

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 640 018**

51 Int. Cl.:

C08F 10/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.03.2013 PCT/US2013/030459**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.05.2014 WO14081458**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.03.2013 E 13712058 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.07.2017 EP 2922881**

54 Título: **Polímeros a base de etileno de baja densidad con alta resistencia en estado fundido**

30 Prioridad:

20.11.2012 US 201261728341 P

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

31.10.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BERBEE, OTTO J.;
DEN DOELDER, CORNELIS F. J.;
KARJALA, TERESA P.;
ZUERCHER, KARL;
WANG, JIAN y
HINRICHS, STEFAN**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 640 018 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Polímeros a base de etileno de baja densidad con alta resistencia en estado fundido

Referencia a solicitudes relacionadas

5 Esta solicitud reclama el beneficio de la solicitud provisional de EE.UU. nº 61/728,341, presentada el 20 de noviembre de 2012.

Antecedentes

10 Las resinas de polietileno de baja densidad (PEBD) para recubrimiento por extrusión y laminación por extrusión en papel, cartón, aluminio, etc., están diseñadas con una DPM (distribución de pesos moleculares) amplia y bajos extraíbles. En aplicaciones de recubrimiento por extrusión, el polímero se procesa en condiciones de alta temperatura, generalmente por encima de 260°C y por debajo de 350°C. Se usan resinas con distribuciones de pesos moleculares (DPM) amplias con una fracción de pesos moleculares muy altos para una buena capacidad de transformación durante el recubrimiento (equilibrio de estrechamiento (neck-in) y adelgazamiento (drawdown)). Se necesitan también extraíbles bajos para reducir los problemas de sabor y olor indeseables en el producto final. También se necesitan bajos extraíbles para reducir la formación de humo durante el tratamiento de la resina, especialmente durante los procesos de recubrimiento realizados a altas temperaturas.

20 Normalmente, las resinas de PEBD con una DPM amplia se fabrican usando reactores autoclave o una combinación de reactores autoclave y tubulares. Las resinas con DPM amplia se pueden conseguir en reactores autoclave favoreciendo la ramificación de cadena larga y mediante la distribución inherente de tiempo de residencia, mediante la cual las moléculas experimentarán vías de crecimiento más cortas (de bajo peso molecular) o más largas (de alto peso molecular).

25 Los sistemas de reactor autoclave y tubular difieren entre sí con respecto a la distribución del tiempo de residencia, que normalmente es más uniforme para reactores tubulares y está dispersada para zonas de reactores autoclave. Las condiciones de polimerización, tales como la temperatura, la presión y las concentraciones de polímero, varían ampliamente en los sistemas de reactores tubulares y son uniformes o están menos diferenciadas para sistemas de reactores autoclave.

30 El tiempo de residencia uniforme en los reactores tubulares conduce a DPM más estrechas, por lo tanto, DPM muy amplias sólo pueden conseguirse en reactores tubulares aplicando condiciones de polimerización sumamente diferenciadas, por ejemplo, como se describe en la Solicitud Internacional nº PCT/US12/064284 (presentada el 9 de noviembre de 2012), y/o en la aplicación de un agente de ramificación/reticulación, por ejemplo, como se describe el documento . El empleo de condiciones de proceso extremas y/o de agentes de ramificación/reticulación puede conducir a un polietileno de baja densidad, tubular de alta resistencia en estado fundido, adecuado para aplicaciones de recubrimiento por extrusión. Estos polietilenos tubulares tendrán una composición específica (p. ej., densidad) y funcionalidad determinadas por las condiciones del procedimiento aplicadas, el tipo y el nivel del agente ramificador y/o el comonomero. Los geles indeseables en el polímero pueden ser un problema, resultante del uso de agentes ramificadores o reticulantes.

40 En aplicaciones de recubrimiento por extrusión, las siguientes propiedades del producto y de la aplicación son, entre otras, de importancia: rendimiento de recubrimiento a velocidades de tratamiento variables, adherencia al sustrato, propiedades de barrera y formación de sellos. El rendimiento del recubrimiento a velocidades de tratamiento variables dependerá principalmente de las propiedades viscoelásticas del polímero, mientras que las propiedades de adherencia, barrera y sellado dependerán, además de las propiedades viscoelásticas, de la densidad y funcionalidad del polímero.

45 Las patentes europeas EP0792318A1, EP1777238A1, EP2123707A1 y EP2123707A1 describen composiciones de polímeros adecuados para su uso en aplicaciones de recubrimiento por extrusión, en las que el rendimiento viscoelástico es aportado por un PEBD de autoclave, como componente menor en la mezcla, y en el que la densidad total y el rendimiento de la aplicación se determinan por el componente mayor en la mezcla (no PEBD).

50 Los componentes de mezclas de autoclave usados en dichas composiciones tienen propiedades de resistencia en estado fundido superiores a los productos de autoclave normales usados en aplicaciones de recubrimiento por extrusión sin mezcla y, por lo tanto, son aún más difíciles de igualar en un proceso de PEBD tubular. Este rendimiento viscoelástico favorable de estos componentes de mezcla en autoclave se consigue mediante una DPM sumamente amplia y, en algunos casos, bimodal. Sin embargo, la presencia de una fracción de pesos moleculares ultra altos en estas resinas tiene un impacto negativo sobre el aspecto óptico en la aplicación final de recubrimiento por extrusión. Además, un proceso de autoclave opera normalmente a niveles de conversión más bajos, y es más intensivo en capital/energía que un proceso tubular.

55 Por lo tanto, existe la necesidad de nuevos polímeros a base de etileno con una amplia DPM, que son adecuados como componente de la mezcla en composiciones para ser utilizados en aplicaciones de recubrimiento por

extrusión (suficiente resistencia en estado fundido), pero carentes de la fracción de pesos moleculares ultra altos de resinas de autoclave con amplia DPM, y que pueden fabricarse en un proceso tubular.

La patente europea EP0792318A1 describe una composición de polímero de etileno que comprende de aproximadamente 75 a 95 por ciento, en peso, de al menos un interpolímero de etileno/ α -olefina y de aproximadamente 5 a 25 por ciento en peso de al menos un polímero de etileno de alta presión. El interpolímero de etileno/ α -olefina se selecciona del grupo que consiste en un polímero de etileno sustancialmente lineal, un polímero de etileno lineal ramificado de forma homogénea y un polímero de etileno lineal ramificado de forma heterogénea, en donde el polímero de etileno/ α -olefina se caracteriza por tener una densidad en el intervalo de 0,85 g/cc a 0,940 g/cc. El polímero de etileno de alta presión se caracteriza por tener un I_2 en estado fundido, inferior a 6,0 g/10 minutos, una densidad de al menos 0,916 g/cc, una resistencia en estado fundido de al menos 9 cN, una P_m/P_n de al menos 7,0, y una distribución bimodal de pesos moleculares determinada por cromatografía de penetración en gel. La composición de la extrusión del polímero de etileno tiene un índice en estado fundido, I_2 , de al menos 1,0 g/10 minutos.

El documento US7776987 describe una composición a base de PEBD de bajo índice en estado fundido (normalmente en el intervalo de 0,2 a 1,0 g/10 min), en la cantidad de 10 a 25%, junto con un polietileno lineal de alto índice en estado fundido, donde el índice en estado fundido del polietileno lineal está situado en el intervalo de 20 a 100, preferiblemente de 30 a 40, y es adecuado para su uso en recubrimientos por extrusión. La composición comprende material polimérico que tiene determinadas propiedades reológicas y de cromatografía de penetración en gel (GPC), y muestra un estrechamiento reducido cuando se usa en recubrimientos por extrusión. Este estrechamiento es independiente de la resistencia en estado fundido, facilitando de este modo procesos de extrusión mejorados.

La patente EP1777238A1 reivindica el uso de un PEBD de autoclave con un índice en estado fundido dentro del intervalo de 2,5 a 10,0 g/10 minutos, con determinadas propiedades reológicas espectroscópicas mecánicas dinámicas, como un componente de la mezcla en composiciones adecuadas para aplicaciones de recubrimiento por extrusión. Una patente europea relacionada, EP2123707A1, describe 2-30% en peso del PEBD de autoclave anterior en mezclas con un PEBD tubular que tiene un índice en estado fundido de 2 a 8.

El documento US2007/0225445 describe mezclas de polímeros compuestas de 25 a 75% en peso de homopolímero PEBD, producido en un reactor tubular y 75 a 25% en peso de homopolímero de etileno PEBD producido en un reactor autoclave de alta presión y siempre que cada homopolímero se elimina de la zona de reacción antes de que se mezclen. Las mezclas, así formadas, tienen una buena combinación de propiedades de estrechamiento y adherencia. Cuando el producto tubular se mezcla con el producto de autoclave en proporciones de mezcla que varían de 0,7:0,3 a 0,3:0,7, el estrechamiento de la banda polimérica variaba entre 165 a 95% frente al estrechamiento de la referencia del autoclave. El estrechamiento tubular puro (100%) era del 305% veces el estrechamiento de la referencia de la autoclave.

La presentación de J. Bosch ("The Introduction of Tubular LPDE to the Extrusion Coating Market and the Specifics of the Product") en la 12ª Conferencia Europea de TAPPI, en 2009, describe las diferencias entre resinas de autoclave y tubulares y las consecuencias sobre el comportamiento del recubrimiento por extrusión. Además, esta referencia explica la necesidad de desarrollar resinas tubulares no mezcladas para aplicaciones de recubrimiento por extrusión.

Los polímeros a base de etileno convencionales de alta resistencia en estado fundido utilizados en composiciones adecuadas para el recubrimiento por extrusión se preparan en el proceso de autoclave con una DPM muy amplia y en presencia de una fracción de pesos moleculares ultra altos que tiene un impacto negativo en el aspecto óptico en la aplicación final. Además, un proceso de autoclave opera normalmente a niveles de conversión más bajos, y es más intensivo en capital/energía que un proceso tubular. Los productos tubulares convencionales carecen de resistencia en estado fundido para proporcionar las propiedades viscoelásticas deseadas a las composiciones de recubrimiento por extrusión fabricadas con estas resinas de baja resistencia en estado fundido.

Por lo tanto, hay necesidad de nuevos polímeros a base de etileno con alta resistencia en estado fundido, que son adecuados como componentes de mezclas en composiciones para ser utilizados en aplicaciones de recubrimiento por extrusión, pero que carecen de la fracción de pesos moleculares ultra altos de resinas de autoclave con amplia DPM, y que nuevos polímeros se pueden fabricar en un proceso tubular. Estas necesidades y otras han sido satisfechas por la siguiente invención.

Sumario de la invención

La invención proporciona una composición que comprende un primer polímero a base de etileno, formado por un proceso de polimerización de radicales libres a alta presión, y que comprende las siguientes propiedades:

a) una relación P_m (abs) frente a I_2 : P_m (abs) $< A \times [(I_2)^B]$, donde $A = 5,00 \times 10^2$ (kg/mol)/(dg/min)^B, $B = -0,40$; y

b) una relación RF frente a I_2 : $RF \geq C \times [(I_2)^D]$, donde $C = 13,5$ cN/dg/min^D, y $D = -0,55$.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es un esquema de un diagrama de flujo de polimerización.

La figura 2 representa GPC los cromatogramas para los polímeros de PEBD (IE3, IE5) y de PEBD (770G, 6621, LD450E) de la invención.

- 5 La figura 3 representa el "peso molecular promedio ponderado (P_m) frente al en estado fundido (I2)" para polímeros de la invención y comparativos. Las líneas para las series 1, 2 y 3 muestran los límites pertenecientes a los siguientes valores seleccionados para A, a saber, $5,00 \times 10^2$, $4,25 \times 10^2$ y $3,50 \times 10^2$, respectivamente. La figura 3 es un gráfico doble logarítmico.

- 10 La figura 4 representa la "resistencia en estado fundido (RF) frente al en estado fundido (I2)" para polímeros de la invención y comparativos. Las líneas para las series 1, 2 y 3 muestran los límites que pertenecen a los siguientes valores seleccionados para C, a saber, 13,5, 14,5 y 15,5, respectivamente. La figura 4 es un gráfico doble logarítmico.

- 15 La figura 5 representa la "fracción en peso de peso molecular mayor que 10^6 g/mol (w) frente al en estado fundido (I2)" para polímeros de la invención y comparativos. Las líneas para las series 1, 2 y 3 muestran los límites que pertenecen a los siguientes valores seleccionados para E, a saber, 0,110, 0,090 y 0,075, respectivamente. La figura 5 es un gráfico doble logarítmico.

La figura 6 es una curva doble que representa el "porcentaje de estrechamiento frente al porcentaje en peso de un componente polimérico de alta RF" y el "porcentaje de adelgazamiento frente al porcentaje en peso de componente polimérico de alta RF" para composiciones de mezclas de la invención y comparativa.

20 Descripción detallada

Como se expuso anteriormente, la invención proporciona una composición que comprende un primer polímero a base de etileno, formado por un proceso de polimerización de radicales libres a alta presión, que comprende las siguientes propiedades:

- a) una relación P_m (abs) frente a I2: P_m (abs) $< A \times [(I2)^B]$, donde $A = 5,00 \times 10^2$ (kg/mol)/(dg/min)^B, y $B = -0,40$; y
 25 b) una relación RF (resistencia en estado fundido) frente a I2: $RF \geq C \times [(I2)^D]$, donde $C = 13,5$ cN/(dg/min)^D, y $D = -0,55$.

La composición puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en la presente memoria.

En la característica a) anterior, el P_m (abs) se determina por el método A de GPC como se describe en la presente memoria.

- 30 En la característica b) anterior, la resistencia en estado fundido (RF) se determina a 190°C; véase el método de ensayo descrito en la presente memoria.

En una realización, el primer polímero a base de etileno tiene un en estado fundido (I2) de 0,1 g/10 min a 6,0 g/10 min (ASTM 2,16 kg/190°C).

- 35 En una realización, el primer polímero a base de etileno tiene un en estado fundido (I2) de 0,2 g/10 min a 6,0 g/10 min, además de 0,3 g/10 min a 6,0 g/10 min (ASTM 2,16 kg/190°C).

En una realización, el primer polímero a base de etileno tiene un en estado fundido (I2) de 0,4 g/10 min a 6,0 g/10 min, además de 0,5 g/10 min a 6,0 g/10 min (ASTM 2,16 kg/190°C).

En una realización, el primer polímero a base de etileno tiene un en estado fundido (I2) de 0,1 a menos de 4,0 g/10 min.

- 40 En una realización, el primer polímero a base de etileno tiene un en estado fundido (I2) de 0,3 a 6,0 g/10 min.

En una realización, el primer polímero a base de etileno tiene un en estado fundido (I2) de 0,3 a menos de 4,0 g/10 min.

En una realización, el primer polímero a base de etileno tiene b) una relación P_m (abs) frente a I2: P_m (abs) $< A \times [(I2)^B]$, donde $A = 4,25 \times 10^2$ (G/mol) (dg/min)^B, y $B = -0,40$ (P_m (abs) por el método A de GPC).

- 45 En una realización, el primer polímero a base de etileno tiene b) una relación P_m (abs) frente a I2: P_m (abs) $< A \times [(I2)^B]$, donde $A = 3,50 \times 10^2$ (G/mol)/(dg/min)^B, y $B = -0,40$ (P_m (abs) según el método A de GPC).

En una realización, el primer polímero a base de etileno tiene c) una relación de RF frente a I2: $RF \geq C \times [(I2)^D]$, donde $C = 14,5$ cN/(dg/min)^D, y $D = -0,55$ (resistencia en estado fundido = RF, 190°C).

ES 2 640 018 T3

En una realización, el primer polímero a base de etileno tiene c) una relación de RF frente a I2: $RF \geq C \times [(I2)^D]$, donde $C = 15,5 \text{ cN}/(\text{dg}/\text{min})^D$, y $D = -0,55$ (resistencia en estado fundido = RF, 190°C).

En una realización, el primer polímero a base de etileno tiene un valor G' mayor o igual que 140 Pa, a 170°C, mayor o igual que 150 Pa, a 170°C, además mayor que, o igual a 160 Pa, a 170°C.

- 5 En una realización, el primer polímero a base de etileno tiene una resistencia en estado fundido mayor o igual a 9,0 cN, a 190°C, mayor o igual a 12,0 cN, a 190°C, además mayor que, o igual a 15,0 cN, a 190°C.

En una realización, el primer polímero a base de etileno tiene una "fracción en peso (w) de peso molecular mayor que $10^6 \text{ g}/\text{mol}$, referido al peso total de polímero, determinado por GPC (abs), que cumple la siguiente relación: $w < E \times [(I2)^F]$, donde $E = 0,110 \text{ (dg}/\text{min})^F$, $Y F = -0,38$ (Método A de GPC).

- 10 En una realización, el primer polímero a base de etileno tiene una "fracción en peso (w) de peso molecular mayor que $10^6 \text{ g}/\text{mol}$, referido al peso total de polímero, determinado por GPC (abs), que cumple la siguiente relación: $w < E \times [(I2)^F]$, donde $E = 0,090 \text{ (dg}/\text{min})^F$, $Y F = -0,38$ (Método A de GPC).

En una realización, el primer polímero a base de etileno tiene una "fracción en peso (w) de peso molecular mayor que $10^6 \text{ g}/\text{mol}$, referido al peso total de polímero, determinado por GPC (abs), que cumple la siguiente relación: $w < E \times [(I2)^F]$, donde $E = 0,075 \text{ (dg}/\text{min})^F$, $Y F = -0,38$ (Método A de GPC).

- 15

En una realización, el primer polímero a base de etileno se polimeriza en al menos un reactor tubular. En una realización adicional, el primer polímero a base de etileno se polimeriza en un sistema de reactor tubular que no comprende un reactor autoclave.

- 20 En una realización, la composición comprende además un segundo polímero a base de etileno. En una realización adicional, la composición tiene un en estado fundido (I2) de 2 a 50 g/10 min, más de 3 a 35 g/10 min, y ad más de 4 a 20 g/10 min. En una realización, la composición tiene una densidad de 0,900 a 0,955 g/cc. En una realización, la composición tiene un valor de RF mayor o igual a 2,5 cN (a 190°C).

En una realización, el segundo polímero a base de etileno tiene una densidad de 0,860 a 0,960 g/cc, además de 0,870 a 0,955 g/cc, además de 0,880 a 0,950 g/cc.

- 25 En una realización, el segundo polímero a base de etileno tiene un en estado fundido de 2 a 80 g/10 min, además de 4 a 50 g/10 min, además de 6 a 35 g/10 min.

En una realización, el segundo polímero a base de etileno es un homopolímero de polietileno. En una realización adicional, el homopolímero de polietileno tiene una densidad de 0,915 a 0,935 g/cc, además de 0,915 a 0,932 g/cc, además de 0,915 a 0,930 g/cc.

- 30 En una realización, el segundo polímero a base de etileno es un homopolímero de PEBD con una densidad mayor o igual a 0,924 g/cc ($1 \text{ cc} = 1 \text{ cm}^3$).

El segundo polímero a base de etileno puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

- 35 En una realización, el segundo polímero a base de etileno comprende al menos un comonomero seleccionado entre una alfa-olefina C3-C20, un acrilato, un acetato, un ácido carboxílico, monóxido de carbono o un ionómero.

En una realización, el segundo polímero a base de etileno comprende al menos un comonomero seleccionado entre una alfa-olefina C3-C10, un acrilato, un acetato, un ácido carboxílico o monóxido de carbono.

En una realización, el segundo polímero a base de etileno se selecciona de un copolímero de etileno/alfa-olefina, un polietileno de baja densidad (PEBD), un polietileno de alta densidad (PEAD), o una combinación de los mismos.

- 40 Los segundos polímeros a base de etileno adecuados incluyen resinas de polietileno DOWLEX, polietilenos mejorados ELITE (por ejemplo, polietileno mejorado ELITE 5815), plastómeros de poliolefina AFFINITY, elastómeros de poliolefina ENGAGE, polietileno ASPUN, polímeros funcionales AMPLIFY y copolímeros de bloques de olefinas INFUSE.

- 45 Los polietilenos lineales de baja densidad (LPELBD) incluyen copolímeros de etileno con una o más alfa-olefinas, tales como, pero sin limitarse a, propileno, buteno-1, penteno-1, 4-metilpenteno-1, penteno-1, hexeno-1 y octeno-1.

En una realización, la composición comprende además un polímero a base de etileno funcionalizado. Los polímeros a base de etileno funcionalizados adecuados incluyen polímeros a base de etileno injertado con anhídrido maleico, por ejemplo, AMPLIFY TY Functional Polymers.

- 50 En una realización, la composición comprende además un polímero a base de propileno. Los polímeros a base de propileno adecuados incluyen plastómeros y elastómeros VERSIFY.

ES 2 640 018 T3

En una realización, la composición tiene una densidad de 0,900 a 0,955 g/cc, además de 0,900 a 0,950 g/cc.

En una realización, la composición tiene un en estado fundido (I2) de 2 a 50 g/10 min, además de 3 a 35 g/10 min, y además de 4 a 20 g/10 min.

5 En una realización, la composición tiene un valor G' mayor o igual que 80 Pa, a 170°C, mayor o igual a 90 Pa, a 170°C, además mayor o igual que, 100 Pa, a 170°C.

En una realización, la composición tiene un valor RF mayor o igual que 2,5 cN, a 190°C, mayor o igual a 3,0 cN, a 190°C, además mayor o igual a 3,5 CN, a 190°C.

10 En una realización, la composición comprende "más del 0% en peso", pero menos del 15% en peso, del primer polímero a base de etileno, referido a la suma del peso de los primeros y segundos polímeros, y en el que la composición tiene un valor G' mayor o igual a 80 Pa (a 170°C).

En una realización, la composición comprende "más del 0% en peso", pero menos del 40% en peso, del primer polímero a base de etileno, referido a la suma del peso del primer y segundo polímeros, y en el que la composición tiene un valor G' mayor o igual a 80 Pa (a 170°C).

15 La composición puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

El primer polímero a base de etileno puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

En una realización, el primer polímero a base de etileno se selecciona entre un homopolímero de polietileno o un interpolímero a base de etileno.

20 En una realización, en el primer polímero a base de etileno se selecciona de un homopolímero de polietileno o un copolímero a base de etileno; y en en donde el comonomero del copolímero a base de etileno se selecciona de un acetato de vinilo, un acrilato de alquilo, monóxido de carbono, un ácido acrílico, un comonomero que contiene ácido carboxílico, un ionómero, una monoolefina o se selecciona de un acetato de vinilo, un acrilato de alquilo, ácido acrílico o una monoolefina. En una realización adicional, el comonomero está presente en una cantidad de 0,5 a 25 30% en peso de comonomero, referida al peso de copolímero.

En una realización, el primer polímero a base de etileno comprende menos de 30 moles ppm de un agente de reticulación (capaz de formar un enlace covalente o enlace entre dos moléculas de polímero) o un comonomero con capacidad de reticulación (capaz de formar un enlace covalente o enlace entre dos moléculas de polímero), referidos a los moles totales de unidades de monómero en el polímero a base de etileno. En una realización adicional, el 30 primer polímero a base de etileno comprende menos de 30 ppm de un comonomero que contiene insaturaciones múltiples o que contiene una funcionalidad acetilénica.

35 Se entiende que se pueden incorporar indicios de impurezas en la estructura polimérica; por ejemplo, pueden estar presentes en la alimentación de etileno componentes acetilénicos en cantidades muy pequeñas (menos de 20 moles ppm en polímero) según las especificaciones típicas para el etileno (por ejemplo, acetileno en un máximo de 5 moles ppm en el suministro de etileno).

En una realización, el primer polímero a base de etileno comprende menos de 10 moles ppm de propileno incorporado, referido a los moles totales de unidades monómeras en el polímero a base de etileno.

40 Es deseable que el primer polímero a base de etileno tenga pocos geles. Por tanto, la adición directa de agentes reticulantes o comonomeros con capacidad de reticulación no se desea en las polimerizaciones de los primeros polímeros a base de etileno descritos en la presente memoria.

En una realización, el primer polímero a base de etileno tiene un I2 \geq 0,5 g/10 min.

En una realización, el primer polímero a base de etileno tiene un I2 \geq 1 g/10 min.

En una realización, el primer polímero a base de etileno tiene un I2 \leq 10 g/10 min.

En una realización, el primer polímero a base de etileno tiene un I2 \leq 6 g/10 min.

45 En una realización, el primer polímero a base de etileno tiene un I2 \leq 5 g/10 min.

En una realización, el polímero a base de etileno tiene un I2 \leq 4 g/10 min.

En una realización, el primer polímero a base de etileno tiene un G' \geq 120 Pa, además G' \geq 130 Pa (a 170°C), además G' \geq 140 Pa (a 170°C), además G' \geq 150 Pa (a 170°C).

En una realización, el primer polímero a base de etileno tiene una densidad de 0,910 a 0,940 g/cc (1 cc = 1 cm³).

En una realización, el primer polímero a base de etileno tiene una densidad mayor o igual a 0,915 g/cc, o mayor o igual que 0,918 g/cc.

Un primer polímero a base de etileno de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

- 5 En una realización, la composición tiene un valor de "estrechamiento" ≤ 120 mm, a una temperatura fijada = 290°C, un peso de recubrimiento = 25 g/m² y una velocidad lineal = 300 m/min.

- 10 En una realización, la composición tiene un valor de "estrechamiento" ≥ 400 m/min, a una temperatura fijada = 290°C. Adelgazamiento se define como la velocidad lineal máxima alcanzable antes de que se produzcan roturas en la banda o defectos en la banda/inconsistencias en los bordes al acelerar la velocidad lineal a una producción de polímero constante. El nivel de producción de polímero constante se ajusta en un peso de recubrimiento de 15 g/m², funcionando a una velocidad lineal de 100 m/min. El estrechamiento es la diferencia entre el ancho final de la banda y la anchura del troquel a una velocidad lineal fija.

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

- 15 El primer polímero a base de etileno puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

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

En una realización, el artículo se selecciona de recubrimientos, películas, espumas, laminados, fibras o cintas.

- 20 En una realización, el artículo es un recubrimiento por extrusión. En otra realización, el artículo es una película.

Un artículo de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

- 25 La invención también proporciona un método para formar una composición de la invención, comprendiendo dicho método polimerizar etileno en una configuración de reactor que comprende al menos un reactor tubular. En una realización adicional, el reactor tubular comprende al menos dos zonas de reacción. En una realización adicional, el reactor tubular comprende al menos tres zonas de reacción.

Un método de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

Polimerizaciones

- 30 Para un procedimiento de polimerización iniciado por radicales libres a alta presión, se conocen dos tipos básicos de reactores. El primer tipo es un recipiente autoclave agitado que tiene una o más zonas de reacción (el reactor autoclave). El segundo tipo es un tubo con camisa que tiene una o más zonas de reacción (el reactor tubular).

La presión en cada zona de reactor autoclave y tubular del proceso es normalmente de 100 a 400, más normal de 120 a 360°C, e incluso más normal de 150 a 320 MPa.

- 35 La temperatura de polimerización en cada zona de reactor tubular del proceso es normalmente de 100 a 400°C, más normalmente de 130 a 360°C, e incluso más normalmente de 140 a 330°C.

- 40 La temperatura de polimerización en cada zona de reactor autoclave del proceso es normalmente de 150 a 300°C, más normal de 165 a 290°C, e incluso más normal de 180 a 280°C. Un experto en la técnica entiende que las temperaturas en el autoclave son considerablemente más bajas y menos diferenciadas que las del reactor tubular, y por lo tanto, se observan normalmente niveles extraíbles más favorables en los polímeros producidos en sistemas de reactor autoclave.

El proceso de alta presión de la presente invención para producir homopolímeros o interpolímeros de polietileno que tienen las propiedades ventajosas halladas según la invención, se lleva a cabo preferiblemente en un reactor tubular que tiene al menos tres zonas de reacción.

- 45 *Iniciadores*

- El procedimiento de la presente invención es un procedimiento de polimerización por radicales libres. El tipo de iniciador de radicales libres que se va a usar en el presente procedimiento no es crítico, pero preferiblemente uno de los iniciadores aplicados, debe permitir una operación a alta temperatura en el intervalo de 300°C a 350°C. Los iniciadores de radicales libres que se utilizan generalmente incluyen peróxidos orgánicos, tales como perésteres, 50 peracetales, peroxicetonas, percarbonatos y peróxidos multifuncionales cíclicos. Estos iniciadores peroxi orgánicos se

usan en cantidades convencionales, normalmente de 0,005 a 0,2% en peso referidas al peso de monómeros polimerizables.

Otros iniciadores adecuados incluyen ésteres azodicarboxílicos, dinitrilos azodicarboxílicos y derivados de 1,1,2,2-tetrametiletano, y otros componentes capaces de formar radicales libres en el intervalo de temperatura de funcionamiento deseado.

Los peróxidos se inyectan normalmente como soluciones diluidas en un disolvente adecuado, por ejemplo, en un disolvente de hidrocarburo.

En una realización, se añade un iniciador a al menos una zona de reacción de la polimerización, y en donde el iniciador tiene una "temperatura de vida media en un segundo" superior a 255°C, preferiblemente superior a 260°C.

En una realización adicional, dichos iniciadores se usan a una temperatura máxima de polimerización de 320°C a 350°C. En una realización adicional, el iniciador comprende al menos un grupo peróxido incorporado en una estructura de anillo.

Ejemplos de dichos iniciadores incluyen, pero no se limitan a, TRIGONOX 301 (3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxonaan) y TRIGONOX 311 (3,3,5,7,7-pentametil-1,2,4-trioxepano), ambos disponibles en Akzo Nobel, y HMCH-4-AL (3,3,6,6,9,9-hexametil-1,2,4,5-tetroxonano) disponible en United Initiators. Véase también las publicaciones internacionales nº WO 02/14379 y nº WO 01/68723.

Agentes de transferencia de cadenas (ATC)

Los agentes de transferencia de cadena o telógenos se usan para controlar el en estado fundido en un proceso de polimerización. La transferencia de cadena implica la terminación de cadenas de polímero en crecimiento, limitando así el último peso molecular del material polimérico. Los agentes de transferencia de cadena son normalmente donantes de átomos de hidrógeno que reaccionarán con una cadena polimérica en crecimiento y detendrán la reacción de polimerización de la cadena. Estos agentes pueden ser de muchos tipos diferentes, desde hidrocarburos saturados o hidrocarburos insaturados hasta aldehídos, cetonas o alcoholes. Controlando la concentración del agente de transferencia de cadena seleccionado, se puede controlar la longitud de las cadenas poliméricas y, por tanto, el peso molecular, por ejemplo, el peso molecular medio en número, Mn. El índice de flujo en estado fundido (MFI o I₂) de un polímero, que está relacionado con Mn, se controla de la misma manera.

Los agentes de transferencia de cadena utilizados en el procedimiento de esta invención incluyen, pero no se limitan a, hidrocarburos alifáticos y olefinicos, tales como pentano, hexano, ciclohexano, propeno, penteno o hexeno; cetonas tales como acetona, dietilcetona o diamilcetona; aldehídos tales como formaldehído o acetaldehído; y alcoholes de aldehídos alifáticos saturados tales como metanol, etanol, propanol o butanol. El agente de transferencia de cadena también puede ser un agente de transferencia de cadena monomérica. Por ejemplo, véanse los documentos WO 2012/057975, US 61/579067 (véase la solicitud internacional nº PCT/US12/068727 presentada el 10 de diciembre de 2012) y el documento US 61/664956 (presentado el 27 de junio de 2012).

Otra forma de influir en el en estado fundido incluye la acumulación y control, en las corrientes de reciclo de etileno, de impurezas de etileno entrantes, tales como metano y etano, productos de disociación de peróxido, como terc-butanol, acetona, etc. y o componentes de disolvente utilizados para diluir los iniciadores. Estas impurezas de etileno, productos de disociación de peróxido y/o componentes de disolvente de dilución pueden actuar como agentes de transferencia de cadena.

Polímeros

En una realización, los primeros polímeros a base de etileno de esta invención tienen una densidad de 0,912 a 0,935, más normalmente de 0,914 a 0,930 e incluso más normalmente de 0,916 a 0,926, gramos por centímetro cúbico (g/cc o g/cm³). En una realización, los polímeros a base de etileno de esta invención tienen un en estado fundido (I₂) de 0,3 a 6 gramos por 10 minutos (g/10 min) a 190°C/2,16 kg, además de 0,5 a 5 gramos por 10 minutos (g/10 min) a 190°C/2,16 kg.

Los polímeros a base de etileno incluyen homopolímero de PEBD y copolímeros de alta presión, incluidos etileno/acetato de vinilo (EVA), acrilato de etil etileno (EEA), acrilato de butil etileno (EBA), ácido etilen acrílico (EAA), ácido etilen metacrílico (EMAA) y monóxido de etileno y carbono (ECO). Otros comonómeros adecuados se describen en Ehrlich, P.; Mortimer, G.A.; Adv. Polymer Science; Fundamentals of Free-radical Polymerization of Ethylene; vol. 7, págs.386-448 (1970). En una realización, los comonómeros excluyen comonómeros capaces de reticular cadenas poliméricas, por ejemplo, que contienen múltiples insaturaciones o una funcionalidad acetilénica.

Monómeros y comonómeros

El término interpolímero de etileno tal como se utiliza en la presente descripción y en las reivindicaciones se refiere a polímeros de etileno y uno o más comonómeros. Los comonómeros adecuados para ser utilizados en los polímeros de etileno de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, monómeros insaturados a base de de etileno, y especialmente alfa-olefinas C₃₋₂₀, monóxido de carbono, acetato de vinilo y alquil acrilatos C₂₋₆. En una realización,

el polímero a base de etileno no contiene comonómeros capaces de reticular cadenas poliméricas, por ejemplo comonómeros que contienen insaturaciones múltiples o que contienen una funcionalidad acetilénica.

Mezclas

Los polímeros de la invención se pueden mezclar con uno o más polímeros, tales como, pero sin limitarse a, copolímeros y terpolímeros de alta presión, incluidos copolímeros injertados y terpolímeros injertados; polietileno lineal de baja densidad (PELBD); copolímeros de etileno con una o más alfa-olefinas, tales como, pero sin limitarse a, propileno, buteno-1, penteno-1,4-metilpenteno-1, penteno-1, hexeno-1 y octeno-1; polietileno de alta densidad (PEAD), tales como PEAD calidades HD 940-970 disponible de The Dow Chemical Company. La cantidad de polímero de la invención en la mezcla puede variar ampliamente, pero normalmente es de 5 a 90, o de 10 a 85, o de 15 a 80, en porcentaje en peso, referida al peso de los polímeros en la mezcla.

Aditivos

Se pueden añadir uno o más aditivos a una composición que comprende un polímero de la invención. Los aditivos adecuados incluyen estabilizantes; cargas, tales como partículas orgánicas o inorgánicas, incluidas arcillas, talco, dióxido de titanio, zeolitas, metales en polvo, fibras orgánicas o inorgánicas, incluidas fibras de carbono, fibras de nitruro de silicio, alambre o malla de acero y cuerdas de nilón o poliéster, partículas de tamaño nano, arcillas, y así sucesivamente; agentes de pegajosidad; y extensores de aceite, incluidos aceites parafínicos o naftalénicos.

Aplicaciones

Una composición de la invención se puede emplear en una variedad de procedimientos de fabricación termoplásticos convencionales para producir artículos útiles, incluidos recubrimientos por extrusión; películas; y artículos moldeados, tales como artículos moldeados por soplado, moldeados por inyección, o moldeados por rotación; espumas; alambre y cable, fibras y telas tejidas o no tejidas.

Definiciones

A menos que se indique lo contrario, implícito en el contexto, o como es habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes se expresan en peso y todos los métodos de ensayo son actuales a partir de la fecha de presentación de esta descripción.

El término composición, tal como se utiliza en la presente memoria, se refiere a una mezcla de materiales que comprenden la composición, así como productos de reacción y productos de descomposición formados a partir de los materiales de la composición.

Los términos "mezcla" o "mezcla de polímeros", como se emplean, significan una mezcla física íntima (es decir, sin reacción) de dos o más polímeros. Una mezcla puede o no ser miscible (sin separación de fases a nivel molecular). Una mezcla puede o no estar separada por fases. Una mezcla puede contener o no una o más configuraciones de dominio, determinadas por espectroscopia electrónica de transmisión, dispersión de luz, dispersión de rayos X, y otros métodos conocidos en la técnica. La mezcla puede efectuarse mezclando físicamente dos o más polímeros en macroconcentración (por ejemplo, resinas de mezcla por fusión o composición) o en microconcentración (por ejemplo, formación simultánea dentro del mismo reactor).

El término "polímero" se refiere a un compuesto preparado por polimerización de monómeros, ya sean del mismo tipo o de un tipo diferente. El término genérico polímero abarca así el término homopolímero (que se refiere a polímeros preparados a partir de un solo tipo de monómero, entendiéndose que se pueden incorporar indicios de impurezas en la estructura polimérica) y el término interpolímero como se define a continuación. Pueden incorporarse cantidades mínimas de impurezas en y/o dentro de un polímero.

El término "interpolímero" se refiere a polímeros preparados por la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. El término genérico interpolímero incluye copolímeros (que se refiere a polímeros preparados a partir de dos monómeros diferentes), y polímeros preparados a partir de más de dos tipos diferentes de monómeros.

El término "polímero a base de etileno" o "polímero de etileno" se refiere a un polímero que comprende una cantidad mayoritaria de etileno polimerizado expresado en peso del polímero y, opcionalmente, puede comprender al menos un comonómero.

La expresión "interpolímero a base de etileno" o "interpolímero de etileno" se refiere a un interpolímero que comprende una cantidad mayoritaria de etileno polimerizado referida al peso del interpolímero, y comprende al menos un comonómero.

El término copolímero a base de etileno o copolímero de etileno se refiere a un interpolímero que comprende una cantidad mayoritaria de etileno polimerizado referida al peso del copolímero y sólo un comonómero (por lo tanto, sólo dos tipos de monómeros).

Los términos "productos de autoclave" o "polímeros de autoclave", tal como se usan aquí, se refieren a polímeros preparados en un sistema reactor que comprende al menos un reactor autoclave.

La frase "proceso de polimerización por radicales libres a alta presión", como se emplea en la presente memoria, se refiere a una polimerización iniciada por radicales libres llevada a cabo a una presión elevada de al menos 1.000 bar (100 MPa).

Los términos "que comprende", "incluido", "que tiene", y sus derivados, no pretenden excluir la presencia de ningún componente, etapa o procedimiento adicional, independientemente de que se describa o no el mismo específicamente. Para evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas por el empleo de la expresión "que comprende" pueden incluir cualquier aditivo, adyuvante o compuesto adicional, ya sea polimérico o de otro modo, a menos que se indique lo contrario. Por el contrario, la expresión "consistente esencialmente en" excluye del alcance de cualquier mención sucesiva cualquier otro componente, etapa o procedimiento, salvo aquellos que no son esenciales para la operatividad. El término "consistente en" excluye cualquier componente, etapa o procedimiento no específicamente definido o enumerado.

Métodos analíticos

15 Densidad: Las muestras para la medición de la densidad se preparan según la norma ASTM D 1928. Las muestras de polímero se someten a presión a 190°C y 30.000 psi (207 MPa) durante tres minutos, y luego a 21°C y 207 MPa durante un minuto. Las mediciones se realizan en una hora de prensado de las muestras utilizando la norma ASTM D792, Método B.

20 En estado fundido: En estado fundido, o I_2 , (gramos/10 minutos o dg/min) se mide según la norma ASTM D 1238, condición 190°C/2,16 kg. I_{10} se mide con la norma ASTM D 1238, condición 190°C/10 kg.

Método A de GPC: Cromatografía de penetración en gel con detector triple (TDGPC):

El análisis 3Det-GPC a alta temperatura se realizó en un instrumento ALLIANCE GPCV2000 (Waters Corp.) ajustado a 145°C. El caudal para la CPG fue de 1 ml/min. El volumen de inyección fue de 218,5 µl. El conjunto de columnas consta de cuatro columnas Mixed-A (partículas de 20 µm, 7,5 x 300 mm, Polymer Laboratories Ltd).

25 La detección se consiguió usando un detector IR4 de PolymerChAR, equipado con un sensor CH; un detector Wyatt Technology Dawn DSP MALS (Wyatt Technology Corp., Santa Bárbara, CA, EE.UU.), equipado con un láser de iones de argón de 30 mW que opera a $\lambda = 488$ nm; y un detector de viscosidad Waters de tres capilares. El detector MALS se calibró midiendo la intensidad de dispersión del disolvente TCB. La normalización de los fotodiodos se realizó inyectando SRM 1483, un polietileno de alta densidad con peso molecular medio ponderado (P_m) de 32.100 g/mol y polidispersidad (DPM) de 1,11. PEAD SRM 1483 se obtuvo del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología de EE.UU. (Gaithersburg, MD, EE.UU.). Se utilizó un incremento específico del índice de refracción (dn/dC) de -0,104 ml/mg, para polietileno en TCB.

35 La calibración del GPC convencional se realizó con 20 patrones PS estrechos (Polymer Laboratories Ltd.) con pesos moleculares en el intervalo entre 580 y 7.500.000 g/mol. Los pesos moleculares máximo estándar de poliestireno se convirtieron en pesos moleculares de polietileno usando la siguiente ecuación:

$M_{\text{polietileno}} = A \times (M_{\text{poliestireno}})^B$; con $A = 0,39$, $B = 1$. El valor de A se determinó utilizando un homopolímero lineal de polietileno de alta densidad (PEAD) con P_m de 115.000 g/mol. El material de referencia PEAD también se usó para calibrar el detector IR y el viscosímetro suponiendo un 100% de recuperación de masa y una viscosidad intrínseca de 1,873 dl/g.

40 Se utilizó como disolvente 1,2,4-triclorobenceno de calidad "Baker Analyzed" destilado (J. T. Baker, Deventer, Holanda), que contenía 200 ppm de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (Merck, Hohenbrunn, Alemania) para la preparación de la muestra, así como para el experimento 3Det-GPC.

45 Las soluciones de PEBD se prepararon disolviendo las muestras bajo agitación suave durante tres horas a 160°C. Los patrones PS se disolvieron en las mismas condiciones durante 30 minutos. La concentración de la muestra para el experimento 3Det-GPC fue de 1,5 mg/ml, y las concentraciones de poliestireno fueron de 0,2 mg/ml.

Un detector MALS mide la señal dispersa de polímeros o partículas en una muestra bajo diferentes ángulos de dispersión θ . La ecuación básica de dispersión de la luz (de M. Anderson, B. Wittgren, K.-G. Wahlund, *Anal. Chem.* 75,4279 (2003)) se puede escribir de la siguiente manera:

50
$$\sqrt{\frac{Kc}{R_\theta}} = \sqrt{\frac{1}{M} + \frac{16\pi^2}{3\lambda^2} \frac{1}{M} R_g^2 \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)}$$
, donde R_θ es la relación de Rayleigh en exceso, K es una constante óptica, que depende, entre otras cosas, del incremento específico del índice de refracción (dn/dC), c es la concentración del soluto, M es el peso molecular, R_g es el radio de giro y λ es la longitud de onda de la luz incidente. El cálculo del peso molecular y del radio de giro de los datos de dispersión de la luz requiere extrapolación a ángulo

cero (véase también P.J. Wyatt, *Anal. Chim. Acta* 272, 1 (1993)). Esto se realiza trazando $(Kc/R_\theta)^{1/2}$ en función de $\text{sen}^2(\Theta/2)$ en el denominado diagrama de Debye. El peso molecular se puede calcular a partir de la intersección con la ordenada, y el radio de giro a partir de la pendiente inicial de la curva. Se supone que el segundo coeficiente virial es insignificante. Los números de viscosidad intrínseca se calculan a partir tanto de la viscosidad como de las
5 señales del detector de concentración tomando la relación de la viscosidad específica y la concentración en cada corte de elución.

Se utilizó el programa informático ASTRA 4.72 (Wyatt Technology Corp.) para captar las señales del detector IR, el viscosímetro y el detector MALS, y para ejecutar los cálculos.

Los pesos moleculares calculados, p. ej. P_m (abs) y las distribuciones de pesos moleculares (p. ej. P_m (abs)/ M_n (abs)) se obtuvieron utilizando una constante de dispersión de luz procedente de uno o más de los patrones de polietileno mencionados y un coeficiente de concentración del índice de refracción dn/dc , de 0,104. Generalmente, la respuesta del detector de masa y la constante de dispersión de la luz deben determinarse a partir de un patrón lineal con un peso molecular superior a aproximadamente 50.000 Daltons. La calibración del viscosímetro puede llevarse a cabo utilizando los métodos descritos por el fabricante o, alternativamente, utilizando los valores publicados de patrones lineales adecuados, tales como materiales de referencia estándar (SRM) 1475a, 1482a, 1483 o 1484a. Las concentraciones cromatográficas se suponen lo suficientemente bajas como para eliminar los efectos del coeficiente virial del 2º direccionamiento (efectos de la concentración sobre el peso molecular).
10
15

La curva de DPM (abs) obtenida a partir de TD-GPC se resumió con tres parámetros característicos: P_m (abs), M_n (abs) y w , donde w se define como "fracción en peso de peso molecular mayor que 10^6 g/mol, referida al peso total de polímero, y determinada por GPC (abs)."
20

La figura 2 muestra la DPM (abs) para varios ejemplos comparativos y los ejemplos 3 y 4 de la invención. Además, una línea vertical, como se muestra en esta figura, indica el límite inferior de integración para determinar " w ." Así, " w " es efectivamente el área bajo la curva a la derecha de esta línea vertical.

En la forma de ecuación, los parámetros se determinan de la manera siguiente. La integración numérica de la tabla de " $\log M$ " y " $dw/d\log M$ " se hace normalmente con la regla trapezoidal:
25

$$Mw(ABS) = \int_{-\infty}^{\infty} M \frac{dw}{d\log M} d\log M,$$

$$Mn(ABS) = \frac{1}{\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{M} \frac{dw}{d\log M} d\log M},$$

y

$$w = \int_6^{\infty} \frac{dw}{d\log M} d\log M.$$

30 El parámetro g' se define como la relación promedio ponderado de la viscosidad intrínseca del PEBD y la viscosidad intrínseca del material de referencia de PEAD lineal expuesto anteriormente (P_m de 115.000 g/mol).

Método B de GPC: Cromatografía de penetración en Gel con detector triple (TDGPC)-Datos de GPC convencional

Se utilizó un sistema de cromatografía de penetración en gel de triple detector (3D-GPC o TDGPC) consistente en un cromatógrafo de alta temperatura modelo 220 de Polymer Laboratories (ahora Agilent), equipado con un detector de dispersión de luz láser de 2 ángulos (LS) modelo 2040 (Precision Detectors, ahora Agilent), un detector infrarrojo IR-4 de Polymer Char (Valencia, España) y un viscosímetro de solución de 4 capilares (DP) (Viscotek, ahora Malvern). La recogida de datos se realizó utilizando la caja de adquisición de datos Polymer Char DM 100 y el programa informático relacionado (Valencia, España). El sistema también estaba equipado con un dispositivo de desgasificación en disolvente en línea de Polymer Laboratories (ahora Agilent).
35
40

Se usaron columnas de GPC de alta temperatura que consistían en cuatro columnas de A LS de 30 cm, 20 μm mezcladas de Polymer Laboratories (ahora Agilent). El compartimento de carrusel de muestras se hizo funcionar a 140°C y el compartimento de columna se hizo funcionar a 150°C. Las muestras se prepararon a una concentración de 0,1 gramos de polímero en 50 mililitros de disolvente. El disolvente cromatográfico y el disolvente de preparación de muestras era 1,2,4-triclorobenceno (TCB) que contenía 200 ppm de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT). El disolvente se barboteó con nitrógeno. Las muestras de polímero se agitaron suavemente a 160°C durante cuatro horas. El volumen de inyección fue de 200 microlitros. El caudal a través de la GPC se fijó en 1,0 ml/minuto.
45

La calibración de las columnas y los cálculos del peso molecular de la muestra se realizaron utilizando el programa informático "GPC One" de Polymer Char. La calibración de las columnas GPC se realizó con 21 patrones de poliestireno de distribución estrecha de pesos moleculares. Los pesos moleculares de los patrones de poliestireno
50

oscilaron entre 580 y 8.400.000 g/mol, y se dispusieron en 6 mezclas "cóctel", con al menos una decena de separación entre los pesos moleculares individuales.

Los pesos moleculares máximos de los patrones de poliestireno se convirtieron en pesos moleculares de polietileno usando la siguiente ecuación (como se describe en Williams y Ward, *J. Polym. Sci., Polym. Let.*, 6, 621 (1968)):

$$5 \quad M_{polyethylene} = A(M_{polystyrene})^B$$

Aquí B tiene un valor de 1,0, y el valor experimentalmente determinado de A es alrededor de 0,38 a 0,44.

La curva de calibración de la columna se obtuvo ajustando un polinomio de primer orden a los respectivos puntos de calibración de equivalentes de polietileno obtenidos de la ecuación anterior a los volúmenes de elución observados.

Los pesos moleculares en número, ponderados y promedio de z se calcularon según las ecuaciones siguientes :

$$10 \quad \bar{M}_n = \frac{\sum Wf_i}{\sum (Wf_i / M_i)}, \quad \bar{M}_w = \frac{\sum (Wf_i * M_i)}{\sum Wf_i}, \quad \bar{M}_z = \frac{\sum (Wf_i * M_i^2)}{\sum (Wf_i * M_i)}$$

dónde, *Wf* es la fracción en peso del *i*-ésimo componente y *M_i* es el peso molecular de la *i*-ésimo componente. La distribución del peso molecular (DPM) se expresa como la relación del peso molecular medio ponderado (Pm) al peso molecular medio en número (Mn).

15 El valor de A se determinó ajustando el valor de A en la ecuación de Williams y Ward, hasta que Pm, peso molecular medio ponderado, calculado usando la ecuación anterior, y el correspondiente polinomio de volumen de retención coincidiera con el valor de Pm independientemente determinado, obtenido según la referencia de homopolímero lineal con un peso molecular medio ponderado conocido de 115.000 g/mol.

G' reológica

20 La muestra utilizada en la medición G' se preparó a partir de una placa de moldeo por compresión. Se colocó un trozo de papel de aluminio sobre una placa posterior y se colocó una plantilla o molde sobre la parte superior de la placa posterior. Se colocaron aproximadamente 12 gramos de resina en el molde, y se colocó una segunda pieza de papel de aluminio sobre la resina y el molde. Después se colocó una segunda placa posterior sobre la parte superior de la lámina de aluminio. todo el conjunto se puso en una prensa de moldeo por compresión, que se hizo funcionar en las siguientes condiciones: 3 minutos a 150°C, a 10 bares de presión, seguido de 1 min a 150°C, a 150 bares, 25 seguido de un "enfriamiento rápido de 1,5 min a temperatura ambiente, a 150 bar. Un disco de 25 mm fue estampado fuera de la placa moldeada por compresión. El espesor de este disco era de aproximadamente 2,0 mm.

30 La medición reológica para determinar G' se realizó en un ambiente con nitrógeno, a 170°C, y una cepa de 10%. El disco estampado se colocó entre las dos placas paralelas de "25 mm" situadas en un horno con reómetro ARES-1 (Rheometrics SC), que se precalentó, durante al menos 30 minutos, a 170°C, y la separación de las placas paralelas de "25 mm" se redujo lentamente a 1,65 mm. La muestra se dejó entonces permanecer durante exactamente 5 minutos en estas condiciones. A continuación se abrió el horno, se recortó cuidadosamente el exceso de muestra alrededor del borde de las placas y se cerró el horno. El módulo de almacenamiento y el módulo de pérdida de la muestra se midieron por cizallamiento oscilatorio de pequeña amplitud, según un barrido de frecuencia decreciente de 100 a 0,1 rad/s (cuando se puede obtener un valor G" inferior a 500 Pa a 0,1 rad/s), o de 100 a 0,01 rad/s. Para 35 cada barrido de frecuencia, se utilizaron 10 puntos (espaciados a escala logarítmica) por decena de frecuencia.

Los datos se representaron gráficamente (G' (eje Y) frente a G" (eje X)) a escala logarítmica. La escala del eje Y cubría el intervalo de 10 a 1.000 Pa, mientras que la escala del eje X cubría el intervalo de 100 a 1.000 Pa. Para el programa informático A, se utilizó un programa informático Orchestrator para seleccionar los datos en la región donde G" estaba entre 200 y 800 Pa (o utilizando al menos 4 puntos de datos). Los datos se ajustaron a un modelo 40 log polinómico utilizando la ecuación de ajuste $Y = C1 + C2 \ln(x)$. Utilizando el programa informático Orchestrator, se determinó por interpolación G', en G" igual a 500 Pa,.

Para el programa informático B, se interpolaron los datos utilizando el algoritmo de interpolación de spline de Akima con los ajustes polinómicos de 3° orden por piezas. Esto se describe con detalle en Hiroshi Akima. "A new method of interpolation and smooth curve fitting based on local procedures", *J. ACM*, 17 (4), 589-602 (1970).

45 En algunos casos, se determinó el G' (a una G" de 500 Pa) a partir de temperaturas de ensayo de 150°C y 190°C. El valor a 170 °C se calculó en una interpolación lineal a partir de los valores a estas dos temperaturas.

Resistencia en estado fundido

Las mediciones de resistencia en estado fundido se realizaron en un Gottfert Rheotens 71,97 (Göettfert Inc.; Rock Hill, SC) unido a un reómetro capilar Gottfert Rheotester 2000. Se extruyó una masa fundida de polímero

(aproximadamente 20-30 gramos, en gránulos) a través de un troquel capilar con un ángulo de entrada plano (180 grados) con un diámetro capilar de 2,0 mm y una relación de aspecto (longitud capilar/diámetro capilar) de 15.

- Después de equilibrar las muestras a 190°C durante 10 minutos, el pistón se hizo funcionar a una velocidad constante del pistón de 0,265 mm/segundo. La temperatura de ensayo habitual fue de 190°C. La muestra se extrajo uniaxialmente a un conjunto de nips de aceleración situados a 100 mm por debajo del troquel, con una aceleración de 2,4 mm/segundo². La fuerza de tracción se registró en función de la velocidad de recogida de los rodillos de presión. La resistencia en estado fundido se describió como la fuerza de estabilización (cN) antes de que la hebra se rompa. Se usaron las siguientes condiciones en las mediciones de la resistencia en estado fundido: velocidad del émbolo = 0,265 mm/segundo; aceleración de la rueda = 2,4 mm/s²; diámetro capilar = 2,0 mm; longitud capilar = 30 mm; Y el diámetro del cilindro = 12 mm.

Resonancia magnética nuclear (¹³C RMN)

- Las muestras se prepararon añadiendo aproximadamente "3 g de una mezcla 50/50 de tetracloroetano-d2/ortodichlorobenceno, que contenía Cr (AcAc)₃ 0,025 M," a una "muestra de polímero de 0,25 a 0,40 g", en un tubo de RMN de 10 mm. Se retiró el oxígeno de la muestra colocando los tubos abiertos en un medio de nitrógeno durante al menos 45 minutos. Las muestras se disolvieron a continuación y se homogeneizaron calentando el tubo, y su contenido a 150°C, utilizando un bloque de calentamiento y una pistola térmica. Cada muestra disuelta se inspeccionó visualmente para asegurar la homogeneidad. Las muestras se mezclaron minuciosamente, inmediatamente antes del análisis, y no se dejaron enfriar antes de la inserción en los soportes de muestra de RMN calentada.
- 20 Todos los datos se recogieron utilizando un espectrómetro Bruker de 400 MHz. Los datos se obtuvieron utilizando un retardo de repetición de impulsos de seis segundos, ángulos de vuelco de 90 grados y desacoplamiento restringido inverso, con una temperatura de muestra de 125°C. Todas las mediciones se realizaron en muestras no giratorias en modo bloqueado. Las muestras se dejaron equilibrar térmicamente durante siete minutos antes de la adquisición de datos. Los desplazamientos químicos de RMN de ¹³C se refirieron internamente a la tríada EEE a 30,0 ppm. El valor C6+ fue una medida directa de las ramificaciones C6 + en PEBD, donde las ramificaciones largas no se distinguían de los extremos de las cadenas. El pico de 32,2 ppm, que representa el tercer carbono del extremo de todas las cadenas o ramificaciones de seis o más carbonos, se usó para determinar el valor de C6+.

Resonancia magnética nuclear ¹H RMN)

Preparación de muestras

- 30 Las muestras se prepararon añadiendo aproximadamente 130 mg de muestra a "3,25 g de 50/50 en peso de tetracloroetano-d2/percloroetileno con Cr (AcAc)₃ 0,001 M en un tubo de RMN NORELL 1001-7 de 10 mm. Las muestras se purgaron burbujeando N₂ a través del disolvente, mediante una pipeta insertada en el tubo, durante aproximadamente cinco minutos, para evitar la oxidación. Cada tubo se tapó, se selló con cinta TEFLON, y luego se remojó a temperatura ambiente, durante la noche, para facilitar la disolución de la muestra. Las muestras se mantuvieron en una caja de purga con N₂, durante el almacenamiento, antes y después de la preparación, para minimizar la exposición al O₂. Las muestras se calentaron y se agitaron intensamente a 115°C para asegurar la homogeneidad.

Parámetros de adquisición de datos

- 40 La RMN de ¹H se realizó en un espectrómetro Bruker AVANCE 400 MHz, equipado con un CryoProbe Bruker Dual DUL de alta temperatura, y una temperatura de la muestra de 120°C. Se llevaron a cabo dos experimentos para obtener espectros, un espectro de referencia para cuantificar los protones poliméricos totales y un experimento de doble presaturación, que suprimió los picos intensos del eje central polimérico y permitió espectros de alta sensibilidad para la cuantificación de los grupos terminales. El control se realizó con impulso ZG, 4 exploraciones, SWH 10.000 Hz, AQ 1.64s, D1 14s. El experimento de doble presaturación se realizó con una secuencia de impulsos modificada, TD 32768, 100 exploraciones, DS 4, SWH 10.000 Hz, AQ 1.64s, D1 1s, D13 13s.

Análisis de datos-cálculos de RMN 1H

- Se integró la señal procedente del 1H residual en TCE-d2 (a 6,0 ppm) y se ajustó a un valor de 100 y se utilizó la integral de 3 a -0,5 ppm como la señal de todo el polímero en el experimento de referencia. Para el experimento de presaturación, la señal de TCE se fijó también a 100 y se obtuvieron las integrales correspondientes para insaturación (vinileno de aproximadamente 5,40 a 5,60 ppm, trisustituidas a aproximadamente 5,16 a 5,35 ppm, vinilo a aproximadamente 4,95 a 5,15 ppm y vinilideno a aproximadamente 4,70 a 4,90 ppm).

- En el espectro del experimento de presaturación, se integraron las regiones para cis- y trans-vinileno, trisustituido, vinilo y vinilideno. La integral de todo el polímero del experimento de referencia se dividió por dos para obtener un valor que representa X miles de carbonos (es decir, si la integral polimérica = 28.000, esto representa 14.000 carbonos y X = 14).

Las integrales del grupo insaturado, divididas por el número correspondiente de protones que contribuyen a esa integral, representan los moles de cada tipo de insaturación por cada X mil carbonos. Dividiendo los moles de cada tipo de insaturación por X, entonces se obtienen moles de grupos insaturados por 1.000 moles de carbonos.

Parte experimental

5 A. Primeros polímeros a base de etileno

En la invención (IE1)

La polimerización se llevó a cabo en un reactor tubular con tres zonas de reacción. En cada zona de reacción se utilizó agua presurizada para enfriar y/o calentar el medio de reacción, haciendo circular este agua a través de la camisa del reactor. La presión de entrada era de 2.100 bares y la caída de presión sobre todo el sistema de reactor tubular era de aproximadamente 300 bares. Cada zona de reacción tenía una entrada y una salida. Cada corriente de entrada consistía en la corriente de salida de la zona de reacción anterior y/o una corriente de alimentación añadida rica en etileno. El etileno se suministró según una especificación, lo que permitió una cantidad mínima (máximo de 5 moles ppm) de acetileno en el etileno. Por lo tanto, la cantidad potencial máxima de acetileno incorporado en el polímero es menor o igual a 16 moles ppm, referida a los moles totales de unidades monoméricas en el polímero a base de etileno (véase el nivel de conversión en la Tabla 3). El etileno no convertido y otros componentes gaseosos en la salida del reactor se reciclaron a través de un reciclado de alta presión y baja presión, y se comprimieron y distribuyeron mediante un compresor primario y un compresor hiper (secundario), según el diagrama de flujo mostrado en la figura 1. Los peróxidos orgánicos se alimentaron en cada zona de reacción (véase la Tabla 1). Se utilizó acetona como agente de transferencia de cadena y estaba presente en cada entrada a la zona de reacción que se origina a partir de las corrientes de reciclado de baja presión y alta presión (nº 13 y nº 15), así como de la corriente nº 7 y/o la corriente nº 6 de preparación de ATC recién inyectada. El polímero se preparó a un en estado fundido de 3,3 g/10 min.

Después de alcanzar el primer pico de temperatura (temperatura máxima) en la zona de reacción 1, el medio de reacción se enfrió con ayuda del agua a presión. A la salida de la zona de reacción 1, el medio de reacción se enfrió más inyectando una corriente de alimentación fresca, fría, rica en etileno (nº 20), y la reacción se reinició alimentando un peróxido orgánico. Este proceso se repitió al final de la segunda zona de reacción, para permitir una polimerización adicional en la tercera zona de reacción. El polímero se extruyó y se granuló (aproximadamente 30 gránulos por gramo), usando un extrusor de "un solo husillo" a una temperatura de fusión alrededor de 230-250°C. La relación en peso de las corrientes de alimentación ricas en etileno (9:20:21) a las tres zonas de reacción fue 1,00:0,75:0,25. Los valores de R2 y R3 fueron de 2,22 cada uno. Los valores de R se calculan según la Aplicación Provisional de EE.UU. nº 61/548996 (Solicitud de Patente Internacional PCT/US12/059469, presentada el 10 de octubre de 2012). R_n ($n =$ número de la zona de reacción, $n > 1$) es la proporción de "fracción en masa de etileno nuevo alimentado a la primera zona de reacción (RZ1)" a "fracción en masa de etileno nuevo alimentado a la n -ésima zona de reacción (RZn)" o $R_n = RZ1/RZn$. La velocidad interna del proceso fue de aproximadamente 12,5, 9 y 11 m/s respectivamente para las 1ª, 2ª y 3ª zonas de reacción.

En este ejemplo de la invención, la relación en peso de las corrientes nº 7 y nº 6 de preparación de ATC (acetona) fue de 1,1. Más información se puede encontrar en las tablas 2 y 3.

De la invención 2 (IE2)

La polimerización se llevó a cabo en un reactor tubular con tres zonas de reacción, como se ha expuesto anteriormente. Las temperaturas máximas se ajustaron ligeramente y el en estado fundido se redujo a 2,0. En este ejemplo de la invención, la relación en peso de las corrientes nº 7 y nº 6 de preparación de ATC (acetona) fue de 1,1. Más información se puede encontrar en las tablas 2 y 3.

De la invención 3 (IE3)

La polimerización se llevó a cabo en un reactor tubular con tres zonas de reacción, como se ha expuesto anteriormente, con la excepción de que ambas corrientes de descarga (2 y 3) del compresor primario se enviaron a la corriente de alimentación frontal del reactor 4. La relación en peso de las corrientes de alimentación ricas en etileno (9:20:21) a las tres zonas de reacción fue 1,00:0,75:0,25. El polímero se hizo a un en estado fundido de 1,5 g/10 min.

Los valores R2 y R3 se acercaron cada uno al infinito (∞). En este ejemplo de la invención, la relación en peso de las corrientes de formación de ATC nº 7 y nº 6 fue de 0,09. Información adicional se puede encontrar en las tablas 2 y 3. La ATC fue propionaldehído (PA).

De la invención 4 (IE4)

La polimerización se llevó a cabo en un reactor tubular con tres zonas de reacción, como se ha expuesto anteriormente, con la excepción de que ambas corrientes de descarga (2 y 3) del compresor primario fueron enviadas a la corriente de alimentación frontal del reactor 4. La relación en peso de las corrientes de alimentación

ricas en etileno (9:20:21) a las tres zonas de reacción fue 1,00:0,75:0,25. El polímero se preparó con un en estado fundido de 0,58 g/10 min.

Los valores R2 y R3 se acercaron cada uno a infinito (∞). En este ejemplo de la invención, la relación en peso de las corrientes de formación de ATC nº 7 y nº 6 era 2. Información adicional se puede encontrar en las tablas 2 y 3. El

5 ATC fue propionaldehído (PA).

De la invención 5 (IE5)

La polimerización se llevó a cabo en un reactor tubular con tres zonas de reacción, como se ha expuesto anteriormente, con la excepción de que ambas corrientes de descarga (2 y 3) del compresor primario se enviaron a la corriente de alimentación frontal del reactor 4. La relación en peso de las corrientes de alimentación ricas en etileno (9:20:21) a las tres zonas de reacción fue 1,00:0,75:0,25. El polímero se preparó a un en estado fundido de

10 0,37 g/10 min.

Los valores R2 y R3 se acercaron cada uno al infinito (∞). En este ejemplo de la invención, la relación en peso de las corrientes de formación de ATC nº 7 y nº 6 fue de 1,35. Información adicional se puede encontrar en las tablas 2 y 3. El ATC fue propionaldehído (PA).

15 En resumen, para conseguir resinas tubulares con alta resistencia en estado fundido, adecuadas como componente de mezcla en composiciones de recubrimiento por extrusión, normalmente junto con un componente de resistencia en estado fundido bajo o inferior, las condiciones de polimerización necesitan seleccionarse y equilibrarse cuidadosamente. Los parámetros importantes del proceso incluyen temperaturas máximas de polimerización, la presión del reactor a la entrada, el nivel de conversión y el tipo, nivel y distribución del agente de transferencia de

20 cadena.

Tabla 1: Iniciadores

Iniciador	Abreviatura
hexanoato de terc-butil peroxi-2-etil	TBPO
Peróxido de di-terc-butilo	DTBP
3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-peroxonano	TETMP

Tabla 2: Condiciones de presión y temperatura (Ejemplos de la invención)

Ejs. de PEBD	Tipo	Presión a la entrada / bar	Temp. al comienzo/ °C	Temperatura de reiniciación 2ª zona/°C	Temperatura de reiniciación 3ª zona/°C	Temp. 1er pico °C	Temp. 2º pico °C	Temp. 3er pico °C
IE1	Inv.	2.100	140	159	246	330	330	312
IE2	Inv.	2.100	140	159	241	331	326	311
IE3	Inv.	2.100	140	163	248	336	330	309
IE4	Inv.	2.100	140	169	243	330	325	299
IE5	Inv.	2.100	140	173	243	327	323	299

Tabla 3: Información adicional (Ejemplos de la invención)

Ejs. de PEBD	Peróxidos	ATC	I2 dg/min ⁻¹	Valor de R2 y R3*	Conversión de etileno %
IE1	TBPO/DTBP/TETMP	Acetona	3,3	2,16	33,6
IE2	TBPO/DTBP/TETMP	Acetona	2,0	2,16	33,4
IE3	TBPO/DTBP/TETMP	PA	1,5	∞	32,3
IE4	TBPO/DTBP/TETMP	PA	0,58	∞	29,3
IE5	TBPO/DTBP/TETMP	PA	0,37	∞	27,6

* Cuando R2 y R3 son 2,16, se usó el diagrama de flujo en la figura 1. En los ejemplos 3, 4 y 5, de la invención tanto la A como la B principales (corrientes 2 y 3) se enviaron a la corriente 4.

Las propiedades de los polímeros se muestran en las tablas 4 y 5 a continuación.

Tabla 4: Propiedades de polímero

PEBD	Tipo*	I2 (dg/min)	Densidad (g/cc)	Pm (abs) (kg/mol) ^t	Pm (abs)/Mn (abs) ^t	Resistencia en estado fundido (cN)	G' (Pa) a 170°C ^u	Fracción con PM por encima de 1x10 ⁶ g/mol ^t	Pm (abs)/Pm (GPC) ^t	g ^t
PEBD 6621 **	CE, AC	0,38	0,9182	872	46,1	30,0	cnbm	0,202	3,54	0,39
LD310E**	CE, tub	0,7	0,9231	144	8,3	14,0	cnbm	0,018	1,51	0,57
LD410E**	CE, tub	2,0	0,9242	121	6,7	6,3	89 ^s	0,009	1,50	0,57
LD450E**	CE, tub	2,0	0,9231	130	7,8	7,7	113 ^s	0,014	1,52	0,59
IE1	IE, tub	3,3	0,9191	188	14,4	9,4	142	0,036	1,88	0,52
IE2	IE, tub	2,0	0,9193	196	14,3	12,5	153	0,037	1,80	0,53
IE3	IE, tub	1,5	0,9172	243	17,9	19,2	179	0,057	1,82	0,58
IE4	IE, tub	0,58	0,9180	287	16,6	26,8	cnbm	0,066	1,92	0,57
IE5	IE, tub	0,37	0,9180	297	17,5	29,9	cnbm	0,072	2,01	0,59

* CE: Ejemplo comparativo; IE: Ejemplo de la invención; AC: en autoclave; tub: Tubular. ** Polímeros comerciales disponibles en The Dow Chemical Company.

s) "Datos a 170°C" se interpolan a partir de datos a 150°C y 190°C. t) Todas las mediciones de DPM y g' en este cuadro se obtienen a partir del Método A de GPC.

U) Para determinar G' se usó el programa informático A.

Tabla 5: Propiedades de polímeros

PEBD	I2 (dg/min)	Pm (abs) (kg/mol) ^t	Resistencia en estado fundido (cN)	Fracción con M por encima de 1,10 ⁶ g/mol ^t	A x [(I2) ^B] (kg/mol) ^a	C x [(I2) ^D] (CN) ^b	E x [(I2) ^F] (Fracción en peso) ^c
PG7004	4,1	321	9,1	0,080	284	6,2	0,064
770G	2,3	433	14,8	0,106	358	8,5	0,080
662i	0,38	872	30,0	0,202	736	23,0	0,159
LD310E	0,7	144	14,0	0,018	577	16,4	0,126
LD410E	2,0	121	6,3	0,009	379	9,2	0,085
LD450E	2,0	130	7,7	0,014	379	9,2	0,085
IE1	3,3	188	9,4	0,036	310	7,0	0,070
IE2	2	196	12,5	0,037	379	9,2	0,085
IE3	1,5	243	19,2	0,057	425	10,8	0,094
IE4	0,58	287	26,8	0,066	622	18,2	0,135
IE5	0,37	297	29,9	0,072	744	23,3	0,161

a) $Pm (abs) < A \times [(I2)^B]$, donde $A = 5,00 \times 10^2 (kg/mol)/(dg/min)^B$, y $B = -0,40 [Pm (abs), \text{Método A de GPC}]$. b) $RF \geq C \times [(I2)^D]$, donde $C = 13,5 cN/(dg/min)^D$, y $D = -0,55 [Resistencia \text{ en estado fundido} = RF, 190^\circ C]$. c) $w < E \times [(I2)^F]$, donde $E = 0,110 (dg/min)^F$, y $F = -0,38$. t): Todas las métricas de DPM de esta tabla se obtienen a partir del método A de GPC.

La Tabla 6 contiene las ramificaciones por 1000C medidas por ¹³C RMN. Estos polímeros de PEBD contienen ramificaciones de amilo o C5 que no están contenidas en polietilenos sustancialmente lineales, tales como plastómeros de poliolefina AFFINITY, o PEMBD catalizado por Ziegler-Natta, tales como resinas de polietileno DOWLEX, ambas producidas por The Dow Chemical Company. Cada PEBD de la invención, que se muestra en la Tabla 6, contiene más de o igual a 2,0 grupos amilo (ramificaciones) por 1000 átomos de carbono. La Tabla 7 contiene los resultados de insaturación por ¹H RMN.

Tabla 6: Resultados de ramificación en ramificaciones por 1.000C por ¹³C RMN de ejemplos de la invención y ejemplos comparativos.

	C1	ramificaciones de 1, 3-dietilo	C2 en carbono cuat.	C4	C5	C6+
IE1	ND	4,62	1,83	7,37	2,09	3,93
IE2	ND	5,11	1,49	6,65	2,04	3,92
IE3	ND	5,54	2,13	7,93	2,66	4,65
IE4	ND	4,93	1,68	7,32	2,17	3,40
IE5	ND	4,76	1,73	7,37	2,25	3,40
AFFINITY PL 1880	ND	ND	ND	ND	ND	19,5*
DOWLEX 2045G	ND	ND	ND	ND	ND	11,4*

ND = no detectado.

* Los valores en la columna C6 + para las muestras DOWLEX y AFFINITY representan ramificaciones de C6 en octeno solamente, y no incluyen los extremos de las cadenas.

Tabla 7: Resultados de insaturación por ¹H RMN

	Vinilo/1000C	Cis y trans/1.000C	trisub/1000C	Vinilideno/1.000 C	Insaturación total/1.000C
IE1	0,067	0,064	0,129	0,282	0,542
IE2	0,059	0,060	0,115	0,259	0,493
IE3	0,068	0,057	0,136	0,295	0,554
IE4	0,058	0,051	0,118	0,261	0,490
IE5	0,054	0,051	0,107	0,254	0,470
AFFINITY PL 1880	0,040	0,064	0,123	0,043	0,270
DOWLEX 2045G	0,283	0,049	0,042	0,055	0,430

5 B. Composiciones de mezclas

La Tabla 8 enumera algunos ejemplos de segundos polímeros a base de etileno para uso en las composiciones de la invención.

Tabla 8: Segundos Polímeros

Material	Descripción	I2 (dg/min)	Densidad (g/cc)
EO1*	Copolímero etileno-octeno	21,5	0,911
EO2*	Copolímero etileno-octeno	15,0	0,912
PEBD 751A	PEBD	6,4	0,926
AMPLIFIQUE EA 103	Copolímero EEA (etileno-etilacrilato)	19,5	0,927
ASPUN 6835A	Copolímero de etileno-octeno de mayor densidad	17,0	0,950

- 10 Los componentes de la mezcla se combinaron usando una extrusora de doble husillo de "18 mm" (micro-18). El extrusor de doble husillo era una máquina Leistritz controlada por el programa informático HAAKE. El extrusor tenía cinco zonas calentadas, una zona de alimentación y un troquel de hilo de "3 mm". La zona de alimentación se enfrió circulando agua del río, mientras que las zonas restantes 1-5 y el troquel se calentaron eléctricamente y se enfriaron con aire hasta 120, 135, 150, 190, 190 y 190°C, respectivamente. Los componentes poliméricos granulados se combinaron en una bolsa de plástico, y se mezclaron volteando a mano. Después de precalentar del extrusor, se calibraron los transductores de presión de la célula de carga y del troquel. La unidad de accionamiento para el extrusor se hizo funcionar a 200 rpm, lo que se produjo mediante la transferencia de engranajes a una velocidad del husillo de 250 rpm. La mezcla seca se alimentó entonces (2,7-3,6 kilos/hora) al extrusor a través de un alimentador K-Tron de doble tornillo (modelo nº K2VT20) utilizando tornillos para gránulos. La tolva del alimentador se relleno con nitrógeno, y el cono de alimentación al extrusor se cubrió con papel de aluminio, para minimizar la entrada de aire, para minimizar la posible degradación por oxígeno del polímero. El hilo resultante se enfrió bruscamente con agua, se secó con una cuchilla de aire y se convirtió en gránulos con una picadora Conair.

- Se preparó un primer conjunto de composiciones de mezcla utilizando EO1 con PEBD 770G o IE3 en diversas proporciones de mezcla. La Tabla 9 muestra las propiedades reológicas y de peso molecular de estas mezclas. Se usó PEBD 770G, en la práctica, como un componente de mezcla en el recubrimiento por extrusión con segundos componentes, tales como EO1. Se descubrió que la mezcla que contenía IE3, en una proporción en peso de 70/30,

tenía una resistencia en estado fundido similar, en comparación con el ejemplo comparativo que contenía PEBD 770G (proporción en peso 70/30), pero también tiene un valor G' mayor. Además, la resistencia en estado fundido (RF) y, en consecuencia, el valor G' (módulo de almacenamiento), para la mezcla de la invención pueden optimizarse más variando la relación de mezcla.

5 TABLA 9: Propiedades de las composiciones de mezclas (porcentajes en % en peso)

Composición de la mezcla	I2 (dg/min)	Densidad (g/cc)	Resistencia en estado fundido (cN)	G' (Pa) (170°C) ^u	Pm (conv) (kg/mol) ^t	Pm (conv.)/Mn (conv) ^t	Mz (conv)/Pm (conv) ^t
70% EO1 + 30% 770G	12,1	0,911	4,2	96	85,7	5,03	4,75
80% EO1 + 20% IE3	15,1	0,910	2,7	84	64,8	3,85	3,14
70% EO1 + 30% IE3	11,4	0,911	4,2	111	73,7	4,32	3,43
60% EO1 + 40% IE3	8,9	0,912	6,4	134	82,4	4,80	3,43

t) Todas las métricas de DPM en esta tabla se obtuvieron a partir del Método B de GPC. u) Se usó el programa informático B para determinar G'.

Se preparó un segundo conjunto de mezclas usando PEBD 751A, con PEBD 770G o IE3 en diversas proporciones de mezcla. La Tabla 10 muestra las propiedades reológicas y de peso molecular de las mezclas. Se descubrió que la mezcla que contenía IE3, en una proporción en peso de 80/20, tenía una resistencia en estado fundido superior a la del ejemplo comparativo que contenía PEBD 770G (80/20). Estas mezclas tienen una densidad de aproximadamente 0,923 g/cc, y, en vista de su I2 y su resistencia en estado fundido (RF), son adecuadas para aplicaciones de recubrimiento. Sin embargo, las mezclas de la invención alcanzan la resistencia en estado fundido deseada a una proporción de mezcla inferior (menos que la IE3 de la invención). Además, la resistencia en estado fundido para la mezcla de la invención puede optimizarse más variando la relación de mezcla.

10 TABLA 10: Propiedades de las composiciones de mezclas (porcentajes en % en peso)

Composición de la mezcla	I2 (dg/min)	Densidad (g/cc)	Resistencia en estado fundido (cN)	Pm (conv) (kg/mol) ^t	Pm (conv.)/Mn (conv)	Mz (conv)/Pm (conv)
80% PEBD 751A + 20% 770G	5,2	0,923	6,6	115	6,92	3,90
80% PEBD 751A + 20% IE3	5,2	0,923	7,0	105	6,32	3,33
70% PEBD 751A + 30% IE3	4,0	0,922	8,2	110	6,67	3,25
60% PEBD 751A + 40% IE3	3,7	0,922	9,0	112	7,16	3,33

t) Todas las métricas de DPM en esta tabla se obtuvieron por el método B de GPC.

Se preparó un tercer conjunto de mezclas utilizando EO2 con LD410E, LD450E o IE3, en diversas proporciones de mezcla. La Tabla 11 muestra las propiedades reológicas y de peso molecular de las mezclas. Se descubrió que las mezclas que contenían IE3 muestran valores significativamente más altos de resistencia en estado fundido (RF) y de G' que las mezclas que contienen LD410E o LD450E, con en estado fundido similar (I2). LD450E es una resina especialmente diseñada para aplicaciones de espuma, donde se requiere alta resistencia en estado fundido. En este caso, las mezclas que contenían IE3 tenían valores significativamente más altos de resistencia al fundido (RF) y G' que las composiciones de mezcla que no contenían IE3. Además, la composición de mezcla que contenía solamente el 20% en peso de IE3 consiguió un mayor resistencia en estado fundido (RF) y mayores valores de G', en comparación con las respectivas composiciones de mezcla que contienen 40% en peso de LD410E y LD450E, a pesar del en estado fundido mayor de la composición de mezcla que contiene IE3. Estos resultados inesperados proporcionan nuevas composiciones de recubrimiento que requieren menos PEBD y que tienen valores mejorados de resistencia en estado fundido (RF) y G', y que también conducen a un mejor mantenimiento de buenas propiedades mecánicas y propiedades de sellado asociadas con el segundo componente polimérico.

Tabla 11: Propiedades de las composiciones de mezclas (porcentajes en % en peso)

Composición de la mezcla	I2 (dg/min)	Densidad (g/cc)	Resistencia en estado fundido (cN)	G' a 170°C (Pa) ^u	Pm (conv) (kg/mol) ^t	Pm (conv.)/Mn (conv) ^t	Mz (conv)/Pm (conv) ^t
80% EO2 + 20% LD410E	11,0	0,913	0,4	48	56,9	2,98	2,07
70% EO2 + 30% LD410E	9,2	0,915	0,5	59	58,7	2,93	2,15
60% EO2 + 40% LD410E	7,2	0,916	2,0	71	61,4	3,06	2,18
80% EO2 + 20% LD450E	10,8	0,914	0,5	53	60,2	3,15	2,52
70% EO2 + 30% LD450E	9,1	0,915	2,0	67	59,3	3,02	2,11
60% EO2 + 40% LD450E	7,0	0,916	2,8	76	67,8	3,51	2,79
80% EO2 + 20% IE3	10,4	0,913	3,7	84	68,0	3,51	3,02
70% EO2 + 30% IE3	7,5	0,913	6,4	112	76,9	4,08	3,15
60% EO2 + 40% IE3	5,9	0,914	9,0	135	89,0	5,27	3,33

t) Todas las métricas DPM de esta tabla se obtienen a partir del método B de GPC. u) Para determinar G' se usó el programa informático B .

Se preparó un cuarto conjunto de mezclas usando IE3 en varias relaciones de mezcla con AMPLIFY EA 103. La
 5 Tabla 12 muestra las propiedades reológicas y de peso molecular de estas mezclas. Se descubrió que las mezclas con IE3 mostraban valores de resistencia en estado fundido (RF) adecuados para recubrimiento por extrusión. Mediante el uso de AMPLIFY EA 103, como componente de mezcla secundaria, se ha incorporado la funcionalidad polar del acrilato de etilo en la composición de la mezcla.

TABLA 12: Propiedades de las composiciones de mezclas (porcentajes en % en peso)

Composición de la mezcla	I2 (dg/min)	Densidad (g/cc)	Resistencia en estado fundido (cN)	Pm (conv) (kg/mol) ^t	Pm (conv.)/Mn (conv) ^t	Mz (conv)/Pm (conv) ^t
80% AMPLIFY EA 103 + 20% IE3	10,8	0,927	2,9	82,3	5,37	3,45
70% AMPLIFY EA 103 + 30% IE3	9,0	0,925	3,8	85,9	5,31	3,28
60% AMPLIFY EA 103 + 40% IE3	6,9	0,925	6,4	93,7	6,10	3,24

10 t) Todas las métricas de DPM de esta tabla se obtienen a partir del Método B de GPC.

Se preparó un quinto conjunto de mezclas usando IE3 en diversas proporciones de mezcla con ASPUN 6835A. La tabla 13 muestra las propiedades reológicas y de peso molecular de estas mezclas. Se descubrió que las mezclas

con IE3 presentan valores de resistencia en estado fundido (RF) y G' adecuados para recubrimiento por extrusión, a una densidad aumentada de la composición de mezcla.

Tabla 13: Propiedades de las composiciones de mezclas (porcentajes en % en peso)

Composición de la mezcla	I2 (dg/min)	Densidad (g/cc)	Resistencia en estado fundido (cN)	G' a 170°C (Pa)	Pm ^t (conv) (kg/mol) ^t	Pm (conv)/Mn (conv) ^t	Mz (conv)/Pm (conv) ^t
80% ASPUN 6835A + 20% IE3	10,6	0,944	3,35	85	71,4	4,16	3,18
70% ASPUN 6835A + 30% IE3	8,1	0,940	5,9	115	80,8	4,87	3,6
60% ASPUN 6835A + 40% IE3	6,3	0,937	8,4	135	88,5	5,37	3,34

t) Todas las métricas de DPM en esta tabla se obtienen por el Método B de GPC. u) Para determinar G' se usó el programa informático B.

5

Se preparó un sexto conjunto de composiciones de mezcla utilizando EO3 con PEBD 662i o IE4 o IE5 en una proporción de mezcla de 85% de EO3 y 15% de PEBD. La Tabla 14 muestra las propiedades reológicas y de peso molecular de estas mezclas. El PEBD 662i se usó, en la práctica, como componente de mezcla en el recubrimiento por extrusión con segundos componentes, tales como EO3. Se descubrió que la mezcla que contenía IE4 o IE5 tenía una resistencia en estado fundido similar o superior en comparación con el ejemplo comparativo que contenía PEBD 662i.

10

TABLA 14 Propiedades de las composiciones de mezclas (cada porcentaje en % en peso)

Composición de la mezcla	I2 (dg/min)	Densidad (g/cc)	Resistencia en estado fundido (cN)	Pm (conv) (kg/mol) ^t	Pm (conv.)/Mn (conv) ^t	Mz (conv)/Pm (conv) ^t
85% EO3 + 15% 662i	9,6	0,913	3,4	76,6	3,92	5,03
85% EO3 + 15% IE4	9,5	0,913	3,7	67,4	3,68	3,74
85% EO3 + 15% IE5	9,3	0,913	4,1	63,5	3,45	3,54

t) Todas las métricas de DPM en este cuadro se obtuvieron por el Método B de GPC.

C. Recubrimientos por Extrusión

15 Se realizaron recubrimientos por extrusión de monocapa a las siguientes opciones de temperatura: Barril extrusor - 200/250/280/290/290/290°C; Brida/Adaptador/Tubería - 290°C (6 zonas); y troquel - 290°C x 10 zonas.

Las composiciones de mezcla se extruyeron sobre un husillo de diámetro de 8,9 cm "3,5 pulgadas", con una relación de longitud a diámetro (L/D) de 32, sobre 70 g/m² de papel Kraft, en una cantidad (peso de recubrimiento) de 25 g/m². La presión de fusión y la temperatura de fusión se registraron con termopares colocados en el adaptador. La masa fundida se suministró mediante un troquel de reducción de perlas de borde de labio flexible Davis Standard/Er-We-Pa, serie 510A, fijado nominalmente a un hueco del troquel de 0,6 mm. El esquema de la fusión y la aplicación de la masa fundida verticalmente sobre el sustrato en movimiento se llevó a cabo con una cámara de aire de 250 mm y un desplazamiento de la línea de contacto de 15 mm hacia el rodillo a presión. La masa fundida se aplicó sobre el sustrato en movimiento en la línea de contacto del laminador, que es el punto de contacto del rodillo de presión, con una capa superficial de caucho que pone en contacto el rodillo frío "enfriado con agua" con un acabado de superficie mate y se mantiene a una temperatura de 15°C a 20°C. La cámara de aire se definió como la distancia vertical entre el labio del troquel y la línea de contacto del laminador. El desplazamiento de la línea de contacto se definió como el desplazamiento horizontal de la posición del labio del troquel con respecto a la línea de contacto del laminador. Las mezclas secas se prepararon usando una unidad de mezcla gravimétrica Maguire WSB-240T (a

20

25

temperatura ambiente), permitiendo porcentajes en peso controlados de los componentes de mezcla respectivos, antes de la extrusión.

Se utilizaron varias velocidades lineales fijadas (100 m/min y 300 m/min) para determinar el estrechamiento, a pesos de recubrimiento de 15 g/m² Y 25 g/m². El adelgazamiento se define como la velocidad lineal máxima alcanzable antes de que se produzcan roturas en la banda o defectos en la banda/inconsistencias en los bordes, cuando se acelera la velocidad lineal con una producción de polímero constante. El nivel de producción de polímero constante se ajusta a un peso de recubrimiento de 15 g/m² funcionando a una velocidad lineal de 100 m/min. El estrechamiento es la diferencia entre la anchura final de la banda y la anchura del troquel a una velocidad lineal fija. El estrechamiento inferior del estrechamiento y el estiramiento más alto son ambos muy deseables. El estrechamiento inferior indica una mejor estabilidad dimensional de la banda, lo que, a su vez, proporciona un mejor control del recubrimiento sobre el sustrato. Un mayor adelgazamiento indica una mayor capacidad de velocidad lineal más alta, lo que, a su vez, proporciona mejor productividad. En la Tabla 15 se muestran los resultados de estrechamiento y adelgazamiento para mezclas de EO1 con PEBD 770G o IE3.

Las composiciones de mezclas, a base de 30% en peso de PEBD 770G (autoclave) como componente menor, tenían un estrechamiento bajo y se aplicaron en aplicaciones de recubrimiento por extrusión. Normalmente, es difícil conseguir un bajo estrechamiento con PEBD tubular. Se demostró que IE3 tiene una Resistencia en estado fundido (RF) similar a 770G, con, y sin, EO1. Se ha descubierto que IE3 conduce a un rendimiento de recubrimiento similar o mejorado, como el valor de referencia de mezcla a base de AC (mezcla EO1/770G). Las composiciones de la invención proporcionan buenos recubrimientos de extrusión, incluso a Pm inferior (conv), en comparación con el ejemplo a base de AC (mezcla EO1/770G). Las composiciones de la invención se pueden fabricar en un tren de reactor tubular, con niveles de conversión mejorados y menor consumo de energía, en comparación con los procesos en autoclave. Además, las composiciones de la invención permiten producir películas y recubrimientos por extrusión de alta claridad. Para aplicaciones de película de alta claridad, los niveles de gel deben ser sumamente bajos. Para conseguir bajos niveles de gel, normalmente no se desea un agente de reticulación, y/o no se desea normalmente un comonomero con capacidad de reticulación, en la formación del polímero, especialmente a bajo en estado fundido.

Tabla 15: Propiedades de recubrimiento por extrusión de composiciones de mezclas

Composición de la mezcla	Estrechamiento 290°C; 25 g/m ² ; 100 m/min (mm)	Estrechamiento 290°C; 25 g/m ² ; 300 m/min (mm)	Estrechamiento 290°C; 15 g/m ² ; 100 m/min (mm)	Adelgazamiento 290°C (m/min) *
70% EO1 + 30% 770G	114	137	110	300
80% EO1 + 20% IE3	172	160	175	467
70% EO1 + 30% IE3	137	118	121	432
60% EO1 + 40% IE3	105	106	102	340

* Comenzando con un peso de recubrimiento de 15 g/m²

Las composiciones comparativas que contienen EO2 y LD410E o LD450E, no se pudieron fabricar en buenas bandas de recubrimiento debido a la baja resistencia en estado fundido (RF), lo que daría como resultado un estrechamiento excesivo. La Tabla 16 muestra los resultados del recubrimiento para las mezclas de EO2 con IE3, que presenta buenos datos de estrechamiento y excelentes valores de adelgazamiento.

Tabla 16: Propiedades de recubrimiento por extrusión de composiciones de mezclas

Composición de la mezcla	Estrechamiento 290°C; 25 g/m ² ; 100 m/min (mm)	Estrechamiento 290°C; 25 g/m ² ; 300 m/min (mm)	Estrechamiento 290°C; 15 g/m ² ; 100 m/min (mm)	Adelgazamiento 290°C (m/min) *
80% EO2 + 20% IE3	156	162	153	450
70% EO2 + 30% IE3	109	118	108	335
60% EO2 + 40% IE3	100	103	93	250

* Comenzando con un peso de recubrimiento de 15 g/m² a una velocidad lineal de 100mpm.

Como se observa en la figura 6, las composiciones de mezclas que contienen IE3 tienen un adelgazamiento significativamente mejor (mayor), en comparación con las composiciones de mezclas que contienen el PEBD 770G.

5 El rendimiento de estrechamiento dependerá de la relación en peso de los componentes poliméricos en la mezcla y de cada uno de los componentes del polímero. Las composiciones de mezclas que contienen IE3 tienen valores de estrechamiento comparables en la misma proporción en peso. Además, el valor de estrechamiento puede mejorarse más ajustando la relación en peso de los componentes poliméricos, mientras se mantiene un mejor rendimiento de adelgazamiento.

10 Revestimientos por extrusión monocapa adicionales se realizaron en una línea de laminación/ recubrimiento por extrusión Black-Clawson. Se utilizó un extrusor con 150 caballos de fuerza y husillo de 8,9 cm (3,5 pulgadas) de diámetro a velocidades de husillo de aproximadamente 90 rpm, dando como resultado una producción de polímero de 114 kg/h (250 lb/h). La temperatura en cada zona del extrusor fue de 177, 232, 288 y 316°C (350, 450, 550 y 600°F), respectivamente, dando lugar a una temperatura de fusión objetivo de 320°C. La anchura nominal del troquel de 76 cm (30 pulgadas) se cubrió con una anchura de troquel abierto de 61 cm (24 pulgadas). El ancho del papel Kraft era de 61 cm (24 pulgadas). Se utilizó una cámara de aire de 15 cm, con velocidades lineales de 134 m/min (440 fpm) y 268 m/min (880 fpm), produciendo recubrimientos de 25 micras (1 mil) y 13 micras (0,5 mil) respectivamente. Se determinaron el estrechamiento y el adelgazamiento de la misma manera que con el método de recubrimiento descrito anteriormente. La velocidad máxima utilizada fue de 457 m/min (1500 fpm). Se produjeron mezclas de los diversos componentes pesando los gránulos, y luego se revuelven mezclando las muestras, hasta que se obtuvo una mezcla homogénea (aproximadamente 30 minutos para cada muestra). En la Tabla 17 se muestran los resultados de estrechamiento y adelgazamiento para las mezclas de EO3 con PEBD 662i o IE4 o IE5.

Las composiciones de mezcla a base de 15% en peso de PEBD 662i (autoclave) como componente menor tenían bajo estrechamiento. Normalmente, es difícil conseguir un bajo estrechamiento con PEBD tubular. Se demostró que 25 IE4 e IE5 tienen resistencia en estado fundido similar (RF) a la de 662i, con, y sin EO3. Se ha descubierto que la mezcla de copolímero de etileno-octeno de baja densidad, de en estado fundido elevado, con un bajo nivel de PEBD tubular (p. ej., IE5) conduce a un rendimiento de recubrimiento satisfactorio, comparable a la mezcla de referencia a base de AC (mezcla EO3/662i). Un experto en la técnica puede optimizar además el equilibrio de estrechamiento/adelgazamiento ajustando la proporción de mezcla. En particular, se puede conseguir una mejora 30 del estrechamiento mediante aumentos de incrementos en la cantidad de un componente de PEBD adecuado.

Tabla 17: Propiedades de recubrimiento por extrusión de composiciones de mezclas

Composición de la mezcla	Estrechamiento 320°C; 25 micras; 134 m/min (cm)	Estrechamiento en 320°C; 13 micras; 268 m/min (cm)	Adelgazamiento 320°C (m/min) *
85% EO3 + 15% 662i	6,4	5,4	>457
85% EO3 + 15% IE4	8,9	9,8	>457
85% EO3 + 15% IE5	7,3	6,0	>457

* Comenzando con un espesor de recubrimiento de 13 micras a una velocidad lineal de 268 m/min.

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende un primer polímero a base de etileno, formada por un proceso de polimerización de radicales libres a alta presión, y que comprende las siguientes propiedades:
 - a) una relación Pm (abs) frente a I2: $Pm (abs) < A \times [(I2)^B]$, donde $A = 5,00 \times 10^2 (kg/mol)/(dg/min)^B$, y $B = -0,40$; y
 - 5 b) una relación RF frente a I2: $RF \geq C \times [(I2)^D]$, donde $C = 13,5 cN/(dg/min)^D$, y $D = -0,55$.
2. La composición de la reivindicación 1, en donde el primer polímero a base de etileno tiene un en estado fundido (I2) de 0,3 a menos de 4,0 g/10 min.
3. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el primer polímero a base de etileno tiene una resistencia en estado fundido mayor o igual a 9,0 cN (a 190°C).
- 10 4. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el primer polímero a base de etileno tiene una "fracción en peso (w) de peso molecular mayor que 10^6 g/mol, referida al peso total de polímero, determinada por GPC (abs) "que cumple la siguiente relación: $w < E \times [(I2)^F]$, donde $E = 0,110 (dg/min)^F$, y $F = -0,38$.
5. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el primer polímero a base de etileno se polimeriza en al menos un reactor tubular.
- 15 6. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición comprende además un segundo polímero a base de etileno.
7. La composición de la reivindicación 6, en la que la composición tiene un en estado fundido (I2) de 2 a 50 g/10 min.
8. La composición de la reivindicación 6 o 7, en donde la composición tiene una densidad de 0,900 a 0,955 g/cc.
9. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 6-8, en donde la composición tiene un valor RF mayor o igual a 2,5 cN (a 190°C).
- 20 10. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 6-9, en donde la composición comprende más del 0% en peso pero menos del 40% en peso del primer polímero a base de etileno, referido a la suma del peso del primer y segundo polímeros y en donde la composición tiene un valor G' mayor o igual a 80 Pa (a 170°C).
11. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 6-10, en donde el segundo polímero a base de etileno comprende al menos un comonomero seleccionado entre una alfa-olefina C3-C20, un acrilato, un acetato, un ácido carboxílico, monóxido de carbono o un ionómero.
- 25 12. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 6-11, en donde el segundo polímero a base de etileno se selecciona entre un copolímero de etileno/alfa-olefina, un polietileno de baja densidad (PEBD), un polietileno de alta densidad (PEAD) o una combinación de los mismos.
- 30 13. Un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de la composición de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
14. El artículo de la reivindicación 13, en donde el artículo es un recubrimiento, una película, una espuma, un laminado, unas fibras o una cinta.
15. Un método para formar la composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1-12, comprendiendo dicho método polimerizar etileno en una configuración de reactor que comprende al menos un reactor tubular.
- 35

FIGURA 2

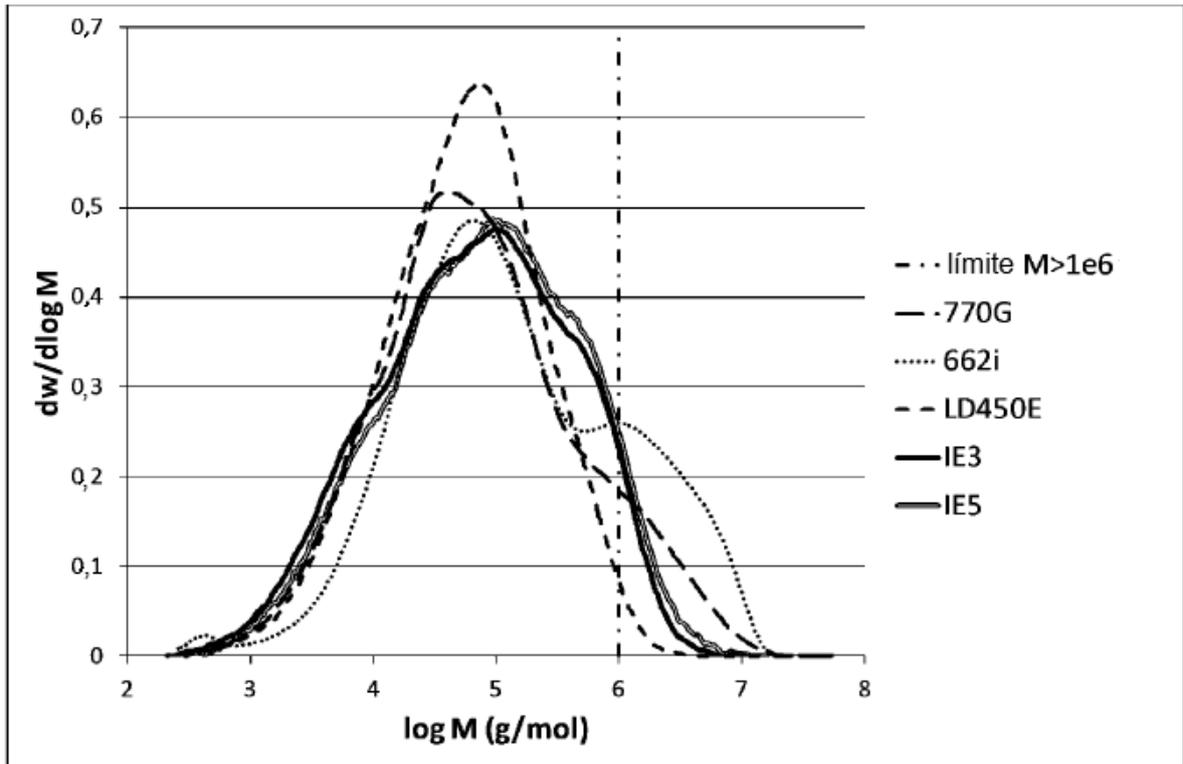


FIGURA 3

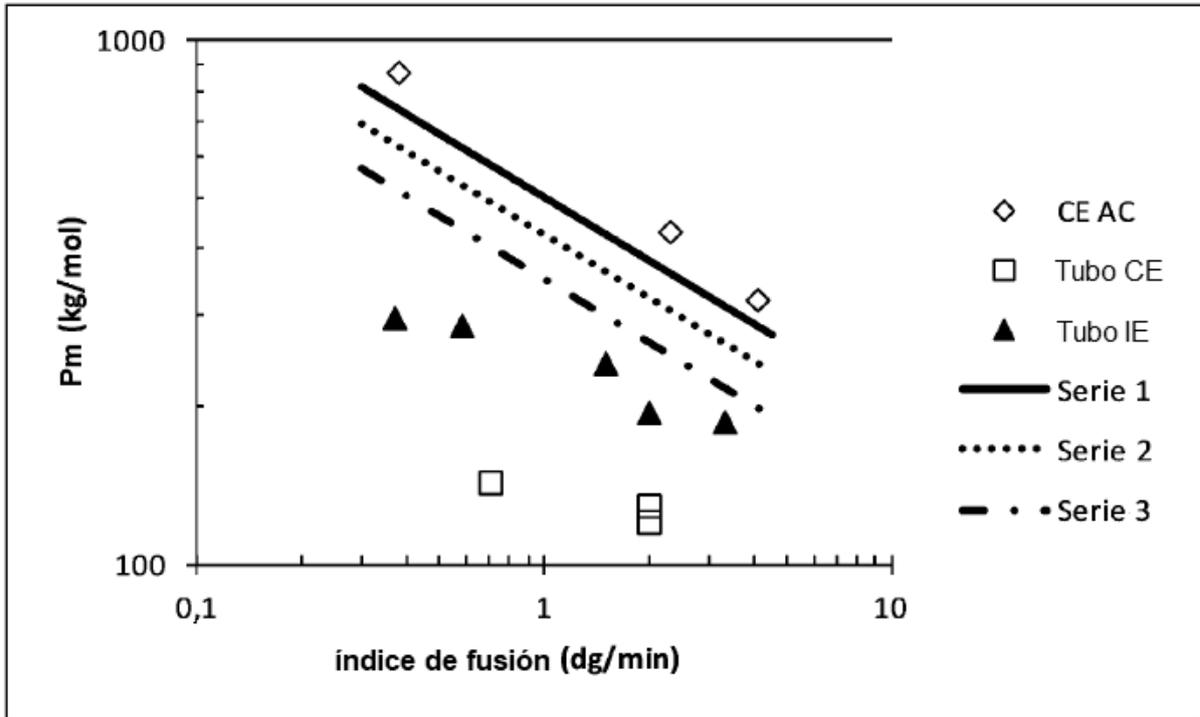


FIGURA 4

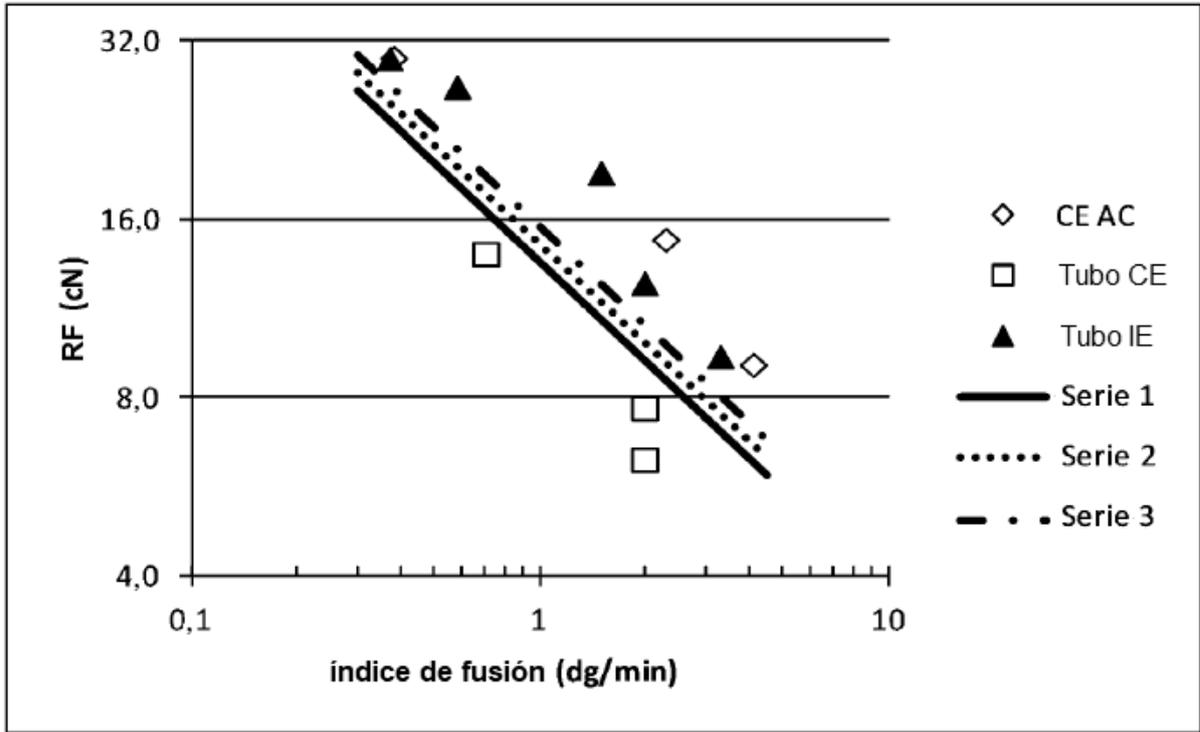


FIGURA 5

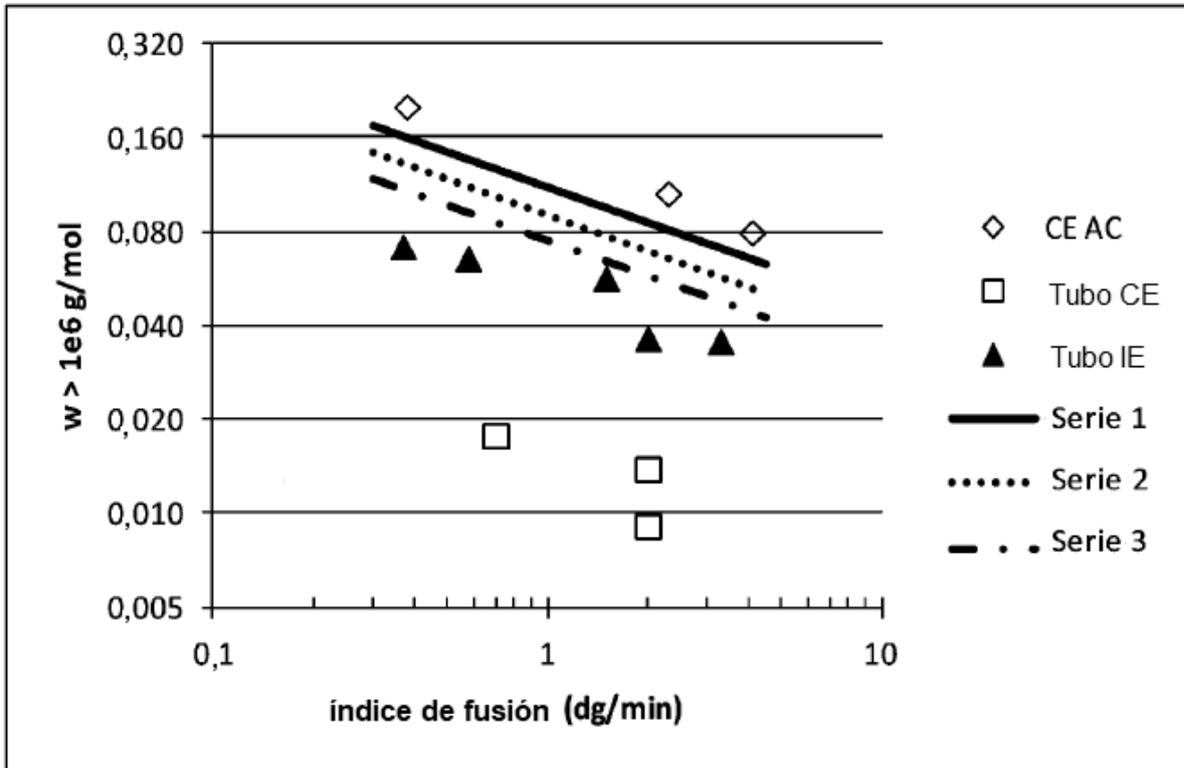


FIGURA 6

