(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 702 346**

(51) Int. Cl.:

C08F 10/02 (2006.01)
C08F 2/00 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)
C08L 23/04 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.03.2013** **PCT/US2013/029652**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **03.04.2014** **WO14051675**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.03.2013** **E 13710271 (1)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.10.2018** **EP 2900703**

(54) Título: **Polímeros basados en etileno y procedimientos para producir los mismos**

(30) Prioridad:

28.09.2012 US 201261706936 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.02.2019

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

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

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 702 346 T3

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

DESCRIPCIÓN

Polímeros basados en etileno y procedimientos para producir los mismos

Las líneas de producción de película soplada normalmente están limitadas en su producción por la estabilidad de la burbuja. La mezcla de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) con 0,5 a 90 % en peso de polietileno de baja densidad (LDPE) aumenta la estabilidad de la burbuja, en parte, debido a la mayor resistencia en estado fundido del LDPE. El aumento de la resistencia en estado fundido, en parte, contempla un aumento en la producción de películas. Sin embargo, una resistencia en estado fundido demasiado alta puede dar lugar a geles y películas de baja calidad, así como a capacidades de estiramiento potencialmente limitadas para poder obtener espesores de películas más reducidos ((de 12,7 a 25,4 µm) (películas de 0,5 a 1 mil). Las resinas de alta resistencia en estado fundido también tienen típicamente propiedades de tenacidad reducidas. Por lo tanto, existe la necesidad de nuevos polímeros a base de etileno, tal como los LDPE, que tengan un equilibrio optimizado de resistencia en estado fundido y propiedades mecánicas de película mejoradas para aplicaciones de película soplada.

Los polímeros de LDPE se describen en las siguientes referencias: WO 2010/042390, WO 2010/144784, WO 2011/019563, WO 2012/082393, WO 2006/049783, WO 2009/114661, US 2008/0125553, US 7741415, y EP 2239283B1. Sin embargo, dichos polímeros no proporcionan un equilibrio optimizado de alta resistencia en estado fundido y propiedades mecánicas mejoradas de la película, para aplicaciones de película soplada. Por lo tanto, como se mencionó anteriormente, sigue existiendo la necesidad de nuevos polímeros a base de etileno, tal como los LDPE, que tengan un equilibrio optimizado de resistencia en estado fundido, propiedades ópticas, procesabilidad y rendimiento, y tenacidad. Estas y otras necesidades han sido satisfechas por la siguiente invención.

Compendio de la invención

La invención proporciona una composición que comprende un polietileno de baja densidad (LDPE) obtenido mediante la polimerización por radicales libres de etileno, y en la que el LDPE tiene un parámetro "DPP" medido por GPC-viscosímetro menor que 1,3.

La invención también proporciona una composición que comprende un polímero a base de etileno, que es un polietileno de baja densidad (LDPE) con una densidad de 0,910 a 0,940 g/cm^3 obtenida mediante polimerización por radicales libres de etileno,

y en la que el LDPE tiene un parámetro "DPP" medido por GPC-viscosímetro menor que 1,3 según lo determinado por el método descrito en la descripción,

tiene un valor gpcBR de 2,5 a 5,5 según lo determinado por el método descrito en la descripción,

una MWD (conv) de 9 a 12,

un valor Mw cc-GPC de 180.000 a 230.000 g/mol,

un valor de Mw (LS-abs)/Mw (cc-GPC) de 3,05 a 3,40

y un valor de Mz cc-GPC de 700.000 a 830.000 g/mol.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 representa un perfil de GPC-DP (viscosímetro de presión diferencial) del Ejemplo 1.

La Figura 2 representa un perfil de GPC-DP (viscosímetro de presión diferencial) del Ejemplo 2.

La Figura 3 representa un perfil de GPC-DP (viscosímetro de presión diferencial) del Ejemplo comparativo 1.

La Figura 4 representa un diagrama de bloques del sistema de reacción del procedimiento utilizado para producir los

ejemplos de la invención.

Descripción detallada

Se desarrollaron nuevos polímeros a base de etileno, tal como los LDPE, con resistencia en estado fundido optimizada, para aumentar la procesabilidad y el rendimiento; permitir estirabilidad para obtener espesores reducidos; minimizar los geles cuando se mezclen con otros polímeros, y mejorar la tenacidad con respecto a los productos de LDPE actuales.

En una realización, el LDPE tiene un parámetro “DPP” GPC-viscosímetro menor que 1,5, además menor que 1,3, y además menor que 1,2.

En una realización, el LDPE tiene un parámetro “DPP” GPC-viscosímetro menor que 1,3, además menor que 1,25, y además mayor que 1,2.

En una realización, el LDPE tiene un parámetro “DPP” GPC-viscosímetro de 0,3 a 1,3, además de 0,5 a 1,3, y además de 0,8 a 1,2.

En una realización, el LDPE tiene al menos 0,1 grupos amilo por 1.000 átomos de carbono en total.

En una realización, el LDPE tiene una MWD(conv) [Mw(conv)/Mn(conv)] de 8 a 13, además de 8,5 a 12,5, y además de 9 a 12.

En una realización, el LDPE tiene una resistencia en estado fundido mayor que, o igual a, 20 cN, además mayor que, o igual a, 22 cN, y además mayor que, o igual a, 23 cN.

En una realización, el LDPE tiene una resistencia en estado fundido de 20 a 30 cN, además de 22 a 27 cN, y además de 23 a 25 cN.

La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el LDPE tiene una resistencia en estado fundido de al menos 22 cN y menor que 27 cN, con una velocidad mínima a la rotura de 70 mm/s.

La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el LDPE tiene una resistencia en estado fundido de al menos 22 cN y menor que 27 cN, con una velocidad a la rotura menor que, o igual a, 400 mm/s.

En una realización, el LDPE tiene un valor gpcBR de 2,0 a 6,0, además de 2,5 a 5,5, y además de 3,0 a 5,0.

En un segundo aspecto, la invención proporciona una composición que incluye un polímero a base de etileno, que comprende las siguientes características:

a) al menos 0,1 grupos amilo por cada 1.000 átomos de carbono totales;

b) un índice de fusión de 0,5 a 0,9;

c) una MWD(conv) [(Mw(conv)/Mn(conv))] de 9 a 13;

En un tercer aspecto, la invención proporciona una composición que incluye un polímero a base de etileno, que comprende las siguientes características:

a) al menos 0,1 grupos amilo por 1.000 átomos de carbono totales;

b) una MWD(conv) [(Mw(conv)/Mn(conv))] de 9 a 13;

c) un valor gpcBR de 2,0 a 5,0;

d) una resistencia en estado fundido (MS) superior a 20 cN.

Las siguientes realizaciones se aplican tanto al segundo como al tercer aspecto de la invención.

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

El 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 polímero a base de etileno tiene un parámetro "DPP" GPC-Viscosímetro menor que 2,0, además menor que 1,8, y además menor que 1,6.

En una realización, el polímero a base de etileno tiene una resistencia en estado fundido mayor que, o igual a, 22 cN, y además mayor que, o igual a, 23 cN.

En una realización, el polímero a base de etileno tiene una resistencia en estado fundido de 20 a 30 cN, además de 22 a 27 cN, y además de 23 a 25 cN.

En una realización, el polímero a base de etileno tiene un valor gpcBR de 2,5 a 5,0, y además de 3,0 a 5,0.

En una realización, el polímero a base de etileno tiene una MWD (conv) [Mw(conv)/Mn(conv)] de 9 a 13,5, y además de 9,5 a 12.

Las siguientes realizaciones se aplican a los tres aspectos (composiciones) de la invención.

En una realización, el polímero tiene un índice de fusión (I2) de 0,01 a 10 g/10 min, además de 0,05 a 5 g/10 min, y además de 0,1 a 2 g/10 min.

En una realización, el polímero tiene un índice de fusión (I2) de 0,1 a 1,5 g/10 min, además de 0,2 a 1,0 g/10 min, y además de 0,3 a 0,9 g/10 min.

En una realización, el polímero tiene una densidad de 0,910 a 0,940 g/cm^3, además de 0,910 a 0,930 g/cm^3, además de 0,915 a 0,925 g/cm^3, y además de 0,916 a 0,922 g/cm^3.

En una realización, el polímero tiene un valor Mw cc-GPC de 160.000 g/mol a 240.000 g/mol, además de 180.000 a 230.000 g/mol, y además de 200.000 g/mol a 220.000 g/mol.

En una realización, el polímero tiene un valor Mz cc-GPC de 680.000 a 890.000 g/mol, además de 700.000 g/mol a 830.000 g/mol, y además de 730.000 g/mol a 770.000 g/mol.

En una realización, el polímero tiene un valor Mw-abs de 550.000 g/mol a 930.000 g/mol, además de 580.000 g/mol a 830.000 g/mol, y además de 610.000 g/mol a 720.000 g/mol.

En una realización, el polímero tiene un valor Mw(LS-abs)/Mw(cc-GPC) de 3,04 a 3,60 y además de 3,05 a 3,40.

En una realización, el polímero tiene un valor IVw de 1,10 dl/g a 1,25 dl/g, y además de 1,15 dl/g a 1,25 dl/g.

En una realización, el polímero tiene un valor IVcc de 2,4 dl/g a 2,9 dl/g, y además de 2,5 a 2,8 dl/g.

En una realización, el polímero tiene un valor IVcc/IVw de 2,18 a 2,35, y además de 2,20 a 2,30.

En una realización, el polímero tiene mayor que, o igual a, 0,2 grupos amilo (ramificaciones) por cada 1.000 átomos de carbono, además mayor que, o igual a, 0,5 grupos amilo por cada 1.000 átomos de carbono, y además mayor que, o igual a, 1 grupo amilo por cada 1.000 átomos de carbono.

En una realización, el polímero a base de etileno tiene una relación de viscosidad (V0,1/V100), a 190ºC, mayor que, o igual a, 10, además mayor que, o igual a, 20.

En una realización, el polímero a base de etileno tiene una relación de viscosidad (V0,1/V100), a 190ºC, de 10 a 50, además de 20 a 40, y además de 25 a 35.

En una realización, el polímero a base de etileno tiene una tan delta (medida a 0,1 rad/s, 190ºC) menor que, o igual a, 3,0, o menor que, o igual a, 2,5.

En una realización, el polímero a base de etileno tiene una viscosidad de 0,1 rad/s, a 190ºC, de 12.000 Pa•s a 19.000 Pa•s, además de 13.500 Pa•s a 18.900 Pa•s, y además de 15.000 Pa•s a 18.750 Pa•s.

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

En una realización, el polímero a base de etileno es un polietileno de baja densidad (LDPE).

En una realización, el polímero a base de etileno es un polietileno de baja densidad (LDPE) formado mediante una polimerización por radicales libres a alta presión (P mayor que 100 MPa) de etileno.

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

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

En una realización, el polímero a base de etileno está presente en una cantidad de 60 a 90 por ciento en peso, además de 65 a 85 por ciento en peso, basado en el peso de la composición.

En una realización, el polímero a base de etileno está presente en una cantidad de 1 a 10 por ciento en peso, además de 1,5 a 5 por ciento en peso, basado en el peso de la composición.

En una realización, la composición comprende además otro polímero a base de etileno que difiere en una o más propiedades, tales como densidad, índice de fusión, comonómero, contenido de comonómero, etc., del polímero a base de etileno de la invención. Otros polímeros a base de etileno adecuados incluyen, pero no se limitan a, resinas de polietileno DOWLEX, resinas de polietileno lineal de baja densidad TUFLIN, resinas de polietileno mejoradas ELITE o ELITE AT (todas disponibles de The Dow Chemical Company), polietilenos de alta densidad (d ≥ 0,96 g/cm^3), polietilenos de densidad media (densidad de 0,935 a 0,955 g/cm^3), polímeros EXCEED y polímeros ENABLE (ambos de ExxonMobil), LDPE, y EVA (etileno acetato de vinilo).

En una realización, la composición comprende además un polímero a base de propileno. Los polímeros a base de propileno adecuados incluyen homopolímeros de polipropileno, interpolímeros de propileno/α-olefina, e interpolímeros de propileno/etileno.

En una realización, la composición comprende además un interpolímero de etileno/α-olefina heterogéneamente ramificado, y preferiblemente un copolímero de etileno/α-olefina heterogéneamente ramificado. En una realización, el interpolímero de etileno/α-olefina heterogéneamente ramificado, y preferiblemente un copolímero de etileno/α-olefina heterogéneamente ramificado, tiene una densidad de 0,89 a 0,94 g/cm^3, además de 0,90 a 0,93 g/cm^3. En una realización adicional, la composición comprende de 1 a 99 por ciento en peso, además de 15 a 85 por ciento en peso, del polímero a base de etileno de la invención, basado en el peso de la composición.

En una realización, la composición comprende menos de 5 ppm, además menos de 2 ppm, además menos de 1 ppm, y además menos de 0,5 ppm de azufre, basado en el peso de la composición.

En una realización, la composición no contiene azufre.

En una realización, la composición comprende de 1,5 a 80 por ciento en peso de un polímero a base de etileno de la invención. En una realización adicional, la composición comprende además un LLDPE (polietileno lineal de baja densidad).

En una realización, la composición comprende de 1,5 a 20 por ciento en peso de un polímero a base de etileno de la invención. En una realización adicional, la composición comprende además un LLDPE.

En una realización, la composición comprende de 20 a 80 por ciento en peso, además de 50 a 80 por ciento en peso de un polímero a base de etileno de la invención. En una realización adicional, la composición comprende además un LLDPE.

Una composición de la invención 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 adicional, el artículo es una película. En otra realización, el artículo es un revestimiento.

La invención también proporciona un procedimiento para formar un polímero a base de etileno de la invención de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, comprendiendo el procedimiento polimerizar etileno, y opcionalmente al menos un comonómero, en al menos un reactor de autoclave.

La invención también proporciona un procedimiento para formar un polímero de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, comprendiendo el procedimiento polimerizar etileno, y opcionalmente al menos un comonómero, en al menos un reactor tubular.

La invención también proporciona un procedimiento para formar un polímero a base de etileno de la invención de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, comprendiendo el procedimiento polimerizar etileno, y opcionalmente al menos un comonómero, en una combinación de al menos un reactor tubular y al menos un reactor de autoclave.

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

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

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

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

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

Procedimiento

Para producir un polímero a base de etileno de la invención, se usa típicamente un procedimiento de polimerización a alta presión, iniciada por radicales libres, en autoclave. El reactor de autoclave tiene normalmente varios puntos de inyección para alimentaciones de iniciador o monómero, o ambos. El inicio de una zona de reacción para el reactor se define típicamente por la inyección lateral de cualquiera de los iniciadores de la reacción, etileno, agente de transferencia de cadena (o telómero), comonómero(s), así como cualquier combinación de los mismos. También se puede llevar a cabo un procedimiento a alta presión en una combinación de reactores autoclave y tubular, cada uno de los cuales comprende una o más zonas de reacción. La polimerización a alta presión también se puede realizar en un reactor tubular.

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

El etileno utilizado para la producción del polímero a base de etileno (por ejemplo, LDPE) puede ser etileno purificado, que se obtiene al eliminar los componentes polares de una corriente de reciclaje en bucle, o al usar una configuración de sistema de reacción, de manera que sólo se use etileno de nueva aportación para preparar el polímero de la invención. No es típico que sólo se requiera etileno purificado para preparar el polímero a base de etileno. En dichos casos, se puede usar etileno del bucle de reciclaje.

En una realización, el polímero a base de etileno es un homopolímero de polietileno.

En otra realización, el polímero a base de etileno comprende etileno y uno o más comonómeros, y preferiblemente un comonómero. Los comonómeros incluyen, pero no se limitan a, comonómeros de α-olefina, que típicamente no tienen más de 20 átomos de carbono. Por ejemplo, los comonómeros de α-olefina pueden tener de 3 a 10 átomos de carbono, además de 3 a 8 átomos de carbono. Los ejemplos de comonómeros de α-olefina incluyen, pero no se limitan a, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, y 4-metil-1-penteno Como alternativa, los ejemplos de comonómeros incluyen, pero no se limitan a, ácidos carboxílicos C3-C8 α, β-insaturados (por ejemplo, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido acrílico, ácido metacrílico), derivados de ácido crotónico de los ácidos carboxílicos C3-C8 α,β-insaturados (por ejemplo, ésteres de ácidos carboxílicos C3-C15 insaturados, en particular éster de alcanoles C1-C6, o anhídridos), metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de terc-butilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de terc-butilo, anhídrido metacrílico, anhídrido maleico, y anhídrido itacónico. Como otra alternativa, los ejemplos de comonómeros incluyen, pero no se limitan a, carboxilatos de vinilo, por ejemplo, acetato de vinilo. Como otra alternativa, los ejemplos de comonómeros ejemplares incluyen, pero no se limitan a, acrilato de n-butilo, ácido acrílico y ácido metacrílico.

Aditivos

Una composición de la invención puede comprender uno o más aditivos. Los aditivos incluyen, pero no se limitan a, estabilizantes, plastificantes, agentes antiestáticos, pigmentos, colorantes, agentes nucleantes, agentes de carga, agentes de deslizamiento, retardantes de llama, auxiliares de procesamiento, inhibidores de humo, agentes de control de la viscosidad, y agentes antibloqueo. La composición polimérica puede comprender, por ejemplo, menos del 10 por ciento (en peso combinado) de uno o más aditivos, basado en el peso de la composición polimérica de la invención.

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

Se pueden realizar combinaciones y mezclas del polímero de la invención con otros polímeros. Los polímeros adecuados para mezclar con el polímero de la invención incluyen polímeros naturales y sintéticos. Los ejemplos de polímeros para mezcla incluyen polímeros a base de propileno (tanto polipropileno modificado de impacto, polipropileno isotáctico, polipropileno atáctico, como copolímeros aleatorios de etileno/propileno), varios tipos de polímeros a base de etileno, que incluyen LDPE preparado a alta presión por radicales libres, LLDPE preparado con catalizadores de Ziegler-Natta, PE preparado con catalizadores de sitio único, que incluyen PE de múltiples reactores (mezclas "en el reactor" de PE de Ziegler-Natta y PE de catalizador de sitio único, tales como los productos descritos en los documentos de patente USP 6.545.088 (Kolthammer et al.); 6.538.070 (Cardwell, et al.); 6.566.446 (Parikh, et al.); 5.844.045 (Kolthammer et al.); 5.869.575 (Kolthammer et al.) y 6.448.341 (Kolthammer et al.)), EVA, copolímeros de etileno/alcohol vinílico, poliestireno, poliestireno modificado de impacto, ABS, copolímeros de bloques de estireno/butadieno y sus derivados hidrogenados (SBS y SEBS), y poliuretanos termoplásticos. Los polímeros homogéneos, tales como los plastómeros y elastómeros de olefinas, los copolímeros a base de etileno y propileno (por ejemplo, los polímeros disponibles con el nombre comercial VERSIFY Plastomers & Elastomers (The Dow Chemical Company) y VISTAMAXX (ExxonMobil Chemical Co.) también pueden ser útiles como componentes en mezclas que comprenden el polímero de la invención).

Aplicaciones

Los polímeros de esta invención se pueden emplear en una variedad de procedimientos de fabricación termoplásticos convencionales para producir artículos útiles, que incluyen, pero no se limitan a, películas de monocapa y multicapa;

artículos moldeados, tales como artículos moldeados por soplado, moldeados por inyección o rotomoldeados; revestimientos; fibras; y telas tejidas o no tejidas.

Un polímero de la invención se puede usar en una variedad de películas, que incluyen, pero no se limitan a, revestimiento por extrusión, envasado de alimentos, (aplicaciones o películas) para el consumidor, de uso industrial, agrícola, películas para laminación, películas para productos recién cortados, películas para carne, películas para queso, películas para caramelos, películas retráctiles trasparentes, películas retráctiles para meriendas, películas estirables, películas de ensilaje, películas para invernaderos, películas de fumigación, películas de forro, capuchas elásticas, sacos de envío de alta resistencia, alimentos para mascotas, bolsas para sándwich, selladores, y láminas traseras para pañales.

Un polímero de la invención también es útil en otras aplicaciones directas de uso final. Un polímero de la invención se puede usar para operaciones de revestimiento de alambre y cable, en extrusión de láminas para operaciones de conformación al vacío, y conformación de artículos moldeados, que incluyen el uso de procedimientos de moldeo por inyección, moldeo por soplado, o rotomoldeo.

Otras aplicaciones adecuadas para los polímeros de la invención incluyen películas y fibras elásticas; productos suaves al tacto, tales como mangos de aparatos; juntas y perfiles; partes y perfiles interiores de automóviles; artículos de espuma (tanto de celdas abiertas como cerradas); modificadores de impacto para otros polímeros termoplásticos, como polietileno de alta densidad, u otros polímeros de olefinas; revestimientos de tapa; y revestimientos de suelos.

Definiciones

El término "polímero", como se usa en la presente memoria, se refiere a un compuesto polimérico preparado mediante la polimerización de monómeros, ya sea del mismo tipo o de un tipo diferente. El término genérico polímero abarca así el término homopolímero (empleado para referirse a polímeros preparados a partir de un sólo tipo de monómero, entendiéndose que se pueden incorporar cantidades mínimas de impurezas en la estructura del polímero), y el término interpolímero como se define a continuación.

El término "interpolímero", como se usa en la presente memoria, se refiere a polímeros preparados mediante la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. El término genérico interpolímero incluye copolímeros (empleado para referirse a polímeros preparados a partir de dos tipos diferentes de monómeros), y polímeros preparados a partir de más de dos tipos diferentes de monómeros.

La expresión "polímero a base de etileno", como se usa en la presente memoria, se refiere a un polímero que comprende una cantidad mayoritaria de monómero de etileno polimerizado (basado en el peso del polímero), y, opcionalmente, puede contener al menos un comonómero.

La expresión "interpolímero de etileno/α-olefina", como se usa en la presente memoria, se refiere a un interpolímero que comprende una cantidad mayoritaria de monómero de etileno polimerizado (basado en el peso del interpolímero) y al menos una α-olefina.

La expresión "copolímero de etileno/α-olefina", como se usa en la presente memoria, se refiere a un copolímero que comprende una cantidad mayoritaria de monómero de etileno polimerizado (basado en el peso del copolímero), y una α-olefina, como los dos únicos tipos de monómeros.

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

El término "composición", como se usa en la presente memoria, incluye 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.

El término "mezcla" o la expresión "mezcla de polímeros", como se usan en la presente memoria, se refieren a una mezcla de dos o más polímeros. Una mezcla puede o no ser miscible (no separada en fases a nivel molecular). Una mezcla puede o no estar separada en fases. Una mezcla puede o no contener una o más configuraciones de dominio, según lo determinado a partir de microscopía electrónica de transmisión, dispersión de luz, dispersión de rayos X, y otros métodos conocidos en la técnica. La mezcla se puede preparar mezclando físicamente los dos o más polímeros a nivel macro (por ejemplo, resinas mezcladas en estado fundido o formación de compuestos) o a nivel micro (por ejemplo, formación simultánea dentro del mismo reactor).

Las expresiones "que comprende", "que incluye", "que tiene", y sus derivados, no pretenden excluir la presencia de ningún componente, etapa o procedimiento adicional, ya sea que los mismos se describan o no específicamente. Con el fin de evitar cualquier duda, todas las composiciones descritas mediante el uso de la expresión "que comprende" pueden incluir cualquier aditivo, adyuvante, o compuesto adicional, ya sea polimérico o de otro tipo, a menos que se indique lo contrario. En cambio, la expresión "que consiste esencialmente en" excluye del alcance de cualquier mención posterior a cualquier otro componente, etapa o procedimiento, excepto los que no son esenciales para el

funcionamiento. La expresión "que consiste en" excluye cualquier componente, etapa o procedimiento que no esté específicamente delineado o enumerado.

Métodos de ensayo

Densidad

Las muestras para mediciones de densidad se prepararon de acuerdo con la norma ASTM D 4703-10. Las muestras se prensaron a 190ºC (374 ºF) durante cinco minutos a 68 MPa (10.000 psi). La temperatura se mantuvo a 190ºC (374 ºF) durante los cinco minutos antes mencionados, y luego se aumentó la presión a 207 MPa (30.000 psi) durante tres minutos. A esto le siguió una retención de un minuto a 21ºC (70 ºF) y 207 MPa (30.000 psi). Las mediciones se realizaron dentro de una hora después del prensado de la muestra utilizando la norma ASTM D792-08, Método B.

Índice de fusión

El índice de fusión, o I2, se midió de acuerdo con la norma ASTM D 1238-10, condición 190ºC/2,16 kg, método A, y se indicó en gramos eluidos por 10 minutos.

Resonancia magnética nuclear (^{13}C NMR)

Las muestras se prepararon agregando aproximadamente "3 g de una mezcla 50/50 de tetracloroetano-d2/ortodiclorobenceno, que contenía 0,025 M de Cr $(AcAc)_3$", a una "muestra de polímero de 0,25 a 0,40 g", en un tubo de NMR de 10 mm. Se eliminó el oxígeno de las muestras colocando los tubos abiertos en una atmósfera de nitrógeno durante al menos 45 minutos. Las muestras se disolvieron y homogeneizaron calentando el tubo y su contenido hasta 150ºC, utilizando un bloque de calentamiento y una pistola de calor. Cada muestra disuelta se inspeccionó visualmente para asegurar la homogeneidad. Las muestras se mezclaron por completo, inmediatamente antes del análisis, y no se dejaron enfriar antes de la inserción en los soportes de muestra de NMR calentados.

Todos los datos fueron recopilados usando un espectrómetro Bruker 400 MHz. Los datos se adquirieron utilizando un retardo de repetición de pulsos de seis segundos, ángulos de giro de 90 grados, y desacoplamiento restringido inverso, con una temperatura de muestra de 125ºC. 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 ^{13}C NMR fueron referenciados internamente a la tríada EEE a 30,0 ppm. El valor de C6+ fue una medida directa de las ramificaciones de C6+ en el LDPE, donde las ramificaciones largas no se distinguieron de los extremos de la cadena. El pico de 32,2 ppm, que representaba el tercer carbono desde el final de todas las cadenas o ramificaciones de seis o más carbonos, se utilizó para determinar el valor de C6+.

Resonancia magnética nuclear (^{1}H NMR)

Preparación de la muestra

Las muestras se prepararon agregando aproximadamente 130 mg de muestra a "3,25 g de 50/50, en peso, de tetracloroetano-d2/percloroetileno" con 0,001 M de Cr $(AcAc)_3$ en un tubo de NMR NORELL 1001-7, de 10 mm. Las muestras se purgaron introduciendo N_2 a través del disolvente, por medio de una pipeta insertada en el tubo, durante aproximadamente cinco minutos, para evitar la oxidación. Cada tubo se tapó, se cerró herméticamente con cinta de TEFLON, y luego se sumergió a temperatura ambiente, durante la noche, para facilitar la disolución de la muestra. Las muestras se mantuvieron en una caja de purga de N_2, durante el almacenamiento, antes, y después de la preparación, para minimizar la exposición a 0_2. Las muestras se calentaron y se agitaron a 115ºC para asegurar la homogeneidad.

Parámetros de adquisición de datos

La ^{1}H-NMR se realizó en un espectrómetro Bruker AVANCE de 400 MHz, provisto de una CryoProbe de alta temperatura Bruker Dual DUL, y a una temperatura de muestra de 120ºC. Se realizaron dos experimentos para obtener los espectros, un espectro de control para cuantificar el total de protones de polímeros, y un experimento de doble presaturación, que suprimió los picos intensos de la cadena principal del polímero, y permitió espectros de alta sensibilidad para la cuantificación de los grupos finales. El control se realizó con un pulso ZG, 4 barridos, SWH 10.000 Hz, AQ 1,64s, D1 14s. El experimento de doble presaturación se realizó con una secuencia de pulsos modificada, TD 32768, 100 barridos, DS 4, SWH 10.000 Hz, AQ 1,64s, D1 1s, D13 13s.

Análisis de datos - Cálculos de ^{1}H NMR

Se integró la señal del ^{1}H residual en TCE-d2 (a 6,0 ppm), y se fijó en un valor de 100, y la integral de 3 a -0,5 ppm se usó como la señal de todo el polímero en el experimento de control. Para el experimento de presaturación, la señal de TCE también se fijó en 100, y se obtuvieron las integrales correspondientes para la insaturación (vinileno de 5,40 a 5,60 ppm, trisustituido de 5,16 a 5,35 ppm, vinilo de 4,95 a 5,15 ppm, y vinilideno de 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 del polímero completo del experimento de control se dividió por dos para obtener un

valor que represente X miles de carbonos (es decir, si la integral del polímero = 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 X mil carbonos. Al dividir los moles de cada tipo de insaturación por X, se obtienen por ende los moles de grupos insaturados por 1.000 moles de carbonos.

Resistencia en estado fundido

Las mediciones de resistencia en estado fundido se realizaron en un Gottfert Rheotens 71,97 (Goettfert Inc.; Rock Hill, SC), unido a un reómetro capilar Gottfert Rheotester 2000. La muestra fundida (de 25 a 30 gramos) se alimentó con un reómetro capilar Goettfert Rheotester 2000, provisto de un ángulo de entrada plano (180 grados) con una longitud de 30 mm, un diámetro de 2,0 mm, y una relación de aspecto (longitud/diámetro) de 15. Después de equilibrar las muestras a 190ºC durante 10 minutos, el pistón se hizo funcionar a una velocidad constante del pistón de 0,265 mm/segundo. La temperatura de ensayo estándar fue de 190ºC. La muestra se estiró uniaxialmente hasta un conjunto de rodillos de aceleración, ubicados a 100 mm por debajo de la boquilla, con una aceleración de 2,4 mm/s^2. La fuerza de tracción se registró en función de la velocidad de recogida de los rodillos de presión. La resistencia del fundido se indicó como la fuerza de meseta (cN) antes de que se rompiera la hebra. Se usaron las siguientes condiciones en las mediciones de resistencia en estado fundido: velocidad del émbolo = 0,265 mm/segundo; aceleración de la rueda = 2,4 mm/s^2; diámetro capilar = 2,0 mm; longitud capilar = 30 mm; y diámetro del barril = 12 mm.

Espectroscopia Mecánica Dinámica (DMS)

Las resinas se moldearon por compresión formando placas circulares de "3 mm de espesor x 2,54 cm (1 pulgada)" a 177ºC (350 ºF), durante cinco minutos, bajo una presión de 10,3 MPa (1.500 psi), en aire. La muestra se sacó de la prensa, y se colocó en el mostrador para que se enfriara.

Se realizó un barrido de frecuencia a temperatura constante utilizando un "sistema de expansión reométrica avanzada" (ARES, por sus siglas en inglés) de TA Instruments, provisto de placas paralelas de 25 mm (diámetro), bajo una purga de nitrógeno. La muestra se colocó en la placa, y se dejó fundir durante cinco minutos a 190ºC. A continuación, se cerraron las placas hasta un espacio de 2 mm, se recortó la muestra (se extrajo la muestra adicional que se extendía más allá de la circunferencia de la placa de "25 mm de diámetro") y luego se inició el ensayo. El método tuvo un retraso adicional de cinco minutos incorporado, para permitir el equilibrio de la temperatura. Los experimentos se realizaron a 190ºC en un intervalo de frecuencia de 0,1 a 100 rad/s. La amplitud de la deformación fue constante al 10 %. A partir de estos datos, se calcularon la viscosidad compleja η*, tan (δ) o tan delta, viscosidad a 0,1 rad/s (V0,1), la viscosidad a 100 rad/s (V100), y la relación de viscosidad (V0,1/V100).

Cromatografía de permeación en gel con triple detector (TDGPC) - GPC convencional, GPC de dispersión de luz, GPC de viscosimetría y gpcBR

Para las técnicas de GPC utilizadas en la presente memoria (GPC convencional, GPC de dispersión de luz, GPC de viscosimetría y gpcBR), se utilizó un sistema de cromatografía de permeación en gel con triple detector (3D-GPC o TDGPC). Este sistema consiste en un sistema GPC de alta temperatura de Robotic Assistant Delivery (RAD) [otros instrumentos GPC de alta temperatura adecuados incluyen el cromatógrafo de alta temperatura modelo 150C de Waters (Milford, Mass); Modelo 210 y Modelo 220 de Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido); y GPC-IR de Polymer Char (Valencia, España)], provisto de un detector de dispersión de luz láser (LS) de 2 ángulos Modelo 2040 de Precision Detectors (Amherst, Mass.), un detector infrarrojo IR4 de Polymer ChAR (Valencia, España), y un viscosímetro de disolución de 4 capilares (DP) (otros viscosímetros adecuados incluyen el viscosímetro de disolución de 4 capilares 150R de Viscotek (Houston, Texas)).

Un GPC con estos dos últimos detectores independientes y al menos uno de los detectores anteriores a veces se denomina "3D-GPC" o "TDGPC", mientras que el término "GPC" solo, se refiere generalmente a GPC convencional. La recolección de datos se realiza utilizando el programa informático Polymer Char GPC-IR (Valencia, España). El sistema también está equipado con un dispositivo de desgasificación de disolventes en línea de Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido).

El eluyente del conjunto de columnas GPC fluye a través de cada detector dispuesto en serie, en el siguiente orden: detector LS, detector IR4, y luego detector DP. El enfoque sistemático para la determinación de las compensaciones de detectores múltiples se realiza de manera consistente con la publicada por Balke, Mourey, et al. (Mourey y Balke, *Chromatography Polym.*, Capítulo 12, (1992)) (Balke, Thitiratsakul, Lew, Cheung, Mourey, *Chromatography Polym.*, Capítulo 13, (1992)). Los resultados del registro de triple detector (MW y viscosidad intrínseca) se optimizaron utilizando un amplio patrón de polietileno, como se describe en la sección sobre GPC de dispersión de luz (LS) a continuación, en el párrafo que sigue a la Ecuación (5).

Se pueden usar columnas GPC de alta temperatura adecuadas, tales como cuatro columnas de 13 micrómetros Shodex HT803 de 30 cm de largo o cuatro columnas de Polymer Labs de 30 cm de envase de tamaño de poro mixto de 13 µm (micrómetros) (Olexis LS, Polymer Labs). En este caso, se utilizaron las columnas Olexis LS. El compartimento del carrusel de muestras se hizo funcionar a 140ºC, y el compartimento de la columna se hizo funcionar

a 150ºC. 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 fue 1,2,4-triclorobenceno (TCB) que contenía 200 ppm de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT). El disolvente se roció con nitrógeno. Las muestras de polímero se agitaron suavemente a 160ºC durante cuatro horas. El volumen de inyección fue de 200 microlitros. El caudal a través del GPC se fijó en 1 ml/minuto.

GPC convencional

Para el GPC convencional, se usó el detector IR4, y el conjunto de columnas GPC se calibró realizando 21 patrones de poliestireno de distribución de pesos moleculares estrecha. El peso molecular (MW) de los patrones varió de 580 g/mol a 8.400.000 g/mol, y los patrones estaban presentes en seis mezclas "cóctel". Cada mezcla patrón tenía al menos una década de separación entre pesos moleculares individuales. Las mezclas patrón fueron adquiridas de Polymer Laboratories. Los patrones de poliestireno se prepararon a "0,025 g en 50 ml de disolvente" para pesos moleculares iguales a, o mayores que, 1.000.000 g/mol y a "0,05 g en 50 ml de disolvente" para pesos moleculares menores de 1.000.000 g/mol. Los patrones de poliestireno se disolvieron a 80ºC, con agitación suave, durante 30 minutos. Las mezclas de patrón estrechas se realizaron primero, y en orden decreciente "el componente de peso molecular más alto" para minimizar la degradación. Los pesos moleculares de pico patrón de poliestireno se convirtieron en peso molecular de polietileno usando la Ecuación (1) (como se describe en Williams y Ward, *J. Polym. Sci., Polym. Letters,* 6, 621 (1968)):

$$\text{Mpolietileno} = A \times (\text{Mpoliestireno})^{B} \qquad \text{(Ec. 1)},$$

en la que M es el peso molecular del polietileno o poliestireno (como está marcado), y B es igual a 1,0. Los expertos en la técnica saben que A puede estar en un intervalo de aproximadamente 0,38 a aproximadamente 0,44, y se determina en el momento de la calibración, utilizando un patrón amplio de polietileno, como se describe en la sección sobre GPC de dispersión de luz (LS), más adelante en el párrafo siguiente a la Ecuación (5). El uso de este método de calibración de polietileno para obtener valores de peso molecular, tal como la distribución de pesos moleculares (MWD o Mw/Mn), y las estadísticas relacionadas, se define en este caso como el método modificado de Williams y Ward. El peso molecular medio numérico, el peso molecular medio ponderado y el peso molecular medio Z se calculan a partir de las siguientes ecuaciones.

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

$$M_{n,cc} = \sum w_i / \sum \left(w_i / M_{cc,i} \right) \text{ (Eq. 3);} \quad M_{z,cc} = \sum \left(w_i M_{cc,i}^2 \right) / \sum \left(w_i M_{cc,i} \right) \text{ (Ec. 4).}$$

GPC de dispersión de luz (LS)

Para el LS GPC, se usó el detector PDI2040 modelo 2040 de Precision Detector. Dependiendo de la muestra, para el cálculo se utilizó el ángulo de 15º o el ángulo de 90º del detector de dispersión de luz. En este, se utilizó el ángulo de 15º.

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

Con la GPC-3D, el peso molecular medio ponderado absoluto ("Mw, Abs") se determina utilizando la Ecuación (5) a continuación, usando el método de "área del pico" para mayor exactitud y precisión. El "Área LS" y el "Área de conc." se generan mediante la combinación de cromatógrafo/detectores.

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

Para cada perfil de LS y viscosimetría DP (por ejemplo, véanse las figuras 1, 2, y 3), el eje x (log MWcc-CPC), donde cc se refiere a la curva de calibración convencional, se determina de la siguiente manera. En primer lugar, se utilizan los patrones de poliestireno (véase anteriormente) para calibrar el volumen de retención en "log MW_{PS}". Luego, se utiliza la Ecuación 1 (Mpolietileno = A x $(\text{Mpoliestireno})^B$) para convertir "log MW_{PS}" en "log MW_{PE}". La escala "log MW_{PE}" sirve como eje X para los perfiles de LS de la sección experimental (log MW_{PE} se iguala con el log MW (cc-CPC)). El eje Y para cada perfil de LS o DP es la respuesta del detector de LS o DP normalizada por la masa de muestra inyectada. En las Figuras 1, 2, y 3, el eje Y para cada viscosímetro de perfil DP es la respuesta del detector DP normalizada por la masa de muestra inyectada. Inicialmente, el peso molecular y la viscosidad intrínseca para una muestra patrón de polietileno lineal, tal como SRM1475a, o una equivalente, se determinan utilizando las calibraciones convencionales ("cc") tanto para el peso molecular como para la viscosidad intrínseca en función del volumen de elución.

Índice de ramificación gpcBR mediante GPC de triple detector (GPC-3D)

El índice de ramificación gpcBR se determina al calibrar primero los detectores de dispersión de luz, viscosidad, y concentración como se describió anteriormente. Las líneas base se restan luego de los cromatogramas de dispersión de luz, de viscosímetro y de concentración. Las ventanas de integración se configuran para garantizar la integración de todo el intervalo de volumen de retención de bajo peso molecular en los cromatogramas de dispersión de luz y de viscosímetro que indican la presencia de polímero detectable del cromatograma de índice de refracción. Los patrones de polietileno lineal se utilizan luego para establecer las constantes de polietileno y poliestireno Mark-Houwink. Al obtener las constantes, los dos valores se utilizan para construir dos referencias lineales, calibraciones convencionales para el peso molecular del polietileno y la viscosidad intrínseca del polietileno en función del volumen de elución, como se muestra en las ecuaciones (6) y (7):

$$M_{PE} = \left(\frac{K_{PS}}{K_{PE}} \right)^{1/\alpha_{PE}+1} \cdot M_{PS}^{\alpha_{PS}+1/\alpha_{PE}+1} \quad \text{(Ec. 6)}, \qquad [\eta]_{PE} = K_{PS} \cdot M_{PS}^{\alpha+1} / M_{PE} \quad \text{(Ec. 7)}.$$

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

Con la GPC-3D, las viscosidades intrínsecas de la muestra también se obtienen de forma independiente utilizando las Ecuaciones (8). El cálculo del área en las ecuaciones (5) y (8) ofrece más precisión, puesto que, como área total de muestra, es mucho menos sensible a la variación producida por el ruido del detector y los ajustes de GPC-3D en la línea de base y los límites de integración. Más importante aún, el cálculo del área del pico no se ve afectado por las desviaciones de volumen del detector. De manera similar, se obtiene la viscosidad intrínseca (IV) de muestra de alta precisión mediante el método de área que se muestra en la Ecuación (8):

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

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

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

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

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

La ecuación (10) se usa para determinar el índice de ramificación gpcBR:

$$gpcBR = \left[\left(\frac{[\eta]_{CC}}{[\eta]} \right) \cdot \left(\frac{M_W}{M_{W,CC}} \right)^{\alpha_{PE}} - 1 \right] \qquad \text{(Ec. 10),}$$

en la que [η] es la viscosidad intrínseca medida, $[\eta]_{cc}$ es la viscosidad intrínseca procedente de la calibración convencional, Mw es el peso molecular medio ponderado medido y $M_{W,CC}$ es el peso molecular medio ponderado de procedente de calibración convencional. El peso molecular medio ponderado mediante dispersión de luz (LS) usando la Ecuación (5) se denomina comúnmente "peso molecular medio ponderado absoluto" o "M_w, Abs". El $M_{W,CC}$ de la Ecuación (2) utilizando la curva de calibración convencional del peso molecular por GPC ("calibración convencional") se denomina con frecuencia "peso molecular de la cadena principal de la cadena polimérica", "peso molecular medio ponderado convencional", y "$M_{W,GPC}$".

Todos los valores estadísticos con el subíndice "cc" se determinan utilizando sus respectivos volúmenes de elución, la calibración convencional correspondiente como se describió anteriormente y la concentración (Ci). Los valores sin subíndices son valores medidos basados en el detector de masas, LALLS y las áreas del viscosímetro. El valor de K_{PE} se ajusta de forma iterativa, hasta que la muestra de referencia lineal tenga un valor medido de gpcBR de cero. Por ejemplo, los valores finales para α y Log K para la determinación de gpcBR en este caso particular son 0,725 y -3,355, respectivamente, para polietileno, y 0,722 y -3,993, respectivamente, para poliestireno.

Una vez que se han determinado los valores K y α usando el procedimiento anteriormente analizado, el procedimiento se repite con las muestras ramificadas. Las muestras ramificadas se analizan utilizando las constantes de Mark-Houwink finales como los mejores valores de calibración "cc", y se aplican las ecuaciones (2) - (9).

La interpretación de gpcBR es directa. Para los polímeros lineales, el gpcBR calculado a partir de la Ecuación (8) estará próximo a cero, ya que los valores medidos por LS y viscosimetría estarán próximos al patrón de calibración convencional. Para los polímeros ramificados, gpcBR será mayor que cero, especialmente con altos niveles de ramificación de cadena larga, porque el peso molecular medido del polímero será mayor que el $M_{W,CC}$ calculado, y el IV_{CC} calculado será mayor que IV medido del polímero. De hecho, el valor de gpcBR representa el cambio IV fraccional debido al efecto de contracción del tamaño molecular como resultado de la ramificación del polímero. Un valor de gpcBR de 0,5 o 2,0 significaría un efecto de contracción del tamaño molecular de IV al nivel de 50 % y 200 %, respectivamente, frente a una molécula de polímero lineal de peso equivalente.

Para estos ejemplos particulares, la ventaja de usar gpcBR, en comparación con un "índice g' " tradicional y los cálculos de frecuencia de ramificación, se debe a la mayor precisión del gpcBR. Todos los parámetros utilizados en la determinación del índice de gpcBR se obtienen con buena precisión, y no se ven afectados negativamente por la baja respuesta del detector GPC-3D a un alto peso molecular a partir del detector de concentración. Los errores en el alineamiento del volumen del detector tampoco afectan a la precisión de la determinación del índice gpcBR.

Cálculo representativo del perfil DP "DPP" – de la invención y comparativo

Se muestra un perfil de elución de GPC de la respuesta del detector DP viscosimetría de concentración normalizada, en las Figuras 1, 2 y 3 para los ejemplos de la invención 1, 2 y el Ejemplo comparativo 1, respectivamente. Las cantidades que afectan el valor "DPP" se definen con la ayuda de las Figuras 1, 2 y 3. El eje X en los gráficos es el valor logarítmico del peso molecular (MW) mediante el cálculo convencional de GPC, o del Mw de cc-GPC. El eje Y es la respuesta del detector de DP, normalizada para una concentración igual de muestra, medida por el área del pico del detector de concentración (no mostrado). Las características específicas del perfil de elución de DP se capturan en una ventana definida por dos límites de log-MW que se muestran en las figuras 1, 2, y 3. El límite inferior corresponde a un valor M1 de 200.000 g/mol, y el límite superior corresponde a un valor M2 de 1.355.000 g/mol.

Las líneas verticales de estos dos límites de MW se intersecan con la curva de elución DP en dos puntos. Se traza un segmento lineal que une estos dos puntos de intercepción. La altura de la señal DP en la primera intersección (log M1) da la cantidad DP1. La altura de la señal DP en la segunda intersección (log M2) da la cantidad DP2. Las etapas para calcular la cantidad "DPP" se ilustran con tres ejemplos (ejemplos de la invención 1, 2 y Ejemplo comparativo 3), como se muestra en las tablas de 1 a 2.

Etapa 1, calcular "PendienteF" en la Tabla 1, usando las siguientes dos ecuaciones:

$$\text{valor_de_la_pendiente} = [(DP2-DP1)/DP2]/dLogM \quad \text{(Ec. 11)}$$

$$DPSF = \text{una función de la pendiente} = Abs(\text{valor_de_la_pendiente}) + 0{,}01 \quad \text{(Ec. 12)}$$

Etapa 2, calcular "DPP" en la Tabla 2, usando las siguientes dos ecuaciones:

$$DPP = Log(DPSF) + 2 \quad \text{(Ec. 13)}$$

Tabla 1: El cálculo del "Valor_de_la_pendiente"

Muestra	M1=200.000 g/mol		M2=1.355.000 g/mol		Log(M2)-Log(M1)	
	DP1	LogM1	DP2	LogM2	dLogM	Valor de la pendiente
Ej. 1	9,27E-04	5,301	9,11E-04	6,132	0,831	-0,021
Ej. 2	9,24E-04	5,301	8,37E-04	6,132	0,831	-0,12
Ej. Comp. 1	9,01E-04	5,301	6,32E-04	6,132	0,831	-0,513

Tabla 2: El cálculo de "DPP"

Muestra	Abs(valor_de_la_pendiente)+0,01 DPSF	Log(ÁreaF + PendienteF)+2 DPP
Ej. 1	0,031	0,4860
Ej. 2	0,134	1,1282
Ej. Comp. 1	0,523	1,7182

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) se puede utilizar para medir el comportamiento de fusión y cristalización de un polímero en un amplio intervalo de temperaturas. Por ejemplo, el Q1000 DSC de TA Instruments, provisto de un RCS (sistema de enfriamiento refrigerado) y un tomamuestras automático se utiliza para realizar este análisis. Durante el ensayo, se utiliza un flujo de gas de purga de nitrógeno de 50 ml/min. Cada muestra se funde a presión formando una película delgada a aproximadamente 175ºC; La muestra fundida se enfría luego con aire hasta la temperatura ambiente (~ 25ºC). La muestra de la película se formó presionando una muestra de "0,1 a 0,2 gramos" a 175ºC y 10,3 MPa (1.500 psi), durante 30 segundos, para formar una película de “2,54 µm a 5,08 µm (de 0,1 a 0,2 mil) de espesor”. Se extrajo una muestra de 3-10 mg, de "seis mm diámetro" del polímero enfriado, se pesó, se colocó en un recipiente de aluminio ligero (aprox. 50 mg), y se cerró por presión. Luego se realizó un análisis para determinar sus propiedades térmicas.

El comportamiento térmico de la muestra se determinó aumentando y disminuyendo gradualmente la temperatura de la muestra para crear un perfil de flujo de calor con respecto a la temperatura. En primer lugar, la muestra se calentó rápidamente hasta 180ºC, y se mantuvo isoterma durante cinco minutos, para eliminar su historial térmico. A continuación, la muestra se enfrió a -40ºC, a una velocidad de enfriamiento de 10ºC/minuto y se mantuvo isoterma a -40ºC durante cinco minutos. La muestra se calentó luego hasta 150ºC (esta es la "segunda rampa térmica") a una velocidad de calentamiento de 10ºC/minuto. Se registraron las curvas de enfriamiento y de segundo calentamiento. La curva de enfriamiento se analizó ajustando los criterios de valoración de la medición inicial desde el comienzo de la cristalización hasta -20ºC. La curva de calentamiento se analizó ajustando los criterios de valoración de la medición inicial desde -20ºC hasta el final de la fusión. Los valores determinados fueron la temperatura pico de fusión (T_m), la temperatura pico de cristalización (T_c), el calor de fusión (H_f) (en julios por gramo), y el % de cristalinidad calculado para las muestras de polietileno utilizando:

$$\%\ \text{de Cristalinidad} = ((H_f)/(292\ J/g)) \times 100 \quad \text{(Ec. 14).}$$

El calor de fusión y la temperatura pico de fusión se presentaron a partir de la segunda curva de calentamiento. La temperatura pico de cristalización se determinó a partir de la curva de enfriamiento.

Ensayos de las películas

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

Turbidez total (Global) y turbidez interna: la turbidez interna y la turbidez total se midieron de acuerdo con la norma ASTM D 1003-07. La turbidez interna se obtuvo mediante la concordancia del índice de refracción usando aceite mineral (1-2 cucharaditas), que se aplicó como un revestimiento sobre cada superficie de la película. Para los ensayos se utilizó un Hazegard Plus (BYK-Gardner USA; Columbia, MD). Para cada ensayo, se examinaron cinco muestras y se señaló la media. Las dimensiones de la muestra fueron "15,2 cm x 15,2 cm (6 pulgadas x 6 pulgadas)".

Brillo a 45°: ASTM D2457-08 (media de cinco muestras de película; cada muestra midió "25,4 cm x 25,4 cm (10 pulgadas x 10 pulgadas)").

Transparencia: ASTM D1746-09 (media de cinco muestras de película; cada muestra midió "25,4 cm x 25,4 cm (10 pulgadas x 10 pulgadas)").

Módulo Secante al 2 %: DM (dirección de la máquina) y DT (dirección transversal): ASTM D882-10 (media de cinco muestras de película en cada dirección; cada muestra midió "2,54 cm x 15,2 cm (1 pulgada x 6 pulgadas)").

Resistencia al desgarramiento de Elmendorf en DM y DT: ASTM D 1922-09 (media de 15 muestras de película en cada dirección; cada muestra midió "7,6 cm x 6,4 m (3 pulgadas x 2,5 pulgadas)") con forma de media luna).

Resistencia a la tracción en DM y DT: ASTM D882-10 (media de cinco muestras de película en cada dirección; cada muestra midió "2,54 cm x 15,2 cm (1 pulgada x 6 pulgadas)").

Resistencia al impacto por caída de dardo: ASTM D1709-09 (un mínimo de 20 caídas para lograr un 50 % de fallo; típicamente diez bandas de "25,4 cm x 91,4 cm (10 pulgadas x 36 pulgadas)").

Resistencia a la perforación: La perforación se midió en un INSTRON Modelo 4201 con SINTECH TESTWORKS SOFTWARE versión 3.10, El tamaño del espécimen fue de "15,2 cm x 15,2 cm (6 pulgadas x 6 pulgadas)" y se realizaron cuatro mediciones para determinar un valor promedio de perforación. La película se acondicionó durante 40 horas después de la producción de la película, y al menos 24 horas en un laboratorio controlado en las condiciones según la norma ASTM (23ºC y 50 % de humedad relativa). Se usó una celda de carga de "45,4 kg (100 lb)" con un soporte de especímenes redondo de 10,2 cm (4 pulgadas) de diámetro. La sonda de perforación era una bola de acero inoxidable pulida de "1,3 cm (½ pulgada) de diámetro" (en una varilla de 6,4 cm (2,5")) con una longitud máxima de recorrido de "19,1 cm (7,5 pulgadas)".

No había una longitud calibrada, y la sonda estaba lo más cerca posible del espécimen, pero sin tocarlo. La sonda se colocó levantando la sonda hasta que tocara la muestra. Luego, la sonda se bajó gradualmente, hasta que no tocara la muestra. Después, el cabezal se puso a cero. Teniendo en cuenta la distancia máxima de recorrido, la distancia sería de aproximadamente 0,25 cm (0,10 pulgadas). La velocidad del cabezal fue de 25,4 cm (10 pulgadas/minuto). El espesor se midió en el centro de la muestra. El espesor de la película, la distancia recorrida por el cabezal, y la carga máxima se utilizaron para determinar la perforación mediante el programa informático. La sonda de perforación se limpió utilizando una balleta de marca "KIM-WIPE" después de cada espécimen.

Tensión de contracción: la tensión de contracción se midió de acuerdo con el método descrito en Y. Jin, T. Hermel-Davidock, T. Karjala, M. Demirors, J. Wang, E. Leyva y D. Allen, *"Shrink Force Measurement of Low Shrink Force Films", SPE ANTEC Proceedings,* pág. 1264 (2008). La tensión de contracción de las muestras de película se midió mediante un ensayo de rampa de temperatura que se realizó en un analizador mecánico dinámico RSA-III (TA Instruments; New Castle, DE) con un accesorio de película. Los especímenes de la película de "12,7 mm de ancho" y "63,5 mm de largo" se cortaron a troquel a partir de la muestra de película, ya sea en la dirección de la máquina (DM) o en la dirección transversal (DT), para el ensayo. El espesor de la película se midió con un indicador digital Mitutoyo Absolute (modelo C112CEXB). Este indicador tenía un intervalo de medición máximo de 12,7 mm, con una resolución de 0,001 mm. El promedio de las tres mediciones de espesor, en diferentes puntos en cada espécimen de película, y la anchura del espécimen, se usaron para calcular el área (A) de la sección transversal de la película, en la que "A = Anchura x Espesor" del espécimen de la película que se utilizó en el ensayo de contracción de la película. Para la medición se usó un accesorio estándar de tensión de película de TA Instruments. La estufa del RSA-III se estabilizó a 25ºC, durante al menos 30 minutos, antes de poner a cero el espacio y la fuerza axial. El espacio inicial se fijó en 20 mm. El espécimen de la película se sujetó por lo tanto en ambos accesorios superior e inferior. Típicamente, las mediciones para DM sólo requieren una capa de película. Debido a que la tensión de contracción en la dirección DT es normalmente baja, para mejorar la relación señal-ruido se apilan entre sí dos o cuatro capas de películas para cada medición. En este caso, el espesor de la película es la suma de todas las capas. En este trabajo, se usó una sola capa en la dirección DM y dos capas en la dirección DT. Una vez que la película alcanzó la temperatura inicial de 25ºC, el accesorio superior se elevó o bajó ligeramente de forma manual para obtener una fuerza axial de -1,0 g. Esto se hizo para garantizar que no se produjera ningún pandeo o estiramiento excesivo de la película al comienzo del ensayo. A continuación, se inició el ensayo. Se mantuvo un espacio constante del accesorio durante toda la medición.

La rampa de temperatura comenzó a una velocidad de 90ºC/min, desde 25ºC hasta 80ºC, seguido de una velocidad de 20ºC/min, desde 80ºC hasta 160ºC. Durante la rampa desde 80ºC hasta 160ºC, a medida que la película se encogía, la fuerza de contracción, medida por el transductor de fuerza, se registró como una función de la temperatura para un posterior análisis. La diferencia entre la "fuerza pico" y el "valor de la línea de base antes del inicio del pico de fuerza de contracción" se considera la fuerza de contracción (F) de la película. La tensión de contracción de la película es la relación entre la fuerza de contracción (F) con respecto al área (A) de la sección transversal inicial de la película.

Parte experimental

Preparación de los polímeros a base de etileno de la invención

La Figura 4 es un diagrama de bloques del sistema de reacción del procedimiento utilizado para producir los ejemplos. El sistema de reacción de procedimiento de la Figura 4 es un sistema de producción de polietileno de baja densidad, a alta presión, de doble reciclado, de bucle parcialmente cerrado. El sistema de reacción del procedimiento consta de un conducto de alimentación de etileno de nueva aportación 1; un compresor potenciador/primario "BP;" un hipercompresor "Híper;" un reactor autoclave adiabático de tres zonas, junto con un reactor de tubo corto. El reactor de autoclave consiste en una alimentación de etileno dividida 50/50 que se alimenta a la parte superior del reactor (alimentación de etileno superior), zona 1, y al lado del reactor (alimentación de etileno inferior) en la zona 2. Un primer iniciador de peróxido, conducto 2, se inyecta en la primera zona; un segundo iniciador de peróxido, conducto 3, se inyecta en la corriente de etileno, justo antes de ingresar en la segunda zona (alimentación de etileno inferior); un tercer iniciador de peróxido, conducto 4, se inyecta en la tercera zona del reactor autoclave. Finalmente, un cuarto iniciador de peróxido, conducto 5, se conecta a la entrada del reactor de tubo corto; el reactor de tubo corto utiliza camisas de refrigeración (que utilizan agua a alta presión), que se montan alrededor de la parte exterior del reactor de tubo corto. El polímero y el etileno se separan luego utilizando un separador de alta presión "HPS"; un reciclaje a alta presión, conducto 6; un separador de baja presión "LPS"; un conducto de reciclaje a baja presión 7. Luego se inyecta un agente de transferencia de cadena, conducto 8, en el lado de succión del potenciador/primario. Aunque el procedimiento hizo posible realizar las tres zonas de reacción en la parte autoclave del reactor, no se utilizó la zona 3.

Para los ejemplos de la invención 1-3 y el Ejemplo comparativo 1, una mezcla que contiene peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo (TBPO), peroxiacetato de terc-butilo (TPA), y un disolvente de hidrocarburo iso-parafínico (intervalo de ebullición > 179ºC) se utiliza como la mezcla iniciadora para los puntos de inyección primero y segundo. Para el punto de inyección del iniciador de tubo corto, se utiliza una mezcla que contiene peróxido de di-terc-butilo (DTBP), TPA, TPBO, y el disolvente de hidrocarburo iso-parafínico. La Tabla 3 muestra la composición en % en peso del iniciador de peróxido y la disolución de disolvente utilizada para cada uno de los puntos de inyección.

Se usó isobutano como agente de transferencia de cadena. El isobutano se inyecta en la corriente de etileno en el lado de succión del compresor potenciador/primario (BP). La composición de la alimentación de CTA al procedimiento se ajusta para mantener el índice de fusión del producto. Las condiciones del procedimiento se dan en la Tabla 4. Las temperaturas de reacción para cada zona de autoclave y para el tubo corto se controlan ajustando los flujos de peróxido a cada una de las zonas de reacción. La presión del reactor y las temperaturas de control del reactor se utilizan para controlar en última instancia la distribución del peso molecular del producto. El flujo total de isobutano de nueva aportación es menor para los ejemplos de la invención en comparación con el ejemplo comparativo. Los menores caudales son necesarios para reducir la cantidad total de CTA que va al reactor. La menor concentración de CTA, en combinación con las otras condiciones de procedimiento descritas, da como resultado resinas con las propiedades de la invención descritas en este documento.

Las propiedades de los LDPE de la invención y los LDPE comparativos (incluidos algunos LDPE comerciales) se enumeran en las tablas 5-10. La Tabla 5 contiene el índice de fusión (I2), la densidad, la resistencia del fundido y la velocidad a la rotura de los datos de la resistencia del fundido. Los materiales de la invención en particular presentan un índice de fusión relativamente bajo con una alta resistencia del fundido, junto con una velocidad a la rotura relativamente alta, teniendo en cuenta el bajo índice de fusión. Esto, en particular, es importante cuando los ejemplos de la invención se usan en aplicaciones de películas, en las que la capacidad de estiramiento, la estabilidad de la burbuja, el rendimiento y la procesabilidad son importantes. Si la resistencia del fundido aumenta, en algunos casos, por encima de la de los ejemplos de la invención, la velocidad a la rotura disminuirá; la estirabilidad, por ejemplo, en una línea de revestimiento por extrusión, disminuirá; siendo posible que el material no se mezcle tan bien con otros materiales, como el LLDPE; y la propensión a formarse geles en la mezcla o película puede ser mayor, haciendo que el LDPE sea indeseable para su uso en algunas aplicaciones de película y de otro tipo.

La Tabla 6 contiene los datos de TDGPC, que ilustran para los ejemplos de la invención la distribución de peso molecular o MWD (conv) [(Mw(conv)/Mn(conv))] relativamente amplia, y cc-GPC Mw y cc-GPC Mz relativamente alta. La Tabla 6 también contiene las propiedades relacionadas con la TDGPC derivadas de LS y los detectores de viscosidad, junto con el detector de concentración que muestra que los ejemplos de la invención tienen Mw-abs, Mw (LS-abs)/Mw(cc-GPC), IVw, gpcBR, IVcc, IVcc/IVw relativamente alto y DPP bajo, que son un reflejo de la distribución de peso molecular relativamente amplia, junto con ramificación de cadena larga relativamente alta. Este diseño está optimizado para proporcionar el mejor equilibrio entre el índice de fusión global y la resistencia del fundido, con el fin de proporcionar un buen equilibrio de propiedades físicas, junto con una buena capacidad de estirado, estabilidad de

la burbuja, rendimiento y procesabilidad, cuando se forman películas o revestimientos con este LDPE o se mezcla con este LDPE.

La Tabla 7 contiene los datos de viscosidad DMS, resumidos por las viscosidades medidas a 0,1, 1, 10, y 100 rad/s, la relación de viscosidad o la relación de viscosidades medidas a 0,1 rad/s con respecto a la medida a 100 rad/s, todas se midieron a 190ºC, y la tan delta se midió a 0,1 rad/s. La viscosidad de baja frecuencia, la viscosidad a 0,1 rad/s, es relativamente alta para los ejemplos de la invención en comparación con los ejemplos comparativos. Una alta "viscosidad de baja frecuencia" se puede correlacionar con una buena resistencia del fundido, estabilidad de burbujas y rendimiento de la película. La relación de viscosidad, que refleja el cambio en la viscosidad con la frecuencia, es de valor "intermedio a bajo" para los ejemplos de la invención en comparación con los ejemplos comparativos.

La Tabla 8 contiene las ramificaciones por cada 1.000 C, medido mediante ^{13}C NMR. Estos polímeros de LDPE contienen amilo, o ramificaciones C5, que no están presentes en los polietilenos sustancialmente lineales, tal como los plastómeros de poliolefina AFFINITY, o LLDPE catalizado por Ziegler-Natta, tal como DOWLEX, ambos producidos por The Dow Chemical Company. Cada LDPE de la invención y comparativo contenía más de, o igual a, 0,5 grupos amilo (ramificaciones) por 1.000 átomos de carbono (los ejemplos de la invención contienen más de 2,0 grupos amilo (ramificaciones) por 1.000 átomos de carbono).

La Tabla 9 contiene los resultados de la insaturación por ^{1}H NMR. La Tabla 10 contiene los resultados de DSC del punto de fusión, T_m, el calor de fusión, el porcentaje de cristalinidad, y el punto de cristalización, T_c.

Tabla 3: Composiciones de iniciador de peróxido en % en peso en cada punto de inyección utilizado.

		Ej. 1	Ej. 2	Ej. Comp. 1	Ej.3
Punto de inyección	Material	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso
nº. 1	TBPO	10	10	10	10
nº. 1	TPA	10	10	10	10
nº. 1	Disolvente	80	80	80	80
nº. 2	TBPO	10	10	10	10
nº. 2	TPA	10	10	10	10
nº. 2	Disolvente	80	80	80	80
nº. 3	TBPO	0	0	0	0
nº. 3	TPA	0	0	0	0
nº. 3	Disolvente	0	0	0	0
nº. 4	TBPO	6,3	6,3	6,3	6,3
nº. 4	TPA	3,5	3,5	3,5	3,5
nº. 4	DTBP	4,2	4,2	4,2	4,2
nº. 4	Disolvente	86	86	86	86

Tabla 4: Condiciones de procedimiento utilizadas para fabricar los ejemplos (T se usa como una abreviatura de temperatura, N/A para no aplicable, y BW para agua en ebullición).

	Ej. 1	Ej.2	Ej. Comp. 1	Ej.3
Presión de reactor (MPa manométrico) ((Psig))	148,2 (21.500)	148,2 (21.500)	148,2 (21.500)	148,2 (21.500)
T de la alimentación superior (ºC)	74	74	74	72
T de la alimentación inferior (ºC)	32	32	32	34

	Ej. 1	Ej.2	Ej. Comp. 1	Ej.3
T de la zona 1 (ºC)	246	246	245	245
T de la zona 2 (ºC)	245	245	245	245
T de reiniciación (ºC)	207	208	209	212
T pico del tubo corto (ºC)	285	285	285	286
Flujo de etileno de nueva aportación (kg/h) ((lb/h))	8.217 (18.115)	8.346 (18.400)	8.305 (18.310)	8.888 (19.595)
Rendimiento de etileno al reactor (kg/h) ((lb/h))	35.380 (78.000)	35.380 (78.000)	35.380 (78.000)	35.380 (78.000)
Conversión de etileno (%)	19,2	19,5	19,4	20,7
Flujo de isobutano kg/h) ((lb/h))	6,6 (14,5)	11,3 (25)	18,1 (40)	6,1 (13,5)
Flujo de purga de etileno (kg/h) ((lb/h))	1.041 (2.296)	953 (2.100)	953 (2.100)	1.012 (2.230)
T del tambor BW al tubo corto (ºC)	304	304	304	304
T del retorno BW del tubo corto (ºC)	318	318	318	317

Tabla 5: Índice de fusión (I2), densidad, resistencia del fundido (MS) y velocidad a la rotura a 190ºC de los ejemplos y ejemplos comparativos.

Muestra	I2 (190ºC)	Densidad (g/cm^3)	Resistencia del fundido (cN)	Resistencia del fundido Velocidad a la rotura (mm/s)
Ej. 1	0,60	0,9178	25,5	85
Ej.2	0,75	0,9178	24,8	142
Ej. Comp. 1	1,42	0,9182	19,5	184
Ej. Comp. 2	0,17	0,9184	19,5	54
Ej. Comp. 3	0,38	0,9182	30,0	72
Ej. Comp. 4	0,64	0,9205	12,1	162
Ej. Comp. 5	0,44	0,9244	11,5	172
Ej. Comp. 6	0,37	0,9276	12,6	116
Ej. Comp. 7	0,24	0,9215	15,1	53
Ej. Comp. 8	0,49	0,9274	11,8	91
Ej. Comp. 9	0,63	0,9262	11,6	133
Ej. Comp. 10	0,70	0,9269	11,6	153
Ej. Comp. 11	0,23	0,9189	21,8	54
Ej. Comp. 12	0,26	0,9179	25,8	47
Ej. Comp. 13	0,26	0,9251	18,6	74

Muestra	I2 (190ºC)	Densidad (g/cm^3)	Resistencia del fundido (cN)	Resistencia del fundido Velocidad a la rotura (mm/s)
Ej. Comp. 14	0,85	0,9240	13,1	237
Ej. Comp. 15	0,17	0,9225	16,6	62
Ej. Comp. 16	0,61	0,9269	13,4	124
Ej. Comp. 17	1,08	0,9240	10,2	335
Ej. Comp. 18	0,82	0,9230	16,5	273
Ej. Comp. 19	0,25	0,9200	17,4	78
Ej. Comp. 20	0,90	0,9328	6,5	274
Ej. Comp. 21	0,15	0,9200	19,4	53
Ej. Comp. 22	0,39	0,9190	16,2	74
Ej. Comp. 23	0,28	0,9278	15,6	70
Ej. Comp. 24	0,73	0,9236	16,2	183
Ej. Comp. 25	0,70	0,9235	10,8	132
Ej. 3	0,61	0,9176	23,3	93
Ej. Comp. 26	2,12	0,9178	16,5	229

Tabla 6: Propiedades relacionadas con TDGPC (calibración convencional) de los ejemplos y ejemplos comparativos, y propiedades relacionadas con TDGPC (derivadas de LS y detectores de viscosidad junto con el detector de concentración).

Muestra	cc-GPC Mn (g/mol)	cc-GPC Mw (g/mol)	cc-GPC Mz (g/mol)	cc-GPC Mw/Mn	Mw-abs (g/mol)	Mw(LS-abs) / Mw(cc-GPC)	IVw (dl/g)	gpcBR	IVcc (dl/g)	IVcc/IVw	DPP = 2 + LOG(SF)
Ej. 1	19.987	212.146	755.540	10,61	657.714	3,10	1,18	3,90	2,66	2,26	0,49
Ej.2	19.549	206.114	747.153	10,54	635.154	3,08	1,16	3,85	2,60	2,25	1,13
Ej. Comp. 1	18.959	180.371	669.267	9,51	527.598	2,93	1,09	3,54	2,36	2,17	1,72
Ej. Comp. 2	19.992	143.606	459.058	7,18	336.652	2,34	1,19	2,30	2,08	1,75	2,75
Ej. Comp. 3	24.050	255.596	901.799	10,63	951.706	3,72	1,27	5.27	3.04	2.38	1.42
Ej. Comp. 4	15.463	101.916	330.862	6,59	211.371	2,07	1,00	1.79	1.63	1.63	3.21
Ej. Comp. 5	20.044	87.096	262.188	4,35	164.284	1,89	1,01	1,36	1,49	1,48	3,48
Ej. Comp. 6	20.432	90.529	261.099	4,43	184.461	2,04	1,02	1,57	1,54	1,50	3,44
Ej. Comp. 7	18.327	108.779	344.274	5,94	225.070	2,07	1,08	1,73	1,72	1,59	3,20
Ej. Comp. 8	20.111	102.166	345.225	5,08	180.442	1,77	1,06	1,35	1,63	1,54	3,04
Ej. Comp. 9	18.194	98.424	340.388	5,41	181.596	1,85	1,02	1,44	1,58	1,55	3,10
Ej. Comp. 10	18.703	100.434	350.396	5,37	190.569	1,90	1,03	1,48	1,60	1,56	3,05
Ej. Comp. 11	19.504	129.761	405.912	6,65	290.561	2,24	1,14	2,10	1,94	1,71	2,99
Ej. Comp. 12	18.406	141.179	451.348	7,67	316.844	2,24	1,15	2,22	2,05	1,78	2,80
Ej. Comp. 13	22.343	106.907	267.377	4,78	184.786	1,73	1,10	1,39	1,74	1,59	3,79
Ej. Comp. 14	17.895	93.157	293.489	5,21	195.785	2,10	0,98	1,72	1,55	1,58	3,31
Ej. Comp. 15	19.379	114.951	385.618	5,93	257.569	2,24	1,11	1,90	1,78	1,60	3,01
Ej. Comp. 16	17.287	101.768	333.400	5,89	182.589	1,79	1,02	1,46	1,63	1,61	3,20
Ej. Comp. 17	20.412	84.867	192.476	4,16	124.474	1,47	0,96	1,07	1,49	1,55	4,68
Ej. Comp. 18	20.224	98.856	253.926	4,89	154.163	1,56	1,00	1,29	1,64	1,63	4,09
Ej. Comp. 19	17.199	114.533	376.996	6,66	266.655	2,33	1,07	2,11	1,77	1,66	3,08
Ej. Comp. 20	24.463	65.652	135.683	2,68	97.247	1,48	0,97	0,72	1,27	1,31	4,03
Ej. Comp. 21	17.160	125.170	319.287	7,29	278.963	2,23	1,18	1,96	1,93	1,64	3,78
Ej. Comp. 22	12.727	118.433	375.099	9,31	275.647	2,33	1,08	2,20	1,81	1,68	3,10
Ej. Comp. 23	18.431	109.716	354.514	5,95	208.452	1,90	1,08	1,55	1,72	1,60	3,11
Ej. Comp. 24	22.545	105.649	274.411	4,69	199.066	1,88	1,04	1,65	1,72	1,66	3,73
Ej. Comp. 25	18.535	86.468	280.330	4,67	148.996	1,72	1,00	1,18	1,46	1,46	3,39
Ej. 3	19.768	212.222	744.756	10,74	689.842	3,25	1,17	4,34	2,66	2,27	0,87

Tabla 7: Viscosidades en Pa•a s a 0,1, 1, 10 y 100 rad/s, la relación de viscosidad, y la tan delta a 190ºC.

Muestra	Visc 0,1 rad/s (Pa•s)	Visc. 1 rad/s (Pa•s)	Visc. 10 rad/s (Pa•s)	Visc. 100 rad/s (Pa•s)	Relación de Visc.	Tan Delta 0,1 rad/s
Ej. 1	17.296	6.940	2.178	578	29,9	1,7
Ej.2	15.293	6.355	2.047	554	27,6	1,8
Ej. Comp. 1	9.475	4.502	1.591	461	20,5	2,3
Ej. Comp. 2	44.635	14.203	3.672	816	54,7	1,2
Ej. Comp. 3	21.127	8.089	2.470	639	33,0	1,6
Ej. Comp. 4	20.309	8.480	2.566	635	32,0	2,0
Ej. Comp. 5	27.013	11.419	3.492	858	31,5	2,0
Ej. Comp. 6	28.266	12.057	3.723	913	31,0	2,1
Ej. Comp. 7	40.705	14.261	3.849	863	47,2	1,5
Ej. Comp. 8	24.204	10.186	3.178	811	29,8	2,0
Ej. Comp. 9	19.811	8.715	2.835	736	26,9	2,1
Ej. Comp. 10	19.105	8.424	2.742	713	26,8	2,1
Ej. Comp. 11	40.473	13.554	3.600	823	49,2	1,3
Ej. Comp. 12	37.944	12.276	3.206	730	52,0	1,3
Ej. Comp. 13	37.164	14.111	4.034	939	39,6	1,7
Ej. Comp. 14	16.593	7.709	2.542	663	25,0	2,4
Ej. Comp. 15	47.127	15.488	4.024	881	53,5	1,3
Ej. Comp. 16	22.066	9.470	2.985	751	29,4	2,1
Ej. Comp. 17	11.627	6.437	2.377	666	17,5	3,8
Ej. Comp. 18	17.063	7.810	2.546	667	25,6	2,3
Ej. Comp. 19	34.788	12.138	3.289	758	45,9	1,4
Ej. Comp. 20	10.755	6.638	2.652	786	13,7	4,8
Ej. Comp. 21	53.524	17.221	4.406	953	56,2	1,3
Ej. Comp. 22	28.178	10.815	3.125	741	38,0	1,7
Ej. Comp. 23	36.174	13.602	3.899	914	39,6	1,6
Ej. Comp. 24	16.153	8.048	2.803	751	21,5	2,9
Ej. Comp. 25	19.388	8.702	2.860	749	25,9	0,7
Ej. 3	18.414	7.257	2.269	596	30,9	1,6
Ej. Comp. 26	6.250	3.236	1.244	384	16,3	2,9

Tabla 8: Resultados de ramificación en ramificaciones por cada 1.000 C mediante ^{13}C NMR de ejemplos y ejemplos comparativos.

Muestra	Ramificaciones de dietilo 1,3	C2 en carbono cuat.	C4	C5	C6+
Ej. 1	4,6	2,0	7,3	2,2	3,1
Ej. 2	4,8	1,9	7,4	2,2	3,2
Ej. Comp. 3	4,7	1,9	7,3	2,6	3,6
Ej. 3	4,7	1,9	7,4	2,3	3,2
Ej. Comp. 27 ***	ND	ND	ND	ND	19,5*
Ej. Comp. 28 ****	ND	ND	ND	ND	11,4*

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

** ND = no detectado.

*** AFFINITY PL 1880

**** DOWLEX 2045 G

Tabla 9: Resultados de la insaturación mediante ^{1}H NMR de ejemplos y ejemplos comparativos.

Muestra	vinilo/1.000 C	cis y trans / 1.000 C	Trisub / 1.000 C	Vinilideno / 1.000 C	Insaturación total / 1.000 C
Ej. 1	0,037	0,032	0,032	0,226	0,38
Ej. 2	0,038	0,033	0,033	0,225	0,38
Ej. Comp. 3	0,039	0,036	0,036	0,232	0,39
Ej. 3	0,045	0,038	0,102	0,235	0,42
Ej. Comp. 27 ***	0,040	0,064	0,123	0,043	0,27
Ej. Comp. 28 ****	0,283	0,049	0,042	0,055	0,43

*** AFFINITY PL 1880

**** DOWLEX 2045G

Tabla 10: Resultados DSC de Ejemplos y Ejemplos Comparativos.

Muestra		T_m(ºC)	Calor de fusión (J/g)	% de cristalinidad	T_c (ºC)
Ej. 1		107,6	135,6	46,4	95,3
Ej. 2		107,6	136,4	46,7	95,3
Ej. Comp. 3		107,3	136,2	46,6	95,6
Ej. 3		107,6	141,1	48,3	95,3

Formulaciones

Se fabricaron películas por soplado, y se midieron las propiedades físicas, con diferentes LDPE y un LLDPE, LLDPE1 (DOWLEX 2045G). El LLDPE1 tenía un "índice de fusión de 1,0 (MI o I2) y una densidad de 0,920 g/cm^3". Las películas se fabricaron a 20% en peso y 80% en peso del LDPE respectivo, basado en el peso del LDPE y LLDPE1.

Cada formulación se mezcló con un mezclador gravimétrico MAGUIRE. Se añadió un adyuvante de procesamiento de polímeros (PPA), DYNAMAR FX-5920A a cada formulación. El PPA se agregó a "1,125% en peso de mezcla madre", basado en el peso total del peso de la formulación. La mezcla madre PPA (Ingenia AC-01-01, disponible de Ingenia Polymers) contenía 8% en peso de DYNAMAR FX-5920A en un vehículo de polietileno. Esto equivale a 900 ppm de PPA en el polímero.

El LLDPE1 también se usó como el LLDPE en las películas fabricadas con rendimiento máximo. Todas estas muestras se realizaron con 80% en peso de DOWLEX 2045G y 20% en peso de LDPE.

Producción de películas sopladas

Las películas sopladas de una sola capa se fabricaron con una boquilla de 20,3 cm (8 pulgadas) con un "tornillo Davis Standard Barrier II" de polietileno. Se utilizó refrigeración externa mediante un anillo de refrigeración y refrigeración interna de la burbuja. Los parámetros generales de las películas sopladas utilizados para producir cada película soplada como se muestran en la Tabla 11. Las temperaturas son las temperaturas más cercanas a la tolva de gránulos (Barril 1), y en orden creciente, a medida que el polímero era extruido a través de la boquilla.

Tabla 11: Condiciones de fabricación de películas sopladas para películas.

% de LDPE	0 y 20	80
Relación de soplado (BUR)	2,5	2,5
Producción (kg/h) ((lb/h)), Relación estándar	113 (250)	113 (250)
Espesor de la película	2,0	2,0
Espacio de boquilla (µm) ((mil))	1.778 (70)	1.778 (70)
Temperatura del aire (ºC) ((ºF))	7 (45)	7 (45)
Perfil de temperatura (ºC) ((ºF))		
Barril 1	177 (350)	177 (350)
Barril 2	218 (425)	229 (445)
Barril 3	193 (380)	185 (365)
Barril 4	163 (325)	204 (400)
Barril 5	163 (325)	174 (345)
Temperatura de pantalla	221 (430)	174 (345)
Adaptador	221 (430)	227 (440)
Bloque	221 (430)	227 (440)
Boquilla inferior	227 (440)	227 (440)
Boquilla interna	227 (440)	227 (440)
Boquilla superior	227 (440)	227 (440)

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

Las muestras de película se produjeron a una velocidad controlada y a una velocidad máxima. La velocidad controlada fue de 113 kg/h (250 lb/h), que es igual a una velocidad de producción de 0,66 g/s/cm (10,0 lb/h/pulgadas) de circunferencia de la boquilla. El diámetro de boquilla usado para las pruebas de producción máxima fue una boquilla de 20,3 cm (8 pulgadas), de modo que, para la velocidad controlada, como ejemplo, la conversión entre "kg/h (lb/h)" y "g/s/cm (lb/h/pulgada)" de circunferencia de la boquilla se muestra en la Ecuación 15. Del mismo modo, dicha ecuación se puede usar para otras velocidades, tal como la velocidad máxima, sustituyendo la velocidad máxima en la Ecuación 15 para determinar los "g/s/cm (lb/h/pulgada)" de circunferencia de la boquilla.

$$g/s/cm\ (Lb/H/pulgada)\ Circunferencia\ de\ la\ boquilla = ((113\ kg/h)\ (250\ Lb/H))\ /\ (8 * \pi) = 10$$

(Ec. 15)

La velocidad máxima para una muestra dada se determinó aumentando la velocidad de producción al punto donde la estabilidad de la burbuja fue el factor limitante. El perfil de la extrusora se mantuvo para ambas muestras (velocidad estándar y velocidad máxima), sin embargo, la temperatura de fusión fue mayor para las muestras de velocidad máxima, debido a la mayor velocidad de cizalla con una mayor velocidad del motor (rpm, revoluciones por minuto). La estabilidad máxima de la burbuja se determinó tomando la burbuja en el punto donde no se quedaría asentada en el anillo de enfriamiento. En ese punto, la velocidad se redujo hasta donde la burbuja se recolocó en el anillo de enfriamiento, y luego se recogió una muestra. El enfriamiento sobre la burbuja se ajustó ajustando el anillo de enfriamiento y manteniendo la burbuja. Esto se consideró como la máxima velocidad de producción mientras se mantenía la estabilidad de la burbuja.

Las propiedades de la película se enumeran en las Tablas 12-14. Como se ve en la Tabla 12, se ha descubierto que los ejemplos de la invención tienen excelentes propiedades ópticas de turbidez, brillo, y transparencia en comparación con el LDPE de mayor resistencia en estado fundido, Ejemplo comparativo 3, mezcla (Película nº. 1) y LLDPE al 100% (Película nº. 7) a velocidades estándar. Todas las películas de mezcla de ejemplos de la invención tienen una tenacidad similar en términos de ensayos de rasgado (MD) y dardo en comparación con las mezclas de los ejemplos comparativos, lo cual es importante ya que se desea mantener la tenacidad, al tiempo que se mejora la producción.

Como se ve en la Tabla 13, se ha descubierto que los ejemplos de la invención 1 y 2 han mejorado significativamente la producción máxima en comparación con LDPE, Ejemplo comparativo 7, mezcla (Película nº. 12); LDPE, Ejemplo comparativo 26, mezcla (Película nº. 13); y LLDPE al 100 % (Película nº. 14). Todos los ejemplos de la invención tienen excelentes propiedades ópticas de turbidez, brillo, y transparencia en comparación con el LDPE de mayor resistencia en estado fundido, Ejemplo comparativo 3, mezcla (Película nº. 8) y LLDPE al 100% (Película nº. 14) a velocidades máximas. Todas las películas de mezcla LDPE de los ejemplos de la invención tienen una tenacidad similar en términos de ensayos de rasgado (MD), dardo y perforación en comparación con el LDPE de mayor resistencia en estado fundido, Ejemplo comparativo 3, mezcla (Película nº. 8), lo cual es importante ya que se desea mantener la tenacidad, al tiempo que se mejora la producción.

Como se ve en la Tabla 14, se ha descubierto que los ejemplos de la invención tienen excelentes propiedades ópticas de turbidez, brillo, y transparencia, en comparación con el LDPE de mayor resistencia en estado fundido, Ejemplo comparativo 3, mezcla (Película nº. 15) a velocidades estándar. Todas las películas de mezcla de los ejemplos I de la invención tienen una tenacidad similar o mejorada en términos de ensayos de rasgado (MD), dardo y perforación, en comparación con el LDPE de mayor resistencia en estado fundido, Ejemplo comparativo 3, mezcla (Película nº. 15) a velocidades estándar, lo cual es importante, ya que se desea mantener la tenacidad, al tiempo que se se mejora la producción.

Tabla 12: Propiedades de película de las formulaciones n.º 1-7 de 80 % LLDPE1/20 % LDPE producidas a 50,8 µm (2 mil) a velocidad estándar de 113 kg/h (250 lb/h) (boquilla de 20,3 cm (8")).

nº. de película	1	2	3	4	5	6	7
Componente 1	LLDPE1	LLDPE1	LLDPE1	LLDPE1	LLDPE1	LLDPE1	LLDPE1
Componente 1 % en peso	80	80	80	80	80	80	100
Componente 2	Ej. Comp.3	Ej. 1	Ej. 2	Ej. Comp. 1	Ej. Comp. 7	Ej. Comp. 26	NA
Componente 2 % en peso	20	20	20	20	20	20	NA
Turbidez (%)	15,9	11,7	10,5	8,9	7,7	8,7	17,0
Turbidez, interna (%)	3,0	3,2	3,1	3,7	2,9	3,8	5,2
Brillo a 45 grados (%)	42,9	53,7	58,1	65,4	67,8	68,1	42,7
Transparencia (%)	81,7	89,5	92,1	95,3	97,2	96,2	97,6
Rasgado en DM, Elmendorf tipo B (g)	449	422	413	443	469	453	885
Rasgado en DT, Elmendorf tipo B (g)	1.271	1.159	1.312	1.245	1.547	1.296	1.095
Rasgado en DM, normalizado (g/µm) ((g/mil))	8,2 (211)	7,8 (201)	7,8 (199)	8,3 (213)	8,5 (217)	8,7 (223)	16,5 (424)
Rasgado en DT, normalizado (g/µm) ((g/mil))	23,3 (598)	21,5 (550)	24,5 (629)	23,3 (598)	27,7 (709)	24,3 (622)	20,2 (519)
Dardo A (g)	262	244	274	268	283	268	463
Perforación (J/cm^3) ((pie-lb/pulgada^3))	17,6 (214)	18,3 (223)	17,4 (212)	18,6 (226)	20,6 (251)	17,4 (212)	24,8 (302)
Módulo secante 2% en DM (MPa)((psi))	188 (27.209)	189 (27.332)	180 (26.151)	198 (28.647)	195 (28.258)	191 (27.750)	183 (26.515)
Módulo secante 2% en DT (MPa)((psi))	236 (34.168)	233 (33.724)	226 (32.705)	238 (34.487)	221 (31.981)	234 (34.003)	213 (30.823)
Tensión de contracción en DM (MPa) ((psi))	0,082 (11,82)	0,091 (13,21)	0,077 (11,21)	0,067 (9,64)	0,083 (12,08)	0,062 (8,94)	0,021 (2,99)
Tensión de contracción en DT (MPa) ((psi))	0,003 (0,49)	0,004 (0,57)	0,004 (0,57)	0,004 (0,58)	0,0035 (0,51)	0,0043 (0,63)	0,004 (0,58)
Espesor (µm) ((mil))	53,9 (2,12)	53,3 (2,1)	50,3 (1,98)	52,1 (2,05)	52,8 (2,08)	52,8 (2,08)	52,8 (2,08)
Altura de la línea de congelación (cm) ((pulgadas))	81,3 (32)	81,3 (32)	81,3 (32)	81,3 (32)	81,3 (32)	81,3 (32)	81,3 (32)
Temperatura de fusión	219 (427)	218 (424)	217(423)	216,7 (422)	219 (427)	216 (421)	222 (431)

Tabla 13: Propiedades de película de las formulaciones n.º 8-14 de 80 % LLDPE1/20 % LDPE y 100 % LLDPE1 producidas a 50,8 µm (2 mil) a una velocidad máxima (boquilla de 20,3 cm (8")).

nº. de película	8	9	10	11	12	13	14
Componente 1	LLDPE1	LLDPE1	LLDPE1	LLDPE1	LLDPE1	LLDPE1	LLDPE1
Componente 1 % en peso	80	80	80	80	80	80	100
Componente 2	Ej. Comp. 3	Ej. 1	Ej.2	Ej. Comp. 1	Ej. Comp. 7	Ej. Comp. 26	NA
Componente 2 % en peso	20	20	20	20	20	20	NA
Turbidez (%)	14,4	10,7	10,4	9,5	8,4	9,7	21,0
Turbidez, interna (%)	3,6	3,7	3,6	4,1	3,6	4,4	5,4
Brillo a 45 grados (%)	46,6	59,5	59,9	65,5	66,4	66,1	35,3
Transparencia (%)	85,6	92,5	92,7	95,3	95,9	95,7	95,8
Rasgado en DM (g)	428	461	416	428	369	514	909
Rasgado en DT (g)	1.427	1.389	1.449	1.275	1.517	1.260	1.065
Rasgado en DM, normalizado (g/µm) ((g/mil))	7,8 (201)	8,6 (220)	7,6 (194)	8,0 (205)	6,8 (173)	9,5 (243)	16,7 (429)
Rasgado en DT, normalizado (g/µm) ((g/mil))	24,8 (635)	25,3 (649)	26,4 (677)	23,8 (610)	27,3 (701)	22,9 (588)	19,3 (496)
Dardo A (g)	232	256	253	256	247	256	439
Perforación (J/cm^3) ((pie-lb/pulgada^3))	16,3 (199)	18,9 (230)	17,7 (216)	16,8 (204)	18,2 (222)	18,9 (230)	25,5 (311)
Módulo secante 2% en DM (MPa)((psi))	187 (27.176)	197 (28.549)	190 (27.531)	198 (28.661)	196 (28.450)	187 (27.086)	182 (26.431)
Módulo secante 2% en DT (MPa)((psi))	239 (34.710)	241 (34.997)	225 (32.682)	238 (34.449)	212 (30.765)	231 (33.513)	228 (33.035)
Tensión de contracción en DM (MPa) ((psi))	0,09 (13,17)	0,08 (11,62)	0,075 (10,91)	0,072 (10,50)	0,095 (13,75)	0,054 (7,76)	0,021 (3,01)
Tensión de contracción en DT (MPa) ((psi))	0,004 (0,62)	0,003 (0,46)	0,003 (0,47)	0,004 (0,64)	0,002 (0,33)	0,004 (0,52)	0,003 (0,39)
Espesor (µm) ((mil))	5,70 (2,24)	54,0 (2,11)	53,3 (2,1)	53,1 (2,09)	53,1 (2,09)	53,3 (2,1)	52,3 (2,06)
Altura de la línea de congelación (cm) ((pulgadas))	177,8 (70)	175,3 (69)	170,2 (67)	152,4 (60)	177,8 (70)	149,9 (59)	144,8 (57)
Temperatura de fusión (ºC) ((ºF))	241 (466)	237 (459)	236 (456)	231 (447)	236 (457)	231 (447)	231 (447)
Producción a velocidad máxima (kg/h) ((lb/h))	229 (504)	220 (484)	216 (476)	197 (434)	212 (467)	201 (443)	157 (345)
Producción a velocidad máxima (g/s/cm) ((lb/h/?))	1,33 (20,1)	1,28 (19,3)	1,25 (18,9)	1,14(17,3)	1,23 (18,6)	1,16 (17,6)	0,91 (13,7)

Tabla 14: Propiedades de película de las formulaciones n.º 15-20 de 20 % LLDPE1/80 % LDPE y 100 % LLDPE1 producidas a 50,8 µm (2 mil) a velocidad estándar de 113 kg/h (250 lb/h) (boquilla de 20,3 cm (8")).

nº. de película	15	16	17	18	19	20
Componente 1	LLDPE1	LLDPE1	LLDPE1	LLDPE1	LLDPE1	LLDPE1
Componente 1 % en peso	20	20	20	20	20	20
Componente 2	Ej. Comp. 3	Ej. 1	Ej. 2	Ej. Comp. 1	Ej. Comp. 7	Ej. Comp. 26
Componente 2 % en peso	80	80	80	80	80	80
Turbidez (%)	36,40	25,56	22,42	16,96	10,44	14,98
Turbidez, interna (%)	1,48	2,49	1,75	2,39	1,42	3,04
Brillo a 45 grados (%)	17,40	25,20	28,40	37,20	52,20	43,32
Transparencia (%)	48,78	63,84	67,35	74,86	89,48	80,58
Rasgado en DM (g)	105	130	129	185	232	218
Rasgado en DT (g)	297	322	334	329	348	354
Rasgado en DM, normalizado (g/µm) ((g/mil))	2,1 (54)	2,5 (64)	2,5 (63)	3,3 (85)	4,3 (111)	4,0 (102)
Rasgado en DT, normalizado (g/µm) ((g/mil))	5,9 (152)	6,1 (156)	6,4 (164)	6,0 (153)	6,5 (166)	6,6 (168)
Dardo A (g)	139	163	160	130	136	103
Perforación (J/cm^3) ((pie-lb/pulgada^3))	5,6 (68)	6,2 (75)	6,4 (78)	5,0 (61)	7,4 (90)	4,7 (57)
Módulo secante 2% en DM (MPa)((psi))	208 (30.149)	198 (28.775)	191 (27.696)	182 (26.337)	221(32.082)	171 (24.784)
Módulo secante 2% en DT (MPa)((psi))	235 (34.062)	230 (33.321)	223 (32.296)	214 (31.043)	263 (38.086)	206 (29.890)
Tensión de contracción en DM (MPa) ((psi))	0,31 (45,11)	0,21 (30,17)	0,25 (36,18)	0,18 (26,04)	0,25 (35,97)	0,13 (19,46)
Tensión de contracción en DT (MPa) ((psi))	0,0023 (0,33)	0,0010 (0,14)	0,0014 (0,20)	0,0026 (0,37)	0,0045 (0,65)	0,0020 (0,29)
Espesor (µm) ((mil))	48,8 (1,92)	51,6 (2,03)	50,6 (1,99)	53,9 (2,12)	52,3 (2,06)	52,6 (2,07)

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende un polímero a base de etileno, que es un polietileno de baja densidad (LDPE) con una densidad de 0,910 a 0,940 g/cm^3 obtenido mediante polimerización por radicales libres de etileno, y en la que el LDPE tiene un parámetro "DPP" medido por GPC-viscosímetro menor que 1,3, según lo determinado por el método descrito en la descripción, tiene un valor gpcBR de 2,5 a 5,5 según lo determinado por el método descrito en la descripción, una MWD(conv) de 9 a 12, un valor Mw cc-GPC de 180.000 a 230.000 g/mol, un valor de Mw (LS-abs)/Mw (cc-GPC) de 3,05 a 3,40 y un valor de Mz cc-GPC de 700.000 a 830.000 g/mol.

2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el polímero tiene una resistencia en estado fundido mayor que 20 cN, según lo determinado por el método descrito en la descripción.

3. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polímero tiene un índice de fusión (I2) de 0,01 a 1 g/10 min, medido de acuerdo con la norma ASTM D 1238-10, condición 190ºC/2,16 kg, método A.

4. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polímero tiene una resistencia en estado fundido de al menos 22 cN y menos de 27 cN, según lo determinado por el método descrito en la descripción.

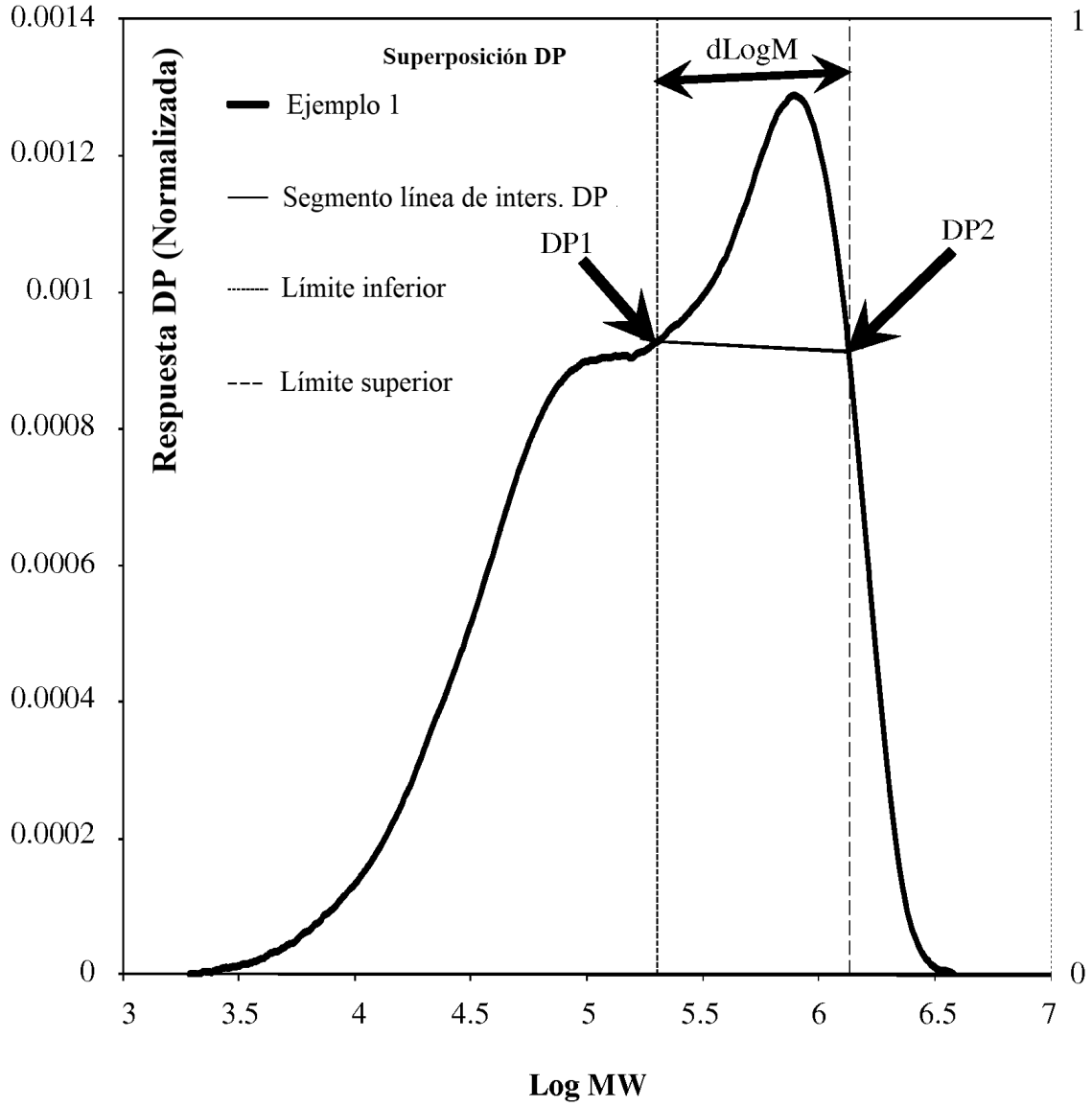
5. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polímero tiene una relación de viscosidad (V0,1 / V100, a 190ºC) de 25 a 35.

6. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polímero a base de etileno es un polietileno de baja densidad (LDPE) formado mediante una polimerización por radicales libres a alta presión de etileno.

7. Un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de la composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

8. El artículo de acuerdo con la reivindicación 7, en donde el artículo es una película.

FIGURA 1



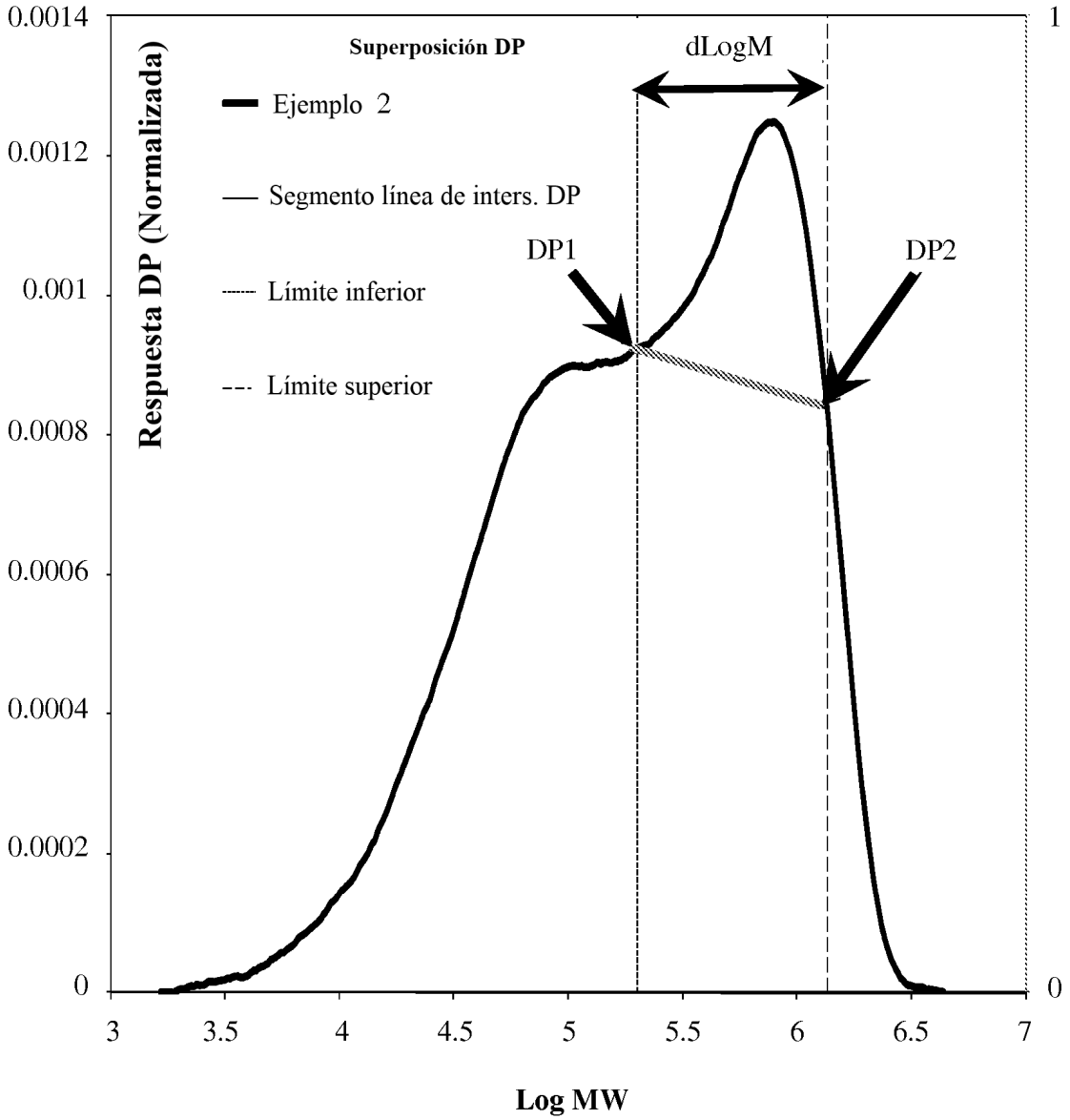
Cálculo de DPP

MW Bajo = 200.000
MW Alto = 1.355.000

Pendiente = (DP2-DP1)/DP2/dLogM
DPSF = abs(pendiente) + 0,001

DPP = Log (DPSF) + 2

FIGURA 2



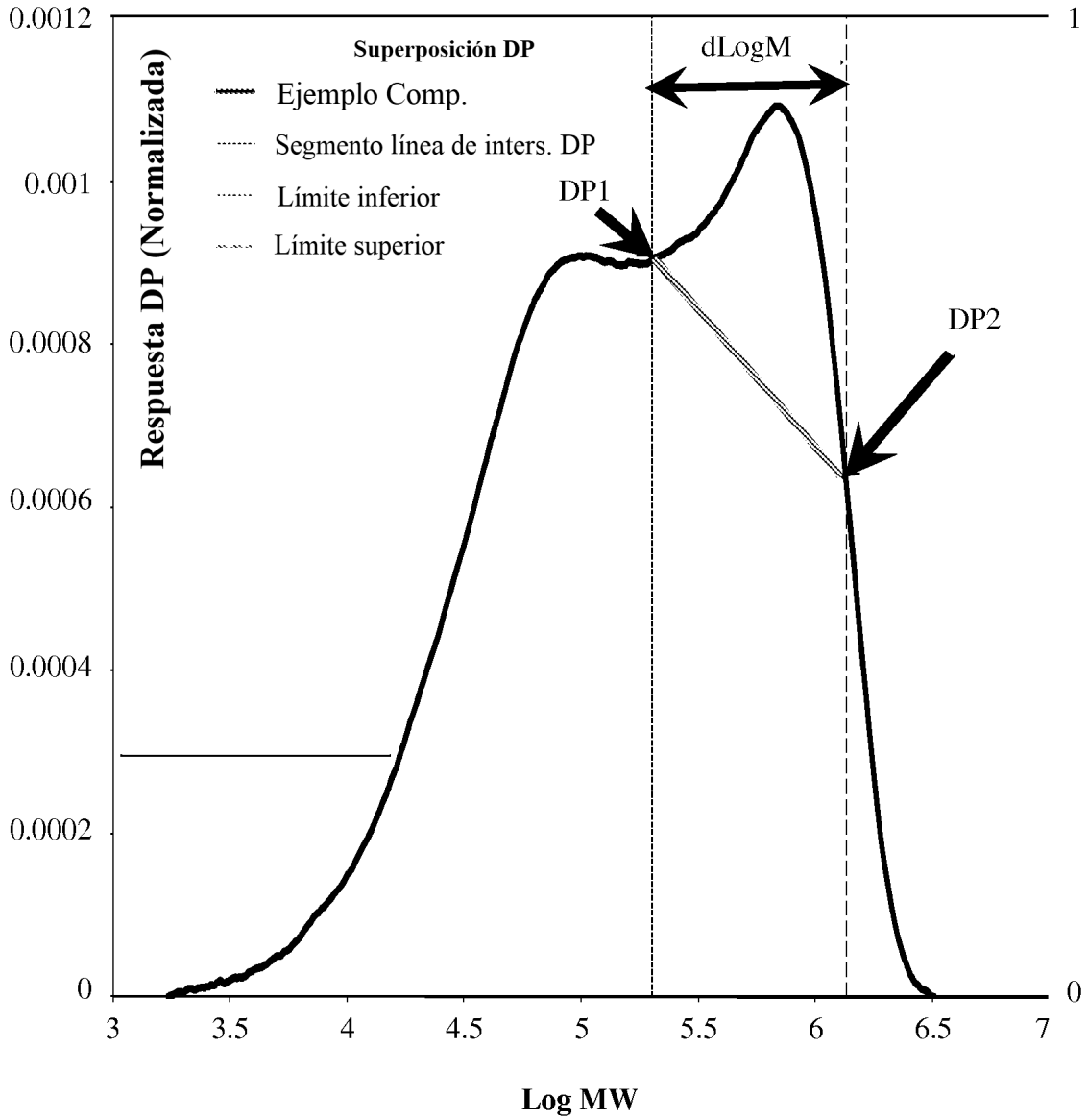
Cálculo de DPP

MW Bajo = 200.000
MW Alto = 1.355.000

Pendiente = (DP2-DP1)/DP2/dLogM
DPSF = abs(pendiente) + 0,001

DPP = Log (DPSF) + 2

FIGURA 3



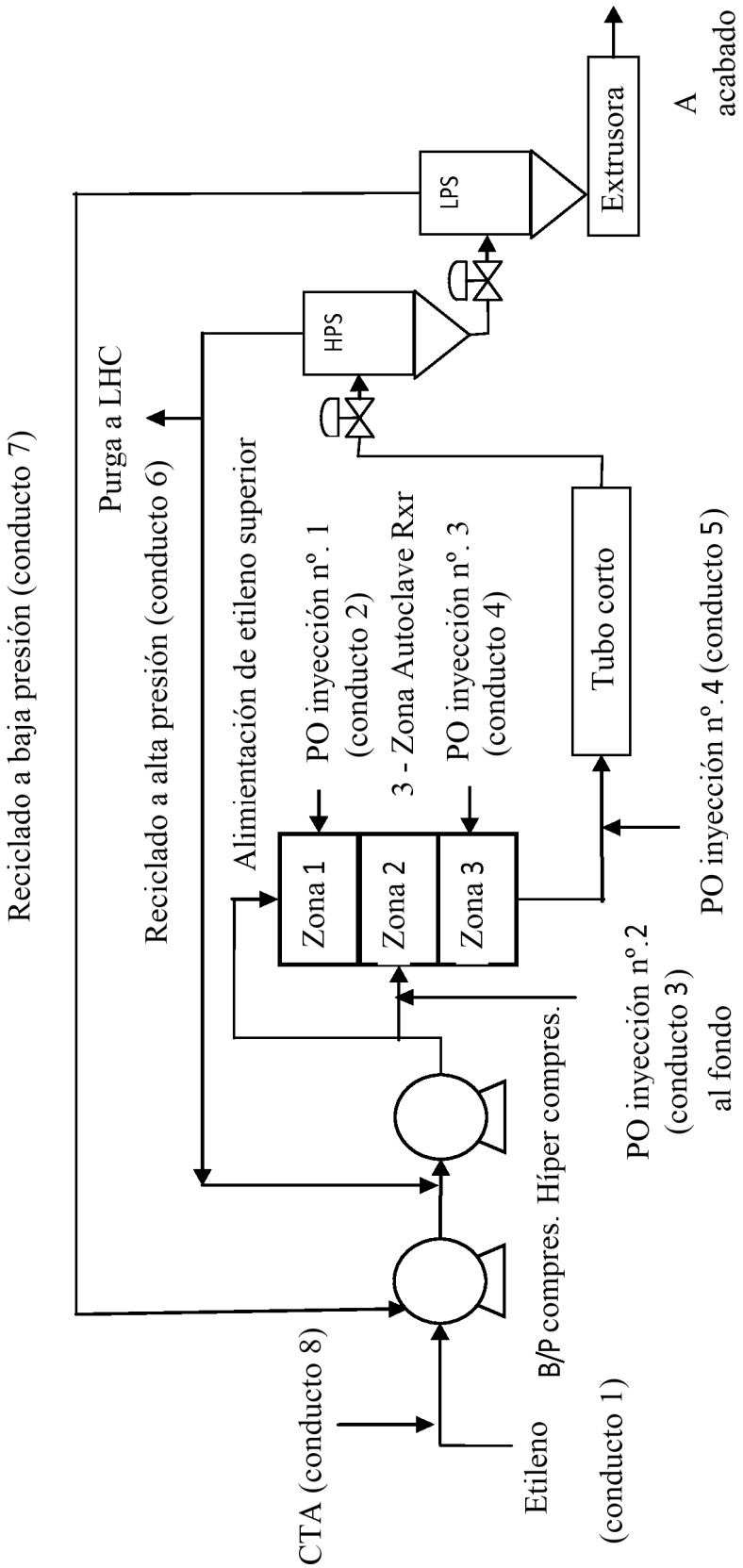
Cálculo de DPP

MW Bajo = 200.000
MW Alto = 1.355.000

Pendiente = (DP2-DP1)/DP2/dLogM
DPSF = abs(pendiente) + 0,001

DPP = Log (DPSF) + 2

FIGURA 4


Reciclado a baja presión (conducto 7)
Purga a LHC
Reciclado a alta presión (conducto 6)
Alimentación de etileno superior
HPS
LPS
Extrusora
A acabado
PO inyección nº. 1 (conducto 2)
3 - Zona Autoclave Rxr
PO inyección nº. 3 (conducto 4)
Tubo corto
Zona 1
Zona 2
Zona 3
PO inyección nº. 4 (conducto 5)
PO inyección nº.2 (conducto 3)
al fondo
B/P compres.
Híper compres.
CTA (conducto 8)
Etileno
(conducto 1)