Exceed 1018, un copolímero de etileno y hexeno que tiene un valor de  $I_2$  de 1 g/10 minutos y una densidad de  $0,918 \text{ g/cm}^3$  y Exceed 3512, un copolímero de etileno y hexeno que tiene un valor de  $I_2$  de 3,5 g/10 minutos y una densidad de  $0,912 \text{ g/cm}^3$

Ejemplo de comparación 2 = ELITE 5400G, un copolímero de etileno y octeno que tiene un valor de  $I_2$  de 1 g/10 minutos y una densidad de  $0,916 \text{ g/cm}^3$

Ejemplo de comparación 3 = ELITE 5500, un copolímero de etileno y octeno que tiene un valor de  $I_2$  de 1,5 g/10 minutos y una densidad de  $0,914 \text{ g/cm}^3$

10

ES 2 628 196 T3

Muestra DSC		Datos de la curva de enfriamiento		Datos de la curva de calentamiento	
		Tc (°C)	DeltaH cristalización (J/g)	Tf (°C)	DeltaH fusión (J/g)
Ejemplo de comparación 2	ELITE 5400	105,1	141,6	123,63	143
Ejemplo de comparación 3	ELITE 5500	106,55	137,5	124	137,4
Ejemplo 3	08C16R04	93,97	130,4	108,33	131,7
Ejemplo 1	08C16R05	95,21	130,7	110,82	132,2
Ejemplo 2	09C05R07VI	112,97	179,6	123,79	178,4
Ejemplo de comparación 1	Mezcla 50/50 Exceed 1018 y Exceed 3512	103,92	126,7	117,55	129,5
				GPC convencional	
	Identificación	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn
Ejemplo 1	08C16R05	32370	86200	170500	2,7
Ejemplo 2	09C05R07v1	14630	103100	282600	7,0
Ejemplo de comparación 1	Mezcla 50/50 Exceed 1018 y Exceed 3512	36780	95950	174500	2,6
Ejemplo de comparación 2	Resina ELITE 5400G	24600	101900	238200	4,1
Ejemplo de comparación 3	Resina ELITE 5500G	28800	105100	374900	3,6
Ejemplo 3	08C16R04	33750	84080	159600	2,5



Tasa de cizallamiento (1/s) a 190°C		G' (Pa)				G'' (Pa)				Eta' (Pa.s)			
		0,1	1	10	100	0,1	1	10	100	0,1	1	10	100
Ejemplo 1	08C16R05	66	1221	12621	85376	620	4696	27476	102830	6240	4852	3024	1337
Ejemplo 2	09C05R07VI	1764	7855	30375	111000	2756	9716	33986	87314	32724	12494	4558	1412
Ejemplo de comparación 1	Exceed 1018 / 3212	8	270	8214	97443	378	3670	29450	128860	3781	3679	3057	1616
Ejemplo de comparación 2	ELITE 5400	199	2134	18203	102500	957	6275	32869	104710	9775	6628	3757	1465
Ejemplo de comparación 3	ELITE 5500	34	892	11631	86949	529	4404	27610	104400	5296	4493	2996	1359
Ejemplo 3	08C16R04	52	1054	11539	84139	569	4411	26910	103850	5716	4535	2928	1337

## ES 2 628 196 T3

Fabricación de la película:

5 Todas las resinas se soplan en forma de películas monocapa producidas en una línea Collin de películas sopladadas de tres capas. La línea de película sopladada consiste en tres extrusores de alimentador acanalado con husillos sencillos de un solo filete (25:30:25 mm). La relación longitud / diámetro para todos los husillos es 25:1. La línea de película sopladada tiene una boquilla de extrusión de 60 mm con sistema de enfriamiento de anillo de aire de doble boca, con una configuración del paquete de pantalla de malla 20:40:60:80:20. Todas las películas se produjeron con un espesor de 0,00254 cm (1 milésima de pulgada)

		Ejemplo 1		Ejemplo de comparación 2		Ejemplo de comparación 3		Ejemplo 3	
		08C16R05		ELITE 5400		ELITE 5500		08C16R04	
Parámetro	Unidad								
Velocidad real	m/min	17,3		22,2		17,4		17,3	
Tasa real	kg/h	27,6		10,9		13,2		14,7	
Carga del motor	A	6		6		6		6	
Velocidad del husillo	rpm	50		50		50		50	
Presión	bar	289		306		300		287	
Temperatura del fundido	°C	186		NA*		185		185	
Anchura plana	cm	23,8		23,5		23,8		23,8	
Perfil de temperaturas		Establecido	Real	Establecido	Real	Establecido	Real	Establecido	Real
Centro del cilindro 1	°C	180	180	170	170	180	180	180	180
Centro del cilindro 2	°C	195	196	220	220	195	195	195	194
Centro del cilindro 3	°C	190	189	175	175	190	189	190	189
Centro del cilindro 4	°C	190	189	175	175	190	191	190	191
Temperatura del adaptador	°C	210	210	225	225	210	210	210	210
Tubería	°C	210	210	225	225	210	210	210	210
Temperatura boquilla 1	°C	210	210	225	225	210	210	210	210
Temperatura boquilla 2	°C	210	210	225	225	210	210	210	210
Temperatura boquilla 3	°C	210	210	225	225	210	210	210	210
Temperatura boquilla 4	°C	210	210	225	225	210	210	210	210
Temperatura boquilla 5	°C	210	210	225	225	210	210	210	210

ES 2 628 196 T3

		Ejemplo 1	Ejemplo de comparación 2	Ejemplo de comparación 3	Ejemplo 3
		08C16R05	ELITE 5400	ELITE 5500	08C16R04
Abertura de la boquilla	Milésimas de pulgada	2	2	2	2
Línea helada	Pulgadas	7	7	7	7
Relación de soplado BUR		2,5	2,5	2,5	2,5

NA\* = fallo de instrumentación

	Ejemplo 1 08C16R05	Ejemplo de comparación 2 Elite 5400	Ejemplo de comparación 3 Elite 5500	Ejemplo 3 08C16R04
Brillo a 45 grados (%)	76	78	91	83
Claridad óptica – Película (%)	7	6	4	5
Claridad óptica – Interna (%)	0,6	1,3	1,3	0,5
Dardo A (g)	850	850	703	850
Dardo B (g)	580	666	-	676
Resistencia al desgarramiento Elmendorf en la dirección de la máquina (MD) normalizada (g/25,4 µm) ((g/milésima de pulgada))	334	256	376	378
Resistencia al desgarramiento Elmendorf en la dirección transversal a la máquina (CD) normalizada (g/25,4 µm) ((g/milésima de pulgada))	465	535	614	521
Perforación (pie * libra fuerza /pulgada <sup>3</sup> )	237	399	146	342
Propiedades mecánicas - Resistencia a la rotura por tracción en la dirección transversal (CD) (MPa) ((psi))	43,7 (6336)	48,5 (7039)	44,3 (6419)	47,0 (6811)
Propiedades mecánicas – Energía de rotura en la dirección transversal (CD) (2,54 cm * 4,45 N) (pulgada * libra fuerza)	32	33	34	34
Propiedades mecánicas – Deformación por tracción en el punto de rotura en la dirección transversal (CD) (%)	641	678	666	670
Propiedades mecánicas – carga iniciadora de la fluencia a la tracción en la dirección transversal (CD) (MPa) ((psi))	9,8 (1419)	11,0 (1595)	10,2 (1477)	9,7 (1404)
Propiedades mecánicas - Resistencia a la rotura por tracción en la dirección de la máquina (MD) (MPa) ((psi))	47,1 (6830)	50,5 (7320)	48,6 (7046)	51,1 (7417)

ES 2 628 196 T3

	Ejemplo 1 08C16R05	Ejemplo de comparación 2 Elite 5400	Ejemplo de comparación 3 Elite 5500	Ejemplo 3 08C16R04
Propiedades mecánicas – Energía de rotura en la dirección de la máquina (MD) (2,54 cm * 4,45 N) (pulgada * libra fuerza)	26	24	30	28
Propiedades mecánicas – Deformación por tracción en el punto de rotura en la dirección de la máquina (MD) (%)	476	436	525	506
Propiedades mecánicas – carga iniciadora de la fluencia a la tracción en la dirección de la máquina (MD) (MPa) ((psi))	11,8 (1713)	11,1 (1607)	11,4 (1654)	11,6 (1684)

	Resinas					
Para capa sellante	Ejemplo de comparación 3 ELITE 5500G + material de deslizamiento + AB	96,75 % ELITE 5500G	2,0 % de material de deslizamiento (en LDPE)	1,25 % de AB (en LDPE)	1000 ppm de material de deslizamiento (tomando como base el LDPE)	2500 ppm de antibloqueante (respecto del LDPE)
	Ejemplo 3 08C16R04 + material de deslizamiento + AB	96,75 % 08C16R04	2,0 % de material de deslizamiento (en LDPE)	1,25 % de AB (en LDPE)	1000 ppm de material de deslizamiento (tomando como base el LDPE)	2500 ppm de antibloqueante (respecto del LDPE)
	Ejemplo 1 08C16R05 + material de deslizamiento + AB	96,75 % 08C16R05	2,0 % de material de deslizamiento (en LDPE)	1,25 % de AB (en LDPE)	1000 ppm de material de deslizamiento (tomando como base el LDPE)	2500 ppm de antibloqueante (respecto del LDPE)

	Resinas				
Para capa	DOWLEX 2045,	96,1 % DOWLEX	2,4 % de	1200 ppm de	3000 ppm de

exterior	11G	2045 G	materia de deslizamiento (en LDPE)	materia de deslizamiento (tomando como base el LDPE)	antibloqueante (respecto del LDPE)
Para capa del núcleo	75 % DOWLEX 2045G + 25 % INSPIRE 114 PP + materia de deslizamiento + AB	72,1 % DOWLEX 2045G	2,4 % de materia de deslizamiento (en LDPE)	1200 ppm de materia de deslizamiento (tomando como base el LDPE)	3000 ppm de antibloqueante (respecto del LDPE)

Materia de deslizamiento = 1200 ppm de erucamida (materia de deslizamiento) en carga al 5 % en resina LDPE como vehículo. Cantidad activa de ingrediente en el producto final de 0,00125 ppm. Cantidad de aditivo 2,4 % en el producto final.

- 5 AB = 3000 ppm de DE (antibloqueante – tierra de diatomeas) en carga al 20 % en resina LDPE como vehículo. Cantidad activa de ingrediente en el producto final de 0,003 ppm. Cantidad de aditivo 1,5 % en el producto final.

1000 ppm de erucamida (materia de deslizamiento) en carga al 5 % en resina LDPE como vehículo. Cantidad activa de ingrediente en el producto final de 0,001 ppm. Cantidad de aditivo 2, % en el producto final.

- 10 2500 ppm de DE (antibloqueante – tierra de diatomeas) en carga al 20 % en resina LDPE como vehículo. Cantidad activa de ingrediente en el producto final de 0,0025 ppm. Cantidad de aditivo 1,25 % en el producto final.

#### Fabricación de la película

15 Se fabricaron películas de tres capas coextruidas en una línea de películas sopladas coextruidas de tres capas que estaba compuestas de dos extrusores de 6,35 cm (2,5 pulgadas) Egan con relación L/D 24:1 (extrusores A y B) y otro extrusor Johnson de 5,08 cm (2 pulgadas) con relación L/D 24:1 (extrusor C). Todos los extrusores tenían la superficie interior lisa y calentamiento y enfriamiento del cilindro (sistema de enfriamiento por líquido de circuito cerrado). Los extrusores estaban impulsados con motores de corriente continua de 60, 75 y 20 caballos de vapor. Los extrusores se controlan mediante un microprocesador Extrol 6032. El proceso de extrusión se controla mediante transductores de presión, tres en los cilindros de 6,35 cm (2 ½ pulgadas), uno antes y uno después de cada placa rompedora, así como cuatro zonas de calentamiento en cada cilindro, una en el adaptador y otra en el bloque y dos zonas en la boquilla. El microprocesador registra y sigue también, en cada extrusor, los valores de rpm, % FLC, HP, tasa, planitud y temperatura del fundido.

25 La boquilla es una Battenfeld-Gloucester de 15,24 cm (6 pulgadas) con una relación entre capas de 15:75:15 % y una abertura de la boquilla de 1,78 mm (70 milésimas de pulgada). Los husillos estándar empleados son husillos de alto cizallamiento de un único filete New Castle con una relación de compresión de 2,88 en el extrusor A, husillos de alimentación modificados de doble mezcla con una relación de compresión de 3,64 en el extrusor B y husillos Johnson de filete único con una relación de compresión de 2,5 en el extrusor C. Se produjo una estructura de película coextruida de 63,5 µm (2,5 milésimas de pulgada) (25,4 µm (1,0 milésimas de pulgada) de sellador / 25,4 µm (1,0 milésimas de pulgada) de núcleo / 12,7 µm (0,5 milésimas de pulgada) de capa superficial) hendida a 54,61 cm (21,5 pulgadas) cortada a ras con el núcleo, con una relación de soplado (BUR por sus siglas en inglés) de 2,5:1. 30 La configuración del paquete de pantallas fue mallas de 20:40:60:80:20.

		08C16R04 ejemplo 3	2045G+D114	DOWLEX 2045.11
Parámetro				
Velocidad real	Unidad	47,2	48,1	29,5
Tasa real	kg/h (libras/hora)	28,8 (63,6)	29,0 (64)	14,7 (32,4)

ES 2 628 196 T3

		08C16R04 ejemplo 3		2045G+D114		DOWLEX 2045.11	
Proporción en la capa	%	40		40		20	
% FLC		56,9		37,1		15,3	
HP		13		7		2	
Presión 1	MPa (psi)	-		7,3 (1060)		-	
Presión 2	MPa (psi)	14,1 (2050)		8,5 (1230)		-	
Presión 3	MPa (psi)	39,9 (5780)		18,6 (2700)		-	
Presión en la pantalla	MPa (psi)	36,6 (5310)		-		29,0 (4200)	
Presión en el adaptador	MPa (psi)	28,8 (4170)		17,1 (2480)		24,1 (3500)	
Temperatura fundido del	°C (°F)	217 (422)		218 (425)		212 (414)	
Anchura plana	cm	60		60		60	
		Capa A		Capa B		Capa C	
Perfil de temperaturas		Establecido	Real	Establecido	Real	Establecido	Real
Cilindro 1	°C (°F)	191 (375)	191 (375)	191 (375)	191 (375)	191 (375)	192 (377)
Cilindro 2	°C (°F)	218 (425)	218 (425)	218 (425)	218 (425)	218 (425)	219 (426)
Cilindro 3	°C (°F)	193 (380)	193 (380)	193 (380)	195 (383)	204 (400)	204 (400)
Cilindro 4	°C (°F)	193 (380)	192 /377)	193 (380)	194 (381)	204 (400)	204 (400)
Adaptador	°C (°F)	204 (400)	204 (400)	204 (400)	204 (400)	216 (420)	216 (420)
Bloque	°C (°F)			232 (450)	230 (446)		
Boquilla inferior	°C (°F)			232 (450)	232 (450)		
Boquilla superior	°C (°F)			232 (450)	232 (450)		
Boquilla interior	°C (°F)			232 (450)	232 (450)		
Temperatura del aire exterior	°C			45	45		
Temperatura del aire interior	°C			45	75		
Separación en la boquilla	Mm (milésimas de pulgada)			70			
Velocidad global	Unidad			53,6			
Tasa global	kg/h (libras /h)			72,5 (160)			
Relación de soplado (BUR)				2,5			

	08C16R05 ejemplo 1	2045G+D114	DOWLEX 2045.11	Ejemplo de comparación 3 ELITE 5500G	2045G+D114	DOWLEX 2045.11
Parámetro						
Velocidad real	48,2	47,6	29,1	50,1	48,5	29,5
Tasa real	29,2 (64,4)	29,2 (64,3)	14,6 (32,1)	28,5 (63,5)	29,2 (64,3)	14,7 (32,5)
Proporción en la capa	40	40	20	40	40	20
% FLC	57,7	36,5	15,2	58,2	37,3	15,6
HP	13	7	2	14	7	2
Presión 1	-	7,79 (1130)	-	-	7,45 (1080)	-
Presión 2	17,71 (2570)	10,27 (1490)	-	13,44 (1950)	7,72 (1120)	-
Presión 3	37,92 (5500)	18,75 (2720)	-	39,64 (5750)	17,71 (2750)	-
Presión en la pantalla	37,65 (5460)	-	28,41 (4120)	37,65 (5460)	-	29,37 (4260)
Presión en el adaptador	29,37 (4260)	17,03 (2470)	23,79 (3450)	30,20 (4380)	17,44 (2530)	24,41 (3540)
Temperatura del fundido	219 (426)	218 (424)	213 (415)	218 (425)	218 (425)	212 (413)
Anchura plana	60	60	60	60	60	60
Perfil de temperaturas	Capa A	Capa B	Capa C	Capa A	Capa B	Capa C
	Establecido	Establecido	Establecido	Establecido	Establecido	Establecido
	Real	Real	Real	Real	Real	Real
Cilindro 1	191 (375)	191 (375)	191 (375)	191 (375)	191 (375)	191 (375)
Cilindro 2	218 (425)	218 (425)	218 (425)	218 (425)	218 (425)	218 (425)

	08C16R05 ejemplo 1		2045G+D114		DOWLEX 2045.11		Ejemplo de comparación 3 ELITE 5500G		2045G+D114		DOWLEX 2045.11	
Cilindro 3	°C (°F)	193 (380)	194 (382)	193 (380)	191 (376)	204 (400)	193 (380)	193 (380)	193 (380)	194 (381)	204 (400)	204 (400)
Cilindro 4	°C (°F)	193 (380)	196 (385)	193 (380)	195 (383)	204 (400)	193 (380)	196 (385)	193 (380)	194 (381)	204 (400)	204 (400)
Adaptador	°C (°F)	204 (400)	204 (400)	204 (400)	204 (399)	216 (420)	204 (400)	204 (400)	204 (400)	204 (400)	216 (420)	216 (421)
Bloque	°C (°F)			232 (450)	231 (448)				232 (450)	231 (447)		
Boquilla inferior	°C (°F)			232 (450)	232 (450)				232 (450)	232 (450)		
Boquilla superior	°C (°F)			232 (450)	232 (450)				232 (450)	232 (450)		
Boquilla interior	°C (°F)			232 (450)	232 (450)				232 (450)	233 (451)		
Temperatura del aire exterior	°C			45	45				45	45		
Temperatura del aire interior	°C			45	75				45	74		
Separación en la boquilla	mm (milésimas de pulgada)			1,778 (70)					1,778 (70)			
Velocidad global	Unidad			50,8					53,6			
Tasa global	kg/h (lb/h)			73 (161)					73 (160)			
Relación de soplado (BUR)				2,5					2,5			



## ES 2 628 196 T3

5 Las películas se evalúan en una máquina de ensacar Weigh Pack Systems XPDIUS ELITE serie VFS. El equipo de envasado Weigh Pack VFFS utilizaba mordazas de poli-sellado: falsas mordazas más mordazas de sellado, donde las mordazas posteriores de sellado son cóncavas y la frontal es convexa. Las placas de toma tienen forma de V justo por encima de las mordazas de sellado. Se establece la resistencia de las mordazas en 180 unidades, respecto del servomotor. Se establece la presión de aplicación de la mordaza de sellado de aleta en 344,7 kPa (50 psi).

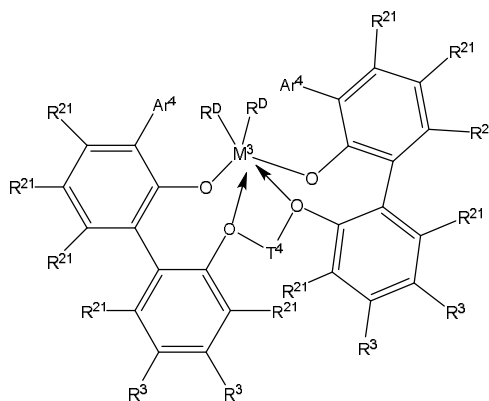
10 Las bolsas se ensayan utilizando 0,91 kg (2 libras) de judías rojas secas medidas como producto de llenado. cantidades premedidas de 0,91 kg (2 libras) de judías rojas secas se echan a mano dentro de las bolsas VFFS a través de la boca en formación. Con los productos se evalúan la temperatura de sellado mínima y el tiempo de aplicación mínimo, dos parámetros críticos para maximizar la tasa de producción VFFS. La temperatura de sellado mínima se determina llenando las bolsas VFFS con 0,91 kg (2 libras) de judías secas con un tiempo de aplicación constante (1,35 s) y disminuyendo la temperatura de sellado hasta que las bolsas VFFS ya no son capaces de aguantar el peso de las judías secas. Para determinar el tiempo mínimo de aplicación, se fabrican bolsas de almohada (bolsas VFFS sin producto). Los ensayos se empiezan a 5 grados centígrados por encima de la temperatura de sellado mínima necesaria para mantener 0,91 kg (2 libras) de judías secas. Se va acortando el tiempo de aplicación de la barra de sellado hasta que la bolsa VFFS ya no puede mantener el sellado de la bolsa.

15 Para la determinación de la temperatura mínima de sellado, una vez que se han preparado los envases, se deja que "se estabilicen" durante aproximadamente 30 segundos y luego se agitan vigorosamente para estar seguros de que los envases aguantan el peso de los 0,91 kg (2 libras) de judías. Para la determinación de la temperatura de aplicación mínima se deja que las bolsas de almohada llenas de aire se estabilicen durante aproximadamente 30 segundos, con el fin de que el cierre hermético se establezca y luego se aplica presión con la mano a los envases para estar seguros de que no se abren por rotura en la zona de sellado o de que no tienen una zona de fuga en forma de "canal" grande. Una zona de pérdida de tipo canal es un agujero grande formado en el punto en el que cualquiera de los cierres de los extremos del envase se solapan con la zona de cierre grande en el borde largo del envase. Para la mayoría de las aplicaciones para sólidos alimentarios, incluyendo alimentos congelados, no se necesita un cierre hermético (estanco al aire).

Película	Temperatura de sellado mínima		Tiempo de aplicación mínimo	
	Peso de llenado 0,91 kg (2 libras)		Relleno de aire / Temperatura de llenado mínima	
	Tiempo de aplicación 1,35 s			
	HTIT (°C)	Tiempo aplicación (s)	HTIT (°C)	Tiempo de aplicación (s)
Ejemplo de comparación 4 ELITE 5500G	Fallo	Fallo	140	2
	<i>(Solo relleno con 0,45 kg (1 libra) / todavía no pudo mantener el producto)</i>			
Ejemplo 5 08C16R04	130	1,35	135	1,15
Ejemplo 4 08C16R05	135	1,35	135	1,25

**REIVINDICACIONES**

1. Composición polimérica de base etilénica caracterizada por una constante de distribución de comonomero mayor de 45 y que puede alcanzar valores de 400, que tiene menos de 120 unidades de insaturación totales por 1.000.000 de átomos de carbono.
- 5 2. La composición polimérica de la reivindicación 1 que comprende de 0,01 a 3 ramas de cadena larga por cada 1000 átomos de carbono.
3. La composición polimérica de la reivindicación 1 que tiene una ZVSR de al menos 2.
4. La composición polimérica de la reivindicación 3, caracterizada además por comprender menos de 20 unidades de insaturación de tipo vinilideno por 1.000.000 de átomos de carbono.
- 10 5. La composición polimérica de la reivindicación 1 que tiene una distribución bimodal de pesos moleculares.
6. La composición polimérica de la reivindicación 1 que tiene una distribución multi-modal de pesos moleculares.
7. Un artículo fabricado que comprende la composición de la reivindicación 1.
- 15 8. La composición polimérica de la reivindicación 1 que tiene además un único pico de fusión DSC.
9. Una formulación termoplástica que comprende la composición de la reivindicación 1 y al menos un polímero natural o sintético.
10. La composición de la reivindicación 1, que ha sido al menos parcialmente reticulada (al menos 5 % de gel).
- 20 11. La composición de la reivindicación 1 que tiene un perfil de distribución de comonomero que comprende una distribución mono o bimodal en el intervalo de temperaturas de 35°C a 120°C, excluyendo la purga.
12. La composición polimérica de la reivindicación 1, que tiene Mw de aproximadamente 1700 a aproximadamente 220.000.
- 25 13. Un procedimiento de polimerización para producir una composición polimérica de base etilénica según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, 8 y 10-12, que comprende:
  - (A) polimerizar etileno y, opcionalmente, una alfa-olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono en presencia de un primer catalizador para formar un polímero semicristalino de base etilénica en un primer reactor o en una primera zona de un reactor de múltiples zonas; y
  - 30 (B) hacer reaccionar el polímero de base etilénica semi-cristalino con etileno adicional en presencia de un segundo catalizador para formar un polímero etilénico en al menos otro reactor o en una zona posterior de un reactor multi-zonas, en el que el catalizador de (A) y el de (B) pueden ser el mismo o distinto y cada uno de ellos es un complejo metálico de un ariloxiéter polivalente que corresponde a la fórmula:



en la cual M<sup>3</sup> es Ti, Hf o Zr, preferiblemente Zr;

- 35 Ar<sup>4</sup>, de forma independiente en cada aparición, es un grupo arilo sustituido que tiene de 9 a 20 átomos de carbono, en el que los sustituyentes, de manera independiente cada vez que aparecen, se escogen en el grupo que consiste en grupos alquilo, cicloalquilo y arilo; y derivados suyos sustituidos con grupos halo,

trihidrocarbilsililo y halohidrocarbilo, con la condición de que al menos un sustituyente no sea coplanar con el grupo arilo al cual está unido;

T<sup>4</sup>, de manera independiente en cada aparición, es un grupo alquileo, cicloalquileo o cicloalquenileo que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, o un derivado suyo sustituido de forma inerte;

5 R<sup>21</sup>, de manera independiente en cada aparición, es un grupo hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, trihidrocarbilsililhidrocarbilo, alcoxi o di(hidrocarbilo)amino que tiene hasta un máximo de 50 átomos sin contar los hidrógenos;

10 R<sup>3</sup>, de manera independiente en cada aparición, es un grupo hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, trihidrocarbilsililhidrocarbilo, alcoxi o amino que tiene hasta un máximo de 50 átomos sin contar los hidrógenos; o dos grupos R<sup>3</sup> sobre el mismo anillo arileno juntos o un grupo R<sup>3</sup> y un grupo R<sup>21</sup> sobre el mismo o sobre diferente anillo arileno juntos forman un grupo ligando divalente unido al grupo arileno en dos posiciones o unen dos anillos arileno distintos juntos; y

15 R<sup>D</sup>, de manera independiente en cada aparición, es un halógeno o un grupo hidrocarbilo o trihidrocarbilsililo de hasta un máximo de 20 átomos de carbono sin contar los hidrógenos, o dos grupos R<sup>D</sup> juntos constituyen un grupo hidrocarbilenilo, hidrocarbadiilo, dieno o poli(hidrocarbilo)silileno.

14. El artículo fabricado de la reivindicación 8 en forma de película de al menos una capa.