(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 716 549**

(51) Int. Cl.:

C08L 23/08 (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.03.2011 PCT/US2011/027912**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **22.12.2011 WO11159376**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.03.2011 E 11708669 (4)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.01.2019 EP 2580279**

(54) Título: **Composiciones poliméricas basadas en etileno para su uso como componente de mezcla en aplicaciones de película retráctil**

(30) Prioridad:

14.06.2010 US 814902

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.06.2019

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

KARJALA, TERESA;
CONG,RONGJUAN;
TICE, COLLEEN;
HAYNE, SARAH;
DEMIRORS, MEHMET y
KARDOS, LORI

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 716 549 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones poliméricas basadas en etileno para su uso como componente de mezcla en aplicaciones de película retráctil

Antecedentes de la invención

Durante años han existido muchas variedades de polímeros de polietileno polimerizado, incluyendo los preparados usando química de radicales libres de alta presión (LDPE), polietileno lineal de baja densidad más tradicional (LLDPE) típicamente preparado usando catalizadores de Ziegler-Natta o catalizadores de metaloceno o catalizadores de geometría restringida. Algunos polietilenos lineales, pero también algunos polietilenos sustancialmente lineales, contienen una ligera cantidad de ramificación de cadena larga. Aunque estos polímeros tienen aspectos positivos y negativos variables - dependiendo de la aplicación y uso final - todavía se demanda más control sobre la estructura del polímero.

Los inventores han encontrado que los catalizadores de pos-metaloceno pueden polimerizar eficazmente etileno para dar lugar a polímeros y composiciones poliméricas que tienen perfiles de distribución de comonómero controlados, al tiempo que también se controlan los niveles de insaturación en el polímero.

Breve sumario de la invención

La presente invención proporciona una composición polimérica basada en etileno, el método de producción de la misma y películas preparadas a partir de la misma. En una realización, la invención es una composición polimérica basada en etileno caracterizada por una Constante de Distribución de Comonómero (CDC) mayor de aproximadamente 45, más preferentemente mayor de 50, lo más preferentemente mayor de 95, y tan elevada como 400, por ejemplo, tan elevada como 350, o en la alternativa, tan elevada como 300, o en la alternativa, tan elevada como 250, o en la alternativa, tan elevada como 200, en la que la composición tiene menos de 120 unidades de insaturación total/1.000.000 C, por ejemplo, menos de 110 unidades de insaturación total/1.000.000, o en la alternativa, menos de 100 unidades de insaturación total/1.000.000C, o en la alternativa, menos de 80 unidades de insaturación total/1.000.000C, o en la alternativa, menos de 70 unidades de insaturación total/1.000.000C. En la que la composición se caracteriza de forma adicional por comprender una relación de PM a cada temperatura que es menor o igual que 1, para cada fracción que comprende más de un 1,0 % en peso, lo que representa el área de la fracción dividida entre el área total de todas las fracciones. Preferentemente, la composición tiene menos de 15 unidades de insaturación trisustituidas/1.000.000C, por ejemplo, menos de 12 unidades de insaturación trisustituida/1.000.000C, o en la alternativa, menos de 10 unidades de insaturación trisustituida/1.000.000C, o en la alternativa, menos de 8 unidades de insaturación trisustituida/1.000.000C, o en la alternativa, menos de 5 unidades de insaturación trisustituida/1.000.000C. Preferentemente, las composiciones poliméricas basadas en etileno comprenden hasta aproximadamente 3 ramificaciones de cadena larga/1000 carbonos, más preferentemente de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 3 ramificaciones de cadena larga/1000 carbonos. La composición polimérica basada en etileno puede tener una relación de viscosidad a cizalladura nula (ZSVR) de al menos 2 y/o menor de 50. Las composiciones poliméricas basadas en etileno de la invención tienen un ZSVR dentro del intervalo de al menos 2, por ejemplo, al menos 2,5, o en la alternativa, al menos 4, y/o menos de 50, por ejemplo menos de 30. Las composiciones poliméricas basadas en etileno se pueden caracterizar de forma adicional por comprender menos de 20 unidades de insaturación de vinilideno/1.000.000C, por ejemplo, menos de 18 unidades de insaturación de vinilideno/1.000.000C, o en la alternativa, menos de 15 unidades de insaturación de vinilideno/1.000.000C, o en la alternativa, menos de 12 unidades de insaturación/1.000.000 C, o en la alternativa, menos de 10 unidades de insaturación de vinilideno/1.000.000C. Las composiciones poliméricas basadas en etileno de la invención pueden tener una distribución bimodal de peso molecular (MWD) o una MWD multi-modal. Las composiciones poliméricas basadas en etileno de la invención también pueden tener una MWD monomodal. Las composiciones poliméricas basadas en etileno de la invención pueden tener un perfil de distribución comonomérico que comprende una distribución mono o bimodal de 35 ºC a 120 ºC, excluyendo la purga. El perfil de distribución comonomérico se obtiene por medio de separación por elución y cristalización (CEF). Las composiciones poliméricas basadas en etileno de la invención pueden comprender un pico de fusión DSC individual. Las composiciones poliméricas basadas en etileno de la invención también pueden comprender picos de fusión bimodales o múltiples. Las composiciones poliméricas basadas en etileno pueden comprender un peso molecular promedio expresado en peso (M_w) de 17.000 a 220.000 g/mol, por ejemplo, de 60.000 a 220.000 g/mol, de 80.000 a 200.000 g/mol, de 70.000 a 140.000 g/mol. Las composiciones también pueden tener una distribución de peso molecular bimodal.

Preferentemente, la composición polimérica basada en etileno de la invención comprende además un índice de fluidez igual o menor de 0,90 g/10 minutos y/o una densidad menor de 0,945 g/cc y/o mayor de 0,92 g/cc, preferentemente mayor de 0,92 g/cc y/o menor de 0,94 g/cc.

La fracción en peso acumulada puede ser menor de 0,10 para las fracciones con una temperatura de hasta 50 ºC, y preferentemente la fracción en peso acumulada no es menor de 0,03 para las fracciones con una temperatura de hasta 85 ºC.

Las composiciones poliméricas basadas en etileno de la invención se pueden caracterizar de forma adicional por comprender:

(a) un Componente A que es un 20-65 % en peso de la composición con un MI menor de 0,3 y que tiene una densidad mayor que el Componente B con una diferencia de densidad entre el Componente B y A mayor de 0,005 g/cc

(b) un Componente B que tiene un MI mayor que el del Componente A

(c) con un polímero total que tiene un MI igual o menor de 0,9 y una densidad menor de 0,945 g/cc y mayor de 0,92 g/cc.

Las composiciones poliméricas basadas en etileno de la invención se pueden caracterizar por consumir menos de 20 unidades de insaturación de vinilideno/1.000 unidades de carbono y/o por comprender menor de 20 unidades de insaturación trisustituidas/1.000 unidades de C.

La presente invención además proporciona de forma adicional una composición termostática que comprende la composición polimérica basada en etileno de la invención descrita anteriormente y opcionalmente uno o más polímeros.

La presente invención además proporciona una película que comprende (1) al menos una capa que comprende una composición termoplástica que comprende (a) la composición polimérica basada en etileno de la invención y (b) opcionalmente uno o más polímeros; y (2) opcionalmente una o más capas.

La presente invención además proporciona una estructura de multicapa que comprende una película que comprende (1) al menos una capa que comprende una composición termoplástica que comprende (a) la composición polimérica basada en etileno de la invención y (b) opcionalmente uno o más polímeros; y (2) opcionalmente una o más capas.

La presente invención además proporciona un dispositivo de almacenamiento que comprende una película, por ejemplo una película retráctil, que comprende (1) al menos una capa que comprende una composición termoplástica que comprende (a) la composición polimérica basada en etileno de la invención y (b) opcionalmente uno o más polímeros; y (2) opcionalmente una o más capas.

También se contemplan los artículos que comprenden las composiciones poliméricas novedosas, especialmente en forma de al menos una capa de película. Otras realizaciones incluyen formulaciones termoplásticas que comprenden la composición basada en etileno novedosa de la invención y al menos un polímero natural o sintético.

También se contemplan los artículos fabricados que comprenden las composiciones poliméricas basadas en etileno de la invención, especialmente al menos una capa de película, como son las formulaciones termoplásticas que comprenden las composiciones y al menos un polímero sintético o natural, especialmente en las que el polímero sintético es LDPE y el % de LDPE es mayor de un 30 % en el que una película soplada que comprende la formulación tiene una tensión de contracción MD mayor de 15 cN, una perforación mayor de 60 pie-libra/pulgada^3 (4,97 N·m/cm^3) y/o un brillo menor de un 20 %.

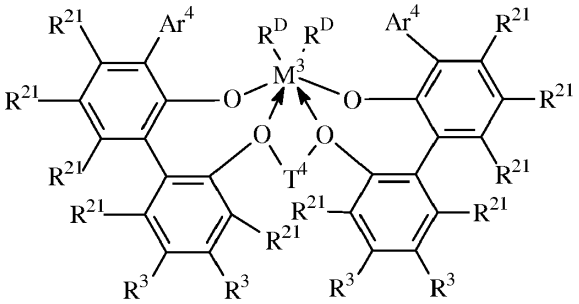
Las composiciones poliméricas basadas en etileno de la invención pueden estar al menos parcialmente reticuladas (al menos un 5 % en peso de gel).

Las composiciones poliméricas basadas en etileno de la invención se pueden caracterizar por tener una relación de viscosidad a 190 ºC a 0,1 rad/s con respecto a viscosidad a 190 ºC a 100 rad/s mayor de 8,5, tal y como viene determinado por medio de espectroscopia mecánica dinámica y/o se pueden caracterizar por tener un ángulo de fase menor de 65 grados y mayor de 0 grados a un módulo complejo de 10.000 Pa tal y como viene determinado por medio de espectroscopia mecánica dinámica a 190 ºC. Las composiciones poliméricas basada en etileno de la invención también se pueden caracterizar por tener un M_w/M_n menor de 10 y preferentemente menor de 4, pero preferentemente mayor de 2.

En otra realización, la presente invención es un proceso que comprende:

(A) polimerizar etileno y opcionalmente una o más α-olefinas en presencia de un catalizador para formar un polímero basado en etileno semi-cristalino en un primer reactor o una primera parte de un reactor de multi-parte;

(B) hacer reaccionar el etileno recién suministrado y opcionalmente una o más α-olefinas en presencia de un segundo catalizador que comprende un catalizador organometálico formando de este modo una composición polimérica basada en etileno en al menos un reactor o una parte posterior de un reactor de multi-parte, en la que el catalizador de (A) y (B) puede ser el mismo o diferente y cada uno es un complejo metálico de un ariloxiéter polivalente que corresponde a la fórmula:



en la que M^3 es Ti, Hf o Zr, preferentemente Zr;

Ar^4 es independientemente de cada aparición un grupo arilo C_{9-20} sustituido, en el que los sustituyentes, independientemente en cada aparición, están seleccionados entre el grupo que consiste en alquilo; cicloalquilo; y grupos arilo; y derivados con sustitución halo-, trihidrocarbisililo y halohidrocarbilo de los mismos, con la condición de que al menos un sustituyente no tenga co-planaridad con el grupo arilo al cual se encuentra unido;

T^4 independientemente de cada aparición es un grupo alquileno C_{2-20}, cicloalqueno o cicloalquenileno, o uno de sus derivados sustituido de forma inerte.

R^{21} independientemente de cada aparición es hidrógeno, grupo halo, hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, trihidrocarbilsililhidrocarbilo, alcoxi o di(hidrocarbil)amino de hasta 50 átomos sin contar hidrógeno.

R^3 independientemente de cada aparición es hidrógeno, grupo halo, hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, trihidrocarbilsililhidrocarbilo, alcoxi o amino de hasta 50 átomos sin contar hidrógeno, o dos grupos R^3 sobre el mismo anillo arileno junto o un R^3 y un grupo R^{21} sobre el mismo anillo arileno o diferente forman juntos un grupo ligando divalente ligado al grupo arileno en dos posiciones o unen dos anillos arileno diferentes de forma conjunta;

R^D, independientemente de cada aparición es un grupo halo o hidrocarbilo o trihidrocarbilsililo de hasta 20 átomos sin contar hidrógeno, o 2 grupos R^D juntos son un grupo hidrocarbileno, hidrocarbadiilo, dieno o poli(hidrocarbil)silileno, especialmente cuando la reacción de la etapa (B) tiene lugar por medio de polimerización de injerto.

En otra realización, la presente invención es un método de caracterización de un polímero basado en etileno para una distribución de composición comonomérica (CDC), en el que CDC se calcula a partir del perfil de distribución de comonómero por medio de CEF y CDC se define como Índice de Distribución de Comonómero dividido entre el Factor de Forma de Distribución de Comonómero multiplicando por 100 como se muestra en la Ecuación 1, Figura 1, y en el que el Índice de Distribución de Comonómero representa la fracción total en peso de cadenas poliméricas, variando el contenido de comonómero de 0,5 de contenido mediano de comonómero ($C_{mediana}$) y 1,5 de $C_{mediana}$ de 35,0 a 119,0 ºC, y en el que el Factor de Forma de Distribución de Comonómero se define como la relación de la semianchura del perfil de distribución de comonómero dividido entre la desviación típica del perfil de distribución de comonómero a partir de la temperatura máxima (Tp) y en el que el método comprende las siguientes etapas:

En otra realización, la presente invención es un método de caracterización de un polímero basado en etileno para una distribución de composición comonomérica (CDC), en el que CDC se calcula a partir del perfil de distribución de comonómero por medio de CEF, y CDC se define como Índice de Distribución de Comonómero dividido entre el Factor de Forma de Distribución de Comonómero multiplicando por 100 como se muestra en la Ecuación 1, Figura 1, y en el que el Índice de Distribución de Comonómero representa la fracción total en peso de cadenas poliméricas, variando el contenido de comonómero de 0,5 de contenido mediano de comonómero ($C_{mediana}$) y 1,5 de $C_{mediana}$ de 35,0 a 119,0 ºC, y en el que el Factor de Forma de Distribución de Comonómero se define como la relación de la semianchura del perfil de distribución de comonómero dividido entre la desviación típica del perfil de distribución de comonómero a partir de la temperatura máxima (Tp) y en el que el método comprende las siguientes etapas:

(A) Obtener una fracción en peso a cada temperatura (T) ($w_T(T)$) de 35,0°C a 119,0°C con una etapa de aumento de temperatura de 0,200 ºC de CEF de acuerdo con la Ecuación 2, como se muestra en la Figura 2

(B) Calcular la temperatura mediana ($T_{mediana}$) a la fracción en peso acumulada de 0,500, de acuerdo con la Ecuación 3, como se muestra en la Figura 3;

(C) Calcular el correspondiente contenido mediano de comonómero en % en moles ($C_{mediana}$) a la temperatura mediada ($T_{mediana}$) mediante el uso de la curva de calibración de contenido de comonómero de acuerdo con la Ecuación 4, como se muestra en la Figura 4;

(D) Construir una curva de calibración de contenido de comonómero por medio del uso de una serie de materiales de referencia con una cantidad conocida de contenido de comonómero, es decir, se analizan once materiales de referencia con distribución de comonómero estrecha (distribución de comonómero mono-modal en CEF desde

35,0 a 119,0 ºC) con un Mw medio expresado en peso de 35.000 a 115.000 (medido por medio de GPC convencional) a un contenido de comonómero que varía de un 0,0 % en moles a un 7,0 % en moles, con CEF en las mismas condiciones experimentales especificadas en las secciones experimentales CEF;

(E) Calcular la calibración de contenido de comonómero mediante el uso de la temperatura máxima *(T_p)* de cada material de referencia y su contenido de comonómero; se calcula la calibración a partir de cada material de referencia como se muestra en la Fórmula 4, Figura 4, en la que: R^2 es la constante de correlación;

(F) Calcular el Índice de Distribución de Comonómero a partir de la fracción total en peso con un contenido de comonómero que varía de 0,5*$C_{mediana}$ a 1,5*$C_{mediana}$, y si $T_{mediana}$ es mayor de 98,0°C, el Índice de Distribución de Comonómero se define como 0,95;

(G) Obtener la altura de pico máxima a partir del perfil de distribución de comonómero CEF por medio de la búsqueda del punto de datos para el pico más alto de 35,0 a 119,0 ºC (si los dos picos son idénticos, entonces se escoge el pico de temperatura más bajo); la semianchura se define como la diferencia de temperatura entre la temperatura frontal y la temperatura trasera a la altura correspondiente a la máxima altura de pico, la temperatura frontal a la mitad del pico máximo se busca hacia adelante a partir de 35,0 ºC, mientras que la temperatura trasera a la mitad del pico máximo se busca hacia atrás a partir de 119,0 ºC, en el caso de una distribución bimodal bien definida donde la diferencia en las temperaturas máximas es igual o mayor que 1,1 veces la suma de la semianchura de cada pico, la semianchura de cada composición polimérica basada en etileno de la invención se calcula como el promedio aritmético de la semianchura de cada pico;

(H) Calcular la desviación típica de la temperatura (*Stdev*) de acuerdo con la Ecuación 5, como se muestra en la Figura 5.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona una composición polimérica basada en etileno, un método de producción de la misma, artículos/películas/estructuras de multi-capa/dispositivos de almacenamiento formados a partir de la misma y un método de producción de los mismos, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, exceptuando que la composición polimérica basada en etileno tiene una densidad dentro del intervalo de 0,900 a 0,965 g/cm^3; por ejemplo, de 0,905 a 0,940 g/cm^3.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona una composición polimérica basada en etileno, un método de producción de la misma, artículos/películas/estructuras de multi-capa/dispositivos de almacenamiento preparados a partir de la misma y un método de producción de los mismos, de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, exceptuando que la composición polimérica basada en etileno tiene un I_{10}/I_2 menor de 20, por ejemplo, dentro del intervalo de 6 a 20.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona artículos/películas/estructuras de multi-capa/dispositivos de almacenamiento preparados a partir del mismo, y un método de preparación del mismo, de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, exceptuando que la película tiene un espesor dentro del intervalo de 0,5 a 5 milésimas de pulgada (de 0,0127 a 0,127 mm).

En una realización alternativa, la presente invención proporciona artículos/películas/estructuras de multi-capa/dispositivos de almacenamiento formados a partir de los mismos y un método de preparación de los mismos, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, exceptuando que la película tiene una tensión de contracción MD mayor de 15 cN, una resistencia a la perforación mayor de 75 pie-libra/pulgada^3 (6,20 N·m/cm^3)) y/o un brillo menor de un 20 %.

Breve descripción de los dibujos

Para los fines de ilustración de la invención, se muestra en los dibujos una forma a modo de ejemplo; se comprende, no obstante, que la presente invención no se limita a las configuraciones e ilustraciones precisas mostradas.

Las Figuras 1-8 ilustran las Ecuaciones 1-8, respectivamente; y

La Figura 9 es un gráfico que ilustra los límites de integración para insaturación de un Ejemplo de la Invención, la línea discontinua significa la posición que puede ser ligeramente diferente y depende de la muestra/catalizador; y

La Figura 10 ilustra las secuencias de pulso modificadas para la insaturación con un espectrómetro de Bruker AVANCE 400 MHz; y

La Figura 11 ilustra las representaciones de estructura química de insaturaciones; y

Las Figuras 12-15 ilustran las Ecuaciones 12-15, respectivamente; y

La Figura 16 es un gráfico que ilustra el perfil de distribución de comonómero del Ejemplo 1; y

La Figura 17 son datos de viscosidad compleja por espectroscopia mecánica dinámica frente a frecuencia para los Ejemplos y Ejemplos Comparativos; y

La Figura 18 es un gráfico que ilustra los datos de tan delta de espectroscopia mecánica dinámica frente a frecuencia de los Ejemplos y Ejemplos Comparativos;

La Figura 19 es un gráfico que ilustra un diagrama de datos de espectroscopia mecánica dinámica de ángulo de fase frente a módulo complejo (diagrama de Van-Gurp Palmen) de los Ejemplos y Ejemplos Comparativos; y

La Figura 20 es un gráfico que ilustra los datos de resistencia en masa fundida a 190 ºC de muestras de tipo 0,5 MI: Ejemplos 1, 2, 3 y 7 y Ejemplo Comparativo 2; y

La Figura 21 es un gráfico que ilustra los datos de resistencia en masa fundida a 190 ºC de muestras de tipo 0,85 MI: Ejemplos 4, 5, 6 y 8 y Ejemplo Comparativo 1; y

La Figura 22 es un gráfico que ilustra un diagrama de GPC Convencional para los Ejemplos 1-5; y

La Figura 23 es un gráfico que ilustra un diagrama de GPC Convencional para los Ejemplo 6-8 y Ejemplos Comparativos 1-2; y

La Figura 24 es un gráfico que ilustra un diagrama de GPC Convencional para los Ejemplos 1-4 y Ejemplo Comparativo 1; y

La Figura 25 ilustra un diagrama de CEF para los Ejemplos 5-8 y Ejemplo Comparativo 2.

La Figura 26 ilustra el diagrama de relación PM para los Ejemplos 1-4 y Ejemplos Comparativos 1-2; y

La Figura 27 ilustra el diagrama de relación PM para los Ejemplos 5-8 y Ejemplos Comparativos 1-2.

Descripción detallada de la invención

La presente invención proporciona una composición polimérica basada en etileno, el método de producción de la misma y películas preparadas a partir de la misma. En una realización, la invención es una composición polimérica basada en etileno caracterizada por una Constante de Distribución de Comonómero (CDC) mayor de aproximadamente 45, más preferentemente mayor de 50, lo más preferentemente mayor de 95, y tan elevada como 400, por ejemplo, tan elevada como 350, o en la alternativa, tan elevada como 300, o en la alternativa, tan elevada como 250, o en la alternativa, tan elevada como 200, en la que la composición tiene menos de 120 unidades de insaturación total/1.000.000 C, por ejemplo, menos de 110 unidades de insaturación total/1.000.000, o en la alternativa, menos de 100 unidades de insaturación total/1.000.000C, o en la alternativa, menos de 80 unidades de insaturación total/1.000.000C, o en la alternativa, menos de 70 unidades de insaturación total/1.000.000C. Preferentemente, la composición tiene menos de 15 unidades de insaturación trisustituida/1.000.000C, por ejemplo, menos de 12 unidades de insaturación trisustituida/1.000.000C, o en la alternativa, menos de 10 unidades de insaturación trisustituida/1.000.000C, o en la alternativa, menos de 8 unidades de insaturación trisustituida/1.000.000C, o en la alternativa, menos de 5 unidades de insaturación trisustituida/1.000.000C. Preferentemente, las composiciones poliméricas basadas en etileno comprenden hasta aproximadamente 3 ramificaciones de cadena larga/1000 carbonos, más preferentemente de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 3 ramificaciones de cadena larga/1000 carbonos. La composición polimérica basada en etileno puede tener una relación de viscosidad a cizalladura nula (ZSVR) de al menos 2 y/o menor de 50. Las composiciones poliméricas basadas en etileno de la invención tienen un ZSVR dentro del intervalo de al menos 2, por ejemplo, al menos 2,5, o en la alternativa, por ejemplo, al menos 4, y/o menos de 50, por ejemplo menos de 30.

Las composiciones poliméricas basadas en etileno se pueden caracterizar de forma adicional por comprender menos de 20 unidades de insaturación de vinilideno/1.000.000C, por ejemplo, menos de 18 unidades de insaturación de vinilideno/1.000.000C, o en la alternativa, menos de 15 unidades de insaturación de vinilideno/1.000.000C, o en la alternativa, menos de 12 unidades de insaturación de vinilideno/1.000.000C, o en la alternativa, menos de 10 unidades de insaturación de vinilideno/1.000.000C. Las composiciones poliméricas basadas en etileno de la invención pueden tener una distribución bimodal de peso molecular (MWD) o una MWD multi-modal. Las composiciones poliméricas basadas en etileno de la invención también pueden tener una MWD monomodal. Las composiciones poliméricas basadas en etileno de la invención pueden tener un perfil de distribución comonomérico que comprende una distribución mono o bimodal de 35 ºC a 120 ºC, excluyendo la purga. El perfil de distribución comonomérico se obtiene por medio de separación por elución y cristalización (CEF). Las composiciones poliméricas basadas en etileno de la invención pueden comprender un pico de fusión DSC individual. Las composiciones poliméricas basadas en etileno de la invención también pueden comprender picos de fusión bimodales o múltiples. Las composiciones poliméricas basadas en etileno pueden comprender un peso molecular promedio expresado en peso (M_w) de 17.000 a 220.000 g/mol, por ejemplo, de 60.000 a 220.000 g/mol, de 70.000 a 140.000 g/mol. Las composiciones también pueden tener una distribución de peso molecular bimodal.

Preferentemente, la composición polimérica basada en etileno de la invención comprende además un índice de fluidez igual o menor de 0,90 g/10 minutos y/o una densidad menor de 0,945 g/cc y/o mayor de 0,92 g/cc, preferentemente mayor de 0,92 g/cc y menor de 0,94 g/cc.

La fracción en peso acumulada puede ser menor de 0,10 para las fracciones con una temperatura de hasta 50 ºC y preferentemente la fracción en peso acumulada no es menor de 0,03 para las fracciones con una temperatura de hasta 85 ºC.

Las composiciones poliméricas basadas en etileno de la invención se pueden caracterizar de forma adicional por comprender:

(a) un Componente A que es un 20-65 % en peso de la composición con un MI menor de 0,3 y que tiene una densidad mayor que el Componente B con una diferencia de densidad entre el Componente B y A mayor de 0,005 g/cc;

(b) un Componente B que tiene un MI mayor que el del Componente A

(c) con un polímero total que tiene un MI igual o menor de 0,9 y una densidad menor de 0,945 g/cc y mayor de 0,92 g/cc.

Las composiciones poliméricas basadas en etileno de la invención se pueden caracterizar de forma adicional por comprender menos de 20 unidades de insaturación de vinilideno/1.000.000C, y/o por comprender menos de 20 unidades de insaturación trisustituidas/1.000.000C.

La presente invención además proporciona una composición termoplástica que comprende la composición polimérica basada en etileno de la invención descrita anteriormente y opcionalmente uno o más polímeros.

La presente invención además proporciona una película que comprende (1) al menos una capa que comprende una composición termoplástica que comprende (a) la composición polimérica basada en etileno de la invención y (b) opcionalmente uno o más polímeros; y (2) opcionalmente una o más capas.

La presente invención además proporciona una estructura que comprende una película que comprende (1) al menos una capa que comprende una composición termoplástica que comprende (a) la composición polimérica basada en etileno de la invención y (b) opcionalmente uno o más polímeros; y (2) opcionalmente una o más capas.

La presente invención proporciona además un dispositivo de almacenamiento que comprende una película, por ejemplo una película retráctil, que comprende (1) al menos una capa que comprende una composición termoplástica que comprende (a) la composición polimérica basada en etileno de la invención y (b) opcionalmente uno o más polímeros; y (2) opcionalmente una o más capas.

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

También se contemplan artículos fabricados que comprenden las composiciones poliméricas basadas en etileno de la invención, especialmente al menos una capa de película, como son las formulaciones termoplásticas que comprenden las composiciones y al menos un polímero sintético o natural, especialmente en las que el polímero sintético es LDPE y el % de LDPE es mayor de un 30 % en el que la película soplada que comprende la formulación tiene una tensión de contracción MD mayor de 15 cN, la perforación es mayor de 60 pies-libra/pulgada^3 (4,96 N·m/cm^3) y/o un brillo menor de un 20 %.

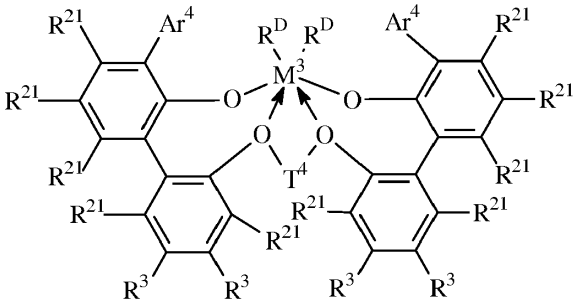
Las composiciones poliméricas basadas en etileno de la invención pueden estar al menos parcialmente reticuladas (al menos un 5 % en peso de gel).

Las composiciones poliméricas basadas en etileno de la invención se pueden caracterizar por tener una relación de viscosidad a 190 ºC a 0,1 rad/s con respecto a viscosidad a 190 ºC a 100 rad/s mayor de 8,5, tal y como se determina por medio de espectroscopia mecánica dinámica y/o se pueden caracterizar por tener un ángulo de fase menor de 65 grados y mayor de 0 grados a un módulo complejo de 10.000 Pa, tal y como se determina por espectroscopia mecánica dinámica a 190 ºC. Las composiciones poliméricas basadas en etileno de la invención también se pueden caracterizar por tener un M_w/M_n menor de 10 y preferentemente menor de 4, pero mayor de 2.

En otra realización, la presente invención es un proceso que comprende:

(A) polimerizar etileno y opcionalmente una o más α-olefinas en presencia de un catalizador para formar un polímero basado en etileno semi-cristalino en un primer reactor o una primera parte de un reactor de multi-parte; y

(B) hacer reaccionar el etileno recién suministrado y opcionalmente una o más α-olefinas en presencia de un segundo catalizador que comprende un catalizador organometálico formando de este modo una composición polimérica basada en etileno en al menos un reactor o una parte posterior de un reactor de multi-parte, en la que el catalizador de (A) y (B) puede ser el mismo o diferente y cada uno es un complejo metálico de un ariloxiéter polivalente que corresponde a la fórmula:



en la que M^3 es Ti, Hf o Zr, preferentemente Zr;

Ar^4 es independientemente de cada aparición un grupo arilo C_{9-20} sustituido, en el que los sustituyentes, independientemente en cada aparición, están seleccionados entre el grupo que consiste en alquilo; cicloalquilo; y grupos arilo; y derivados con sustitución halo-, trihidrocarbisililo y halohidrocarbilo de los mismos, con la condición de que al menos un sustituyente no tenga co-planaridad con el grupo arilo al cual se encuentra unido;

T^4 independientemente de cada aparición es un grupo alquileno C_{2-20}, cicloalqueno o cicloalquenileno, o uno de sus derivados sustituido de forma inerte.

R^{21} independientemente de cada aparición es hidrógeno, grupo halo, hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, trihidrocarbilsililhidrocarbilo, alcoxi o di(hidrocarbil)amino de hasta 50 átomos sin contar hidrógeno.

R^3 independientemente de cada aparición es hidrógeno, grupo halo, hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, trihidrocarbilsililhidrocarbilo, alcoxi o amino de hasta 50 átomos sin contar hidrógeno, o dos grupos R^3 sobre el mismo anillo arileno junto o un R^3 y un grupo R^{21} sobre el mismo anillo arileno o diferente forman juntos un grupo ligando divalente ligado al grupo arileno en dos posiciones o unen dos anillos arileno diferentes de forma conjunta; y

R^D, independientemente de cada aparición es un grupo halo o hidrocarbilo o trihidrocarbilsililo de hasta 20 átomos sin contar hidrógeno, o 2 grupos R^D juntos son un grupo hidrocarbileno, hidrocarbadiilo, dieno o poli(hidrocarbil)silileno, especialmente cuando la reacción de la etapa (B) tiene lugar por medio de polimerización de injerto.

En otra realización, la presente invención es un método de caracterización de un polímero basado en etileno para distribución de composición comonomérica (CDC), en el que CDC se calcula a partir del perfil de distribución comonomérico por medio de CEF, y CDC se define como Índice de Distribución de Comonómero dividido entre el Factor de Forma de Distribución de Comonómero multiplicando por 100 como se muestra en la Ecuación 1, Figura 1, y en el que el Índice de Distribución de Comonómero representa la fracción total en peso de cadenas poliméricas, variando el contenido de comonómero de 0,5 de contenido comonomérico mediano ($C_{mediana}$) y 1,5 de $C_{mediana}$ de 35,0 a 119,0 ºC, y en el que el Factor de Forma de Distribución de Comonómero se define como la relación de la semianchura del perfil de distribución comonomérico dividido entre la desviación típica del perfil de distribución de comonómero a partir de la temperatura máxima (Tp), y en el que el método comprende las siguientes etapas:

(A) Obtener una fracción en peso a cada temperatura (T) ($w_T(T)$) de 35,0°C a 119,0°C con una etapa de aumento de temperatura de 0,200 ºC de CEF de acuerdo con la Ecuación 2, como se muestra en la Figura 2

(B) Calcular la temperatura mediana ($T_{mediana}$) a la fracción en peso acumulada de 0,500, de acuerdo con la Ecuación 3, como se muestra en la Figura 3;

(C) Calcular el correspondiente contenido mediano de comonómero en % en moles ($C_{mediana}$) a la temperatura mediana ($T_{mediana}$) mediante el uso de la curva de calibración de contenido de comonómero de acuerdo con la Ecuación 4, como se muestra en la Figura 4;

(D) Construir una curva de calibración de contenido de comonómero por medio del uso de una serie de materiales de referencia con una cantidad conocida de contenido de comonómero, es decir, se analizan once materiales de referencia con distribución de comonómero estrecha (distribución de comonómero mono-modal en CEF desde 35,0 a 119,0 ºC) con un Mw medio expresado en peso de 35.000 a 115.000 (medido por medio de GPC convencional) a un contenido de comonómero que varía de un 0,0 % en moles a un 7,0 % en moles, con CEF en las mismas condiciones experimentales especificadas en las secciones experimentales CEF;

(E) Calcular la calibración del contenido de comonómero por medio del uso de la temperatura máxima (T_p) de cada material de referencia y su contenido de comonómero; se calcula la calibración a partir de cada material de referencia como se muestra en la Fórmula 4, Figura 4, en la que: R^2 es la constante de correlación;

(F) Calcular el Índice de Distribución de Comonómero a partir de la fracción total en peso con un contenido de comonómero que varía de 0,5*$C_{mediana}$ a 1,5*$C_{mediana}$, y si $T_{mediana}$ es mayor de 98,0 ºC, el Índice de Distribución de Comonómero se define como 0,95;

(G) Obtener la altura de pico máxima a partir del perfil de distribución de comonómero CEF por medio de la búsqueda del punto de datos para el pico más alto de 35,0 a 119,0 ºC (si los dos picos son idénticos, entonces se escoge el pico de temperatura más bajo); la semianchura se define como la diferencia de temperatura entre la temperatura frontal y la temperatura trasera a la altura correspondiente a la máxima altura de pico, la temperatura frontal a la mitad del pico máximo se busca hacia adelante a partir de 35,0 ºC, mientras que la temperatura trasera a la mitad del pico máximo se busca hacia atrás a partir de 119,0 ºC, en el caso de una distribución bimodal bien definida donde la diferencia en las temperaturas máximas es igual o mayor que 1,1 veces la suma de la semianchura de cada pico, la semianchura de cada composición polimérica basada en etileno de la invención se calcula como el promedio aritmético de la semianchura de cada pico;

(H) Calcular la desviación típica de la temperatura (*Stdev*) de acuerdo con la Ecuación 5, como se muestra en la Figura 5.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona una composición polimérica basada en etileno, un método de producción de la misma, artículos/películas/estructuras de multi-capa/dispositivos de almacenamiento formados a partir de la misma y un método de preparación de los mismos, de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, exceptuando que la composición polimérica basada en etileno tiene una densidad dentro del intervalo de 0,900 a 0,965 g/cm^3; por ejemplo, de 0,905 a 0,940 g/cm^3.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona una composición polimérica basada en etileno, un método de producción de la misma, artículos/películas/estructuras de multi-capa/dispositivos de almacenamiento formados a partir de la misma y un método de preparación de los mismos, de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, exceptuando que la composición polimérica basada en etileno tiene un índice de fluidez (I_2) dentro del intervalo de 0,1 a 1000 g/10 minutos; por ejemplo de 0,1 a 5.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona una composición polimérica basada en etileno, un método de producción de la misma, artículos/películas/estructuras de multi-capa/dispositivos de almacenamiento formados a partir de la misma y un método de preparación de los mismos, de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, exceptuando que la composición polimérica basada en etileno tiene un I_{10}/I_2 menor de 20, por ejemplo, dentro del intervalo de 6 a 20.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona artículos/películas/estructuras de multi-capa/dispositivos de almacenamiento formados a partir de la misma y un método de preparación de los mismos, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, exceptuando que la película tiene un espesor dentro del intervalo de 0,5 a 5 milésimas de pulgada (de 0,0127 a 0,127 mm).

En algunos procesos, también se pueden usar coadyuvantes de procesado, tales como plastificantes, en el producto polimérico basado en etileno de la invención. Estos coadyuvantes incluyen, pero sin limitarse a, ftalatos, tales como ftalato de dioctilo y ftalato de diisobutilo, aceites naturales tales como lanolina y parafina, aceites nafténicos y aromáticos procedentes del refinado de petróleo y resinas líquidas procedentes de colofonia o materias primas de petróleo. Las clases de aceite a modo de ejemplo útil como coadyuvante de procesado incluyen aceite mineral blanco tal como aceite KAYDOL (Chemtura Corp.; Middelbury, Conn.) y aceite nafténico SHELLFLEX 371 (Shell Lubricants; Houston, Tex.) Otro aceite apropiado es aceite TUFFLO (Lyondell Lubricants; Houston, Tex.).

En algunos procesos, las composiciones poliméricas basadas en etileno de la invención se tratan con uno o más estabilizadores, por ejemplo, antioxidantes, tales como IRGANOX 1010 e IRGAFOS 168 (Ciba Specialty Chemicals; Glattbrugga, Suiza). En general, los polímeros se tratan con uno o más estabilizadores antes de un proceso de extrusión y otros procesos de fusión. En otros procesos de realización, otros aditivos poliméricos incluyen, pero sin limitarse a, absorbedores de luz ultravioleta, agentes antiestáticos, pigmentos, colorantes, agentes de nucleación, materiales de relleno, agentes de deslizamiento, retardadores de llama, plastificantes, coadyuvantes de procesado, lubricantes, estabilizadores, inhibidores de humo, agentes de control de viscosidad y agentes anti-formación de bloques. Las composiciones poliméricas basadas en etileno de la invención pueden, por ejemplo, comprender menos de un 10 por ciento en peso combinado de uno o más aditivos, basado en el peso de las composiciones poliméricas basadas en etileno de la invención. Una ventaja particular de los polímeros reivindicados es la ausencia de agentes de inactivación del catalizador, diferentes de agua, eliminando de este modo la necesidad del estearato de calcio.

La composición basada en etileno de la invención producida se puede someter posteriormente a formación de compuestos. En algunas realizaciones, se pueden someter a formación de compuestos uno o más antioxidantes para dar lugar a las composiciones poliméricas basadas en etileno de la invención y el polímero sometido a formación de compuestos se puede someter a formación de pellas. Las composiciones poliméricas basadas en etileno de la invención sometidas a formación de compuestos pueden contener cualquier cantidad de uno o más antioxidantes. Por ejemplo, las composiciones poliméricas basadas en etileno de la invención pueden comprender

de aproximadamente 200 a aproximadamente 600 partes de uno o más antioxidantes fenólicos por cada millón de partes de las composiciones poliméricas basadas en etileno de la invención. Además, las composiciones poliméricas basadas en etileno de la invención sometidas a formación de compuestos pueden comprender de aproximadamente 800 a aproximadamente 1200 partes de un antioxidante basado en fosfito por cada millón de partes de las composiciones poliméricas basadas en etileno de la invención. Las composiciones poliméricas basadas en etileno de la invención sometidas a formación de compuestos pueden comprender además de aproximadamente 300 a aproximadamente 1250 partes de estearato de calcio por cada millón de partes de las composiciones poliméricas basadas en etileno de la invención.

Usos

Las composiciones poliméricas basadas en etileno de la invención se pueden emplear en una diversidad de procesos convencionales de fabricación de termoplásticos para producir artículos útiles, incluyendo objetos que comprenden al menos una capa de película, tal como una película de monocapa, o al menos una capa en una película de multicapa preparada por medio de procesos de revestimiento por colada, soplado, calandrado o extrusión; artículos moldeados, tales como artículos moldeados por soplado, moldeados por inyección o rotomoldeado; extrusiones; fibras; y materiales textiles tejidos y no tejidos. Las composiciones termoplásticas que comprenden las composiciones basadas en etileno de la invención incluyen mezclas con otros materiales sintéticos o naturales, polímeros, aditivos, agentes de refuerzo, aditivos resistentes a la ignición, antioxidantes, estabilizadores, colorantes, expansores, agentes de reticulación, agentes de soplado y plastificantes.

Las composiciones poliméricas basadas en etileno de la invención se pueden usar en la producción de fibras para otras aplicaciones. Las fibras que se pueden preparar a partir de las composiciones poliméricas basadas en etileno de la invención o mezclas de las mismas incluyen fibras cortas, estopa, multi-componente, cubierta/núcleo, rizadas y mono-filamento. Los procesos de formación de fibras apropiados incluyen técnicas de soplado en masa fundida y unión por hilado, tal y como se divulga en las patentes de Estados Unidos Nos. 4.340.563 (Appel, et al.), 4.663.220 (Wisneski, et al.) 4.668.566 (Nohr, et al.), y 4.322.027 (Reba), fibras hiladas en forma de gel como se divulga en la patente de Estados Unidos N.º 4.413.110 (Kavesh, et al.), materiales textiles tejidos y no tejidos, tal y como se divulga en la patente de Estados Unidos N.º 3.485.706 (May), o estructura formadas a partir de dichas fibras, incluyendo mezclas con otras fibras, tales como poliéster, nailon o algodón, artículos termoconformados, formas sometidas a extrusión, incluyendo extrusiones de perfiles y co-extrusiones, artículos calandrados y fibras o hilos trefilados, rizados o plegados.

Se pueden añadir aditivos y adyuvantes a las composiciones poliméricas basadas en etileno de la invención después de la formación. Los aditivos apropiados incluyen materiales de relleno, tales como partículas orgánicas e inorgánicas, incluyendo arcillas, talco, dióxido de titanio, zeolitas, metales en forma de polvo, fibras orgánicas o inorgánicas, incluyendo fibras de carbono, fibras de nitruro de silicio, alambre de acero o malla metálica y cordones de nailon o poliéster, partículas de tamaño nanométrico, arcillas y similares; adherentes, expansores de aceite, incluyendo aceites parafínicos o nafténicos; y otros polímeros naturales y sintéticos, incluyendo otros polímeros que se preparan o se pueden preparar de acuerdo con métodos de realización.

Se pueden llevar a cabo mezclas de las composiciones poliméricas basadas en etileno de la invención con otras poliolefinas. Los polímeros apropiados para mezclar con las composiciones poliméricas basadas en etileno de la invención incluyen polímeros termoplásticos y no termoplásticos que incluyen polímeros naturales y sintéticos. Los polímeros a modo de ejemplo incluyen polipropileno, (tanto polipropileno de modificación de impacto, polipropileno isotáctico, polipropileno atáctico como copolímeros de propileno/etileno aleatorios), diversos tipos de polietileno, incluyendo polietileno de baja densidad de radicales libres de alta presión (LDPE), polietileno lineal de baja densidad de Ziegler-Natta (LLDPE), PE de metaloceno, incluyendo PE de reactor múltiple (mezclas "en reactor" de PE de Ziegler-Natta y PE de metaloceno, tal como productos divulgados en las patentes de Estados Unidos Nos. 6.545.088 (Kolthammer, et al.); 6.538.070 (Cardwell, et al.); 6.566.446 (Parikh, et al.); 5.844.045 (Kolthammer, et al.); 5.869.575 (Kolthammer, et al.); y 6.448.341 (Kolthammer, et al.)), etileno-acetato de vinilo (EVA), copolímeros de etileno/alcohol vinílico, poliestireno, poliestireno modificado por impacto, acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), copolímeros de bloques de estireno-butadieno y derivados hidrogenados de los mismos (estireno-butadieno-estireno (SBS) y estireno-etileno-butadieno-estireno (SEBS) y poliuretanos termoplásticos. Los polímeros homogéneos tales como plastómeros de olefina y elastómeros, copolímeros basados en etileno y propileno (por ejemplo, polímeros disponibles bajo la designación comercial Plastómeros & Elastómeros VERSIFY™ (The Dow Chemical), SURPASS™ (Nova Chemicals) y VISTAMAXX™ (ExxonMobil Chemical Co.)) también se pueden usar como componentes en mezclas que comprenden el polímero basado en etileno de la invención.

Las composiciones poliméricas basadas en etileno de la invención se pueden emplear como resinas de sellante. Sorprendentemente, se ha demostrado que determinada distribución de ramificación de cadena corta (SCBD), como se muestra por medio de la Constante de Distribución de Comonómero (CDC), en combinación con determinada distribución de peso molecular (MWD), y determinado nivel de ramificación de cadena larga (LCB), mejora la adhesión en caliente y el rendimiento de termosellado, incluyendo mayor adhesión en caliente & resistencia de termosellado, menores temperaturas de inicio de termosellado y adhesión en caliente y ampliación de la ventana de adhesión en caliente. Las composiciones poliméricas basadas en etileno de la invención se pueden emplear como resina para tuberías y tubos a través de una optimización de SCBD y MWD, con bajos niveles de insaturación para

ESCR mejorado (resistencia a la fisuración por tensión ambiental) y mayor PENT (Ensayo de Tracción en Probeta Entallada-Borde de Pennsylvania). Las composiciones poliméricas basadas en etileno de la invención se pueden emplear en aplicaciones en las cuales se desea estabilidad ultravioleta (UV) y alterabilidad a la intemperie a través de una optimización de SCBD y MWD, en combinación con bajos niveles de insaturación, y bajos niveles de oligómeros incorporados de bajo peso molecular y alto contenido de comonómero. Las composiciones poliméricas basadas en etileno de la invención se pueden emplear en aplicaciones en las que se desean bajos niveles de deposición, florescencia, acumulación en la boquilla, formación de humo, fracciones de extracción sabor y olor, a través de la optimización de SCBD y MWD con bajos niveles de oligómeros incorporados de bajo peso molecular y alto contenido en comonómero. Las composiciones poliméricas basadas en etileno de la invención se pueden emplear en aplicaciones de película estiradas. Sorprendentemente, determinado SCBD, en combinación con determinado MWD, y determinado nivel de ramificación de cadena larga (LCB) muestran una mejor aptitud de estiramiento y resistencia a la perforación dinámica.

Definiciones

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

El término "mezcla" y la expresión "mezcla polimérica", tal y como se usan en la presente memoria, hacen referencia a una mezcla física homogénea (es decir, sin reacción) de dos o más polímeros. Una mezcla puede o no ser miscible (sin separación de fases a nivel molecular). Una mezcla puede o no tener separación de fases. Una mezcla puede contener o no una o más configuraciones de dominio, tal y como se determina a partir de espectroscopia electrónica de transmisión, dispersión de luz, dispersión de rayos-x y otros métodos conocidos en la técnica. La mezcla puede verse afectada por mezcla física de dos o más polímeros a nivel macro (por ejemplo, resinas de mezcla en masa fundida o formación de compuestos) o nivel micro (por ejemplo, formación simultánea dentro del mismo reactor).

El término "lineal" tal y como se usa en la presente memoria hace referencia a polímeros en los cuales la cadena principal del polímero carece de ramificaciones de cadena larga mesurables o demostrables, por ejemplo, el polímero puede estar sustituido con un promedio de menos de 0,01 ramificaciones largas por cada 1000 carbonos.

El término "polímero" tal y como se usa en la presente memoria hace referencia a un compuesto polimérico preparado por medio de polimerización de monómeros, ya sean de tipo igual o diferente. El término genérico polímeros, de este modo, engloba el término "homopolímero", normalmente empleado para hacer referencia a polímeros preparados a partir únicamente de un tipo de monómero, y el término "interpolímero" como se define a continuación. Las expresiones "polímero de etileno/α-olefina" son indicativas de los interpolímeros descritos.

El término "interpolímero", tal y como se usa en la presente memoria, hace referencia a polímeros preparados por medio de polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. La expresión genérica interpolímero incluye copolímeros, normalmente empleados para hacer referencia a polímeros preparados a partir de dos monómeros diferentes, y polímeros preparados a partir de más de dos tipos de monómeros diferentes.

La expresión "polímero basado en etileno" hace referencia a un polímero que contiene más de un 50 por ciento en moles de monómero de etileno polimerizado (basado en la cantidad total de monómeros polimerizables) y, opcionalmente, puede contener al menos un comonómero.

La expresión "interpolímero de etileno/α-olefina" hace referencia a un interpolímero que contiene más de un 50 por ciento en moles de monómero de etileno polimerizado (basado en la cantidad total de monómeros polimerizados) y al menos una α-olefina.

Producción de Resina

Todas las materias primas (etileno, 1-octeno) y el disolvente de proceso (un disolvente isoparafínico de alta pureza de intervalo de punto de ebullición estrecho comercialmente disponible con el nombre comercial de Isopar E de Exxon Mobil Corporation) se purifican con tamices moleculares antes de la introducción en el entorno de reacción. Se proporciona hidrógeno en cilindros presurizados como calidad de alta pureza y no se purifica de forma adicional. La corriente de alimentación monomérica del reactor (etileno) se purifica por medio de un compresor mecánico hasta la presión de reacción anterior de aproximadamente 700 a 750 psig (4,83 a 5,17 MPa). Se presurizan el disolvente y el comonómero (1-octeno) por medio de una bomba de desplazamiento mecánico positivo hasta por encima de la presión de reacción de aproximadamente 700 a 750 psig (4,83 a 5,17 MPa). Los componentes de catalizador individuales se diluyen manualmente por lotes hasta concentraciones especificadas de componente con disolvente purificado (Isopar E) y se presurizan hasta una presión que está por encima de la presión de reacción, aproximadamente de 700 a 750 psig (4,83 a 5,17 MPa). Se miden todos los flujos de alimentación de reacción con medidores de flujo másico y se controlan de forma independiente con sistemas de control de válvulas automatizados por ordenador.

El sistema de reacción de polimerización en disolución continuo de acuerdo con la presente invención consiste en dos bucles completos de líquido, no adiabáticos, isotermos, circulantes y controlados de forma independiente que

operan en una configuración en serie. Cada reactor tiene un control independiente de las corrientes de componente de disolvente nuevo, monómero, comonómero, hidrógeno y catalizador. La corriente combinada de disolvente, monómero, comonómero e hidrógeno a cada reactor se somete a un control independiente de temperatura hasta un valor cualquiera de 5 ºC a 50 ºC, típicamente entre 15-40 ºC, haciendo pasar la corriente de alimentación a través de una serie de intercambiadores de calor. La corriente de alimentación nueva de comonómero a los reactores de polimerización se puede alinear manualmente para añadir comonómero a una de tres opciones: el primer reactor, el segundo reactor o el disolvente común y posteriormente se separa entre ambos reactores de forma proporcional a la separación de alimentación del disolvente. Se inyecta la corriente de alimentación nueva total a cada reactor de polimerización en el reactor en dos puntos por reactor aproximadamente con volúmenes iguales de reactor entre cada ubicación de inyección. Típicamente, la corriente de alimentación nueva se controla con cada inyector que recibe la mitad del flujo másico de corriente de alimentación nueva total. Los componentes de catalizador se inyectan en el reactor de polimerización a través de puertos de inyección especialmente diseñados y se inyectan cada uno por separado en la misma ubicación relativa en el reactor sin tiempo de contacto antes del reactor. La corriente del componente de catalizador principal se controla por ordenador para mantener la concentración de monómero en el reactor en un objetivo especificado. Los dos componentes de co-catalizador se alimentan en base a las relaciones molares especificadas calculadas con respecto al componente de catalizador principal. Inmediatamente después de cada ubicación de inyección nueva (ya sea de corriente de alimentación o catalizador), se mezclas las corrientes de alimentación con los contenidos de reactor de polimerización circulantes con elementos de mezcla estática Kenics. Los contenidos de cada reactor se hacen circular de forma continua a través de intercambiadores de calor responsables de retirar gran parte del calor de reacción y siendo la temperatura del lado del refrigerante responsable de mantener el entorno de reacción isotermo a la temperatura especificada. Se proporciona circulación alrededor de cada bucle de reactor por medio de una bomba espiral. El efluente procedente del primer reactor de polimerización (que contiene disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno, componentes de catalizador y polímero fundido) abandona el bucle del primer reactor y pasa a través de una válvula de control (responsable de mantener la presión del primer reactor en el valor objetivo especificado) y se inyecta en el segundo reactor de polimerización de diseño similar. A medida que la corriente abandona el reactor entra en contacto con agua para detener la reacción. Además, se pueden añadir diversos aditivos tales como anti-oxidantes, en este momento. Posteriormente, la corriente pasa a través de otro conjunto de elementos de mezcla estática Kenics para dispersar de manera uniforme el agente de inactivación del catalizador y los aditivos.

Tras la adición del aditivo, el efluente (que contiene disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno, componentes de catalizador y polímero fundido) pasa a través de un intercambiador de calor para aumentar la temperatura de la corriente en la preparación para la separación del polímero de los otros componentes de reacción de punto de ebullición más bajo. Posteriormente, la corriente penetra en el sistema de desvolatilización y separación de dos etapas donde el polímero se retira del disolvente, hidrógeno y comonómero y monómero que no ha reaccionado. La corriente reciclada se purifica antes de penetrar de nuevo en el reactor. Se bombea la masa fundida polimérica separada y desvolatilizada a través de una boquilla especialmente diseñada para la formación de pellas sumergida, se corta para dar lugar a pellas uniformes, se seca y se transfiere a una tolva. Posteriormente, se validan las propiedades del polímero

Las partes no poliméricas retiradas en la etapa de desvolatilización pasan a través de diversas piezas del equipo que separan la mayoría del etileno que se retira del sistema hasta una unidad de destrucción de purga (es decir, no obstante, se recicla en unidades de fabricación). La mayoría del disolvente se recicla hasta el reactor tras hacer pasar a través de lechos de purificación. Este disolvente todavía puede presentar comonómero que no ha reaccionado, que se fortifica con co-monómero nuevo antes de la re-entrada en el reactor. Esta fortificación del co-monómero es una parte esencial del método de control de densidad del producto. Este disolvente de reciclaje puede presentar todavía cierta cantidad de hidrógeno que posteriormente se fortifica con hidrógeno nuevo para lograr un valor deseado de peso molecular polimérico. Una cantidad muy pequeña del disolvente abandona el sistema en forma de co-producto debido al vehículo de disolvente en las corrientes de catalizador y una pequeña cantidad de disolvente que es parte de los co-monómeros de calidad comercial. Las Tablas 1-3 resumen las condiciones de polimerización para los ejemplos de la presente invención.

Producción del Ejemplo Comparativo 2

Se purifican todas las corrientes de (co)monómero (etileno, 1-octeno) y el disolvente de proceso (disolvente isoparafínico de alta pureza de intervalo de punto de ebullición estrecho de nombre comercial Isopar E y comercialmente disponible en Exxon Mobil Corporation) con tamices moleculares antes de la introducción en el entorno de reacción. Se suministra hidrógeno de alta pureza por medio de una tubería compartida; se presuriza mecánicamente hasta un valor por encima de la presión de reacción a 500 psig (3,45 MPa) antes del suministro a los reactores; y no se purifica de forma adicional in situ más allá de retirar cualquier humedad residual potencial. Las corrientes de alimentación monoméricas del reactor (etileno) se presurizan por medio de un compresor mecánico hasta un valor por encima de la presión de reacción a 500 psig (3,45 MPa). Las corrientes de alimentación se presurizan mecánicamente hasta un valor por encima de la presión de reacción a 500 psig (3,45 MPa). También se presuriza mecánicamente la corriente de alimentación de comonómero (1-octeno) hasta un valor por encima de la presión de reacción a 500 psig (3,45 MPa) y se inyecta directamente a la corriente de alimentación para el primer reactor. Se inyectan tres componentes de catalizador en el primer reactor (CAT-B, RIBS-2 y MMAO-3A). Se diluye el componente de catalizador RIBS-2 hasta una concentración predeterminada en el dispositivo de suministro. Se

diluyen por lotes posteriormente los componentes de catalizador CAT-B y MMAO-3A in situ hasta la concentración de planta deseada con disolvente purificado (Isopar E) antes de la inyección en el reactor. Se inyectan dos componentes de catalizador en el segundo reactor (premezcla de Ziegler-Natta y trietilaluminio (TEA)). Se presurizan independiente y mecánicamente todos los componentes de catalizador hasta un valor por encima de la presión de reacción a 500 psig (3,45 MPa). Se miden todos los flujos de alimentación de catalizador al reactor con medidores de flujo y se controla independientemente con bombas de medición de desplazamiento positivo.

Los reactores de polimerización en disolución continuos consisten en dos bucles completos de líquido, no adiabáticos, isotermos, circulantes y controlados independientemente que operan en una configuración en serie. Cada reactor tiene un control independiente de las corrientes de componente de disolvente nuevo, monómero, comonómero, hidrógeno y catalizador. Se controla independientemente la temperatura de la corriente de alimentación combinada de disolvente, monómero, comonómero e hidrógeno en cada reactor hasta cualquier valor entre 10 ºC y 50 ºC y típicamente 15 ºC haciendo pasar la corriente de alimentación a través de una serie de intercambiadores de calor. Se puede alinear la corriente de alimentación comonomérica nueva con los reactores de polimerización para añadir comonómero a una de las tres opciones: el primer reactor, el segundo reactor, o el disolvente común donde posteriormente se separa entre ambos reactores de manera proporcional a la separación de corriente de alimentación de disolvente compartida. En este ejemplo, se alimenta el comonómero en el primer reactor. Se inyecta la corriente de alimentación nueva total a cada reactor de polimerización en el reactor en dos puntos por reactor aproximadamente con volúmenes iguales de reactor entre cada ubicación de inyección. La corriente de alimentación nueva al primer reactor se controla típicamente con cada inyector que recibe la mitad del flujo másico de alimentación nueva total. La corriente nueva al segundo reactor en serie se controla típicamente para mantener la mitad del flujo másico total de etileno cerca de cada inyector, ya que debido a que el etileno que no ha reaccionado procedente del primer reactor penetra en el segundo reactor adyacente a la corriente de alimentación nueva, este inyector normalmente tiene menos de la mitad del flujo másico de alimentación nueva total al segundo reactor. Los componentes de catalizador para el primer reactor se inyectan en el reactor de polimerización a través de puertos de inyección especialmente diseñados y se inyectan cada uno por separado en la misma ubicación relativa en el primer reactor, sin tiempo de contacto previo al reactor. Los componentes de catalizador para el segundo reactor (Ziegler-Natta y TEA) se inyectan en el segundo reactor de polimerización a través de puertos de inyección especialmente diseñados y se inyectan en la misma ubicación relativa en el segundo reactor.

La corriente de alimentación de componente de catalizador primario para cada reactor (CAT-B para el primer reactor y premezcla de Ziegler-Natta para el segundo reactor) se controla por ordenador para mantener la concentración de monómero en el reactor individual en un valor objetivo especificado. Los componentes de cocatalizador (RIBS-2 y MMAO-3A para el primer reactor y TEA para el segundo reactor) se alimentan en base a unas relaciones molares especificadas y calculadas con respecto al componente de catalizador principal. Inmediatamente después de cada ubicación de inyección nueva (ya sea de corriente de alimentación o catalizador), se mezclan las corrientes de alimentación con los contenidos de reactor de polimerización circulantes con elementos de mezcla estática Kenics. Los contenidos de cada reactor se hacen circular de forma continua a través de intercambiadores de calor responsables de la retirada de gran parte del calor de reacción y con la temperatura del lado de refrigerante responsable de mantener un entorno de reacción isotérmico a la temperatura del reactor especificada. Se proporciona circulación alrededor de cada bucle de reactor por medio de una bomba espiral. El efluente procedente del primer reactor de polimerización (que contiene disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno y componentes de catalizador, y polímero disuelto) abandona el primer bucle de reactor y pasa a través de una válvula de control (responsable del control de la presión del primer reactor a un valor objetivo especificado) y se inyecta en el segundo reactor de polimerización de diseño similar. Una vez que la corriente abandona el segundo reactor, entra en contacto con agua para detener la reacción (esta agua se suministra como agua de hidratación presente con estearato de calcio). Además, también se pueden añadir en este momento diversos aditivos tales como anti-oxidantes (típicamente Irganox 1010). Posteriormente, la corriente pasa a través de otro conjunto de elementos de mezcla estática Kenics para dispersar uniformemente el agente de inactivación del catalizador de agua y cualesquiera aditivos.

Tras la adición de aditivos, el efluente (que contiene disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno, componentes de catalizador y polímero disuelto) pasa a través de un intercambiador de calor para elevar la temperatura de la corriente con el fin de preparar la separación del polímero de los otros componentes de reacción de punto de ebullición más bajo. A continuación, la corriente penetra en un sistema de desvolatilización y separación de dos etapas donde se retira el polímero del disolvente, hidrógeno, comonómero y monómero que no ha reaccionado. La corriente reciclada se purifica antes de penetrar de nuevo en el reactor. Posteriormente, se combina la masa fundida de polímero desvolatilizado y separado con una corriente secundaria pequeña de aditivos adicionales presente dentro de una masa fundida polimérica inyectada en el proceso por medio de un dispositivo de extrusor de husillo individual. Estos aditivos (típicamente Irganox 1076 e Irgafos 168) se mezclan con la masa fundida polimérica del proceso principal por medio de otro conjunto de elemento de mezcla estática Kenics. La corriente polimérica completamente cargada de aditivos penetra posteriormente en una boquilla especialmente diseñada para la formación de pellas sumergida, se corta para dar lugar a pellas sólidas, se seca y se transfiere a una tolva. Durante la transferencia a la tolva, se añade una mezcla seca de coadyuvante de procesado de fluoroelastómero a la corriente de pellas poliméricas.

Las partes no poliméricas retiradas en la etapa de desvolatilización pasan a través de diversas piezas del equipo que separan la mayoría del monómero que se retira del sistema, se enfrían, se comprimen mecánicamente, y se envían de nuevo por medio de una tubería a una planta de procesado de hidrocarburos ligeros para su reutilización. La mayoría del disolvente y comonómero se reciclan de nuevo al reactor tras pasar a través de los lechos de purificación. Este disolvente puede tener todavía comonómero que no ha reaccionado que se fortifica con comonómero nuevo antes de la re-entrada en el reactor como se ha comentado con anterioridad. Esta fortificación del co-monómero es una parte esencial del método de control de densidad del producto. Este disolvente de reciclaje puede contener cierto hidrógeno disuelto que posteriormente se fortifica con hidrógeno nuevo para lograr un valor objetivo de peso molecular del polímero. Una cantidad muy pequeña del disolvente abandona temporalmente el sistema donde se purifica y reutiliza o purga del sistema en forma de co-producto.

Las Tablas 5-7 resumen las condiciones de polimerización para el Ejemplo Comparativo 2 de la presente invención.

Composiciones Poliméricas Basadas en Etileno de la Invención (Ejemplos de la Invención 1-8):

Se preparan composiciones poliméricas basadas en etileno de la invención, es decir, Ejemplo de la Invención 1-8, de acuerdo con el procedimiento anterior. Los ejemplos de la invención están en el intervalo general de índice de fluidez I_2 de 0,3-0,9, con densidades dentro del intervalo de 0,918 a 0,936 g/cm^3. Las condiciones del proceso se presentan en la Tabla 1-3. Se sometieron a ensayo los Ejemplos de la Invención 1-8 en cuanto a diversas propiedades de acuerdo con los métodos de ensayo descritos a continuación, y estas propiedades se presentan en las Tablas 8-20.

Composiciones Comparativas Basadas en Etileno (Ejemplos Comparativos 1-2):

El Ejemplo Comparativo 1 es un polietileno de etileno/1-octeno producido por medio de un catalizador de Ziegler-Natta con un I_2 de aproximadamente 0,5 g/10 minutos y una densidad de 0,9275 g/cm^3.

El Ejemplo Comparativo 2 es un polietileno de etileno/1-octeno producido por medio de un catalizador de Ziegler-Natta con un I_2 de aproximadamente 0,8 g/10 minutos y una densidad de 0,9248 g/cm^3. Se produjo el Ejemplo Comparativo 2 de acuerdo con el procedimiento descrito para la producción del Ejemplo Comparativo 2, en las condiciones presentadas en las Tablas 5-7.

Las propiedades de caracterización de los Ejemplos de Invención 1-8 y el Ejemplo Comparativo 1 y 2 se presentan en la Tabla 8-20.

Los datos de DSC se presentan en la Tabla 9. Los puntos de fusión, cristalinidades en porcentaje y las temperaturas de enfriamiento para los Ejemplos Comparativos se encuentran dentro del intervalo de estas propiedades mostradas para los ejemplos de invención.

Los datos de viscosidad DSM, tan delta y módulo complejo frente a ángulo de fase se proporcionan en las Tablas 10-13, respectivamente, y se representan en las Figuras 17-19, respectivamente. Los datos de viscosidad de la Tabla 10 y la Figura 17 así como también la viscosidad a 0,1 rad/s hasta 100 rad/s de la Tabla 10 muestran que muchos de los Ejemplos de la Invención presentan un comportamiento de afinado con alta cizalladura de viscosidad que disminuye rápidamente al aumentar la frecuencia en comparación con los Ejemplos Comparativos. A partir de la Tabla 11 y la Figura 18, muchos de los Ejemplos de Invención tienen valores bajos de tan delta o elasticidad elevada en comparación con los Ejemplos Comparativos. La Tabla 13 y la Figura 19 muestran una forma de datos de DMS que no se ve influenciada en gran medida por el índice de fluidez total (MI o I_2) o el peso molecular. Los materiales más elásticos se encuentran más abajo en el presente diagrama (es decir, menor ángulo de fase para un módulo de complejo dado); generalmente, los Ejemplos de Invención se encuentran más abajo en el presente diagrama o son más elásticos que los Ejemplos Comparativos.

Los datos de resistencia en masa fundida se muestran en la Tabla 15 y se representan en las Figuras 20-21. Las resistencias en masa fundida se ven afectadas por el índice de fluidez, siendo generalmente el índice de fluidez mayor para los materiales de índice de fluidez inferior. Los Ejemplos de Invención 1 y 2 tienen valores elevados de resistencia en masa fundida, de forma relativa, en comparación con los Ejemplos Comparativos.

Los datos de GPC para los Ejemplos de Invención y Ejemplos Comparativos se muestran en la Tabla 15 y Figuras 22-23. En general, los Ejemplos de Invención tienen M_w/M_n estrecha menor de 3,7, excluyendo el Ejemplo de Invención 8 de un M_w/M_n amplia de 8,9.

Los datos de viscosidad a cizalladura nula (ZSV) para los Ejemplos de Invención y Ejemplos Comparativos se muestran en la Tabla 16. En general, los Ejemplos de Invención tienen relaciones ZSV elevadas en comparación con los Ejemplos Comparativos.

Los datos de insaturación para los Ejemplos de Invención y Ejemplos Comparativos se muestran en la Tabla 17. Los Ejemplos de Invención tienen valores de insaturación total muy bajos en comparación con los Ejemplos Comparativos. Todos los otros valores de insaturación (vinileno, trisustituido, vinilo y vinilideno) también son más bajos para los Ejemplos de Invención en comparación con los Ejemplos Comparativos.

Se mide la relación PM por medio de separación cruzada (TREF seguido de GPC) para los Ejemplos de Invención y Ejemplos Comparativos. Se muestra la relación PM en las Tablas 19 y 20 y las Figuras 26-27. Los Ejemplos de Invención tienen valores de relación PM que aumentan desde un valor bajo (próximo a 0,10) con la temperatura, y que alcanzan un valor máximo de 1,00 a la temperatura más alta, aumentando estos valores de forma monotónica. Los Ejemplos Comparativos tienen valores de relación PM mayores de 1,00 para algunas temperaturas, siendo algunas relaciones de PM a temperatura elevada menores que el valor de relación PM a temperatura baja. Además, los Ejemplos de Invención tienen relaciones de PM para temperaturas ≤ 50 °C de menos de 0,10, mientras que los Ejemplos Comparativos tienen relaciones de PM mayores de 0,10 para algunas temperaturas ≤ 50 °C. Los Ejemplos de Invención tienen una fracción en peso acumulada menor de 0,10 para las fracciones de temperatura de hasta 50 ºC.

Los datos de distribución de ramificación de cadena corta se muestran en la Tabla 18 y las Figuras 24-25. Los Ejemplos de Invención tienen un CDC y un Índice de Distribución de Comonómero más elevado que los Ejemplos Comparativos. Los Ejemplos de Invención tienen una distribución monomodal o bimodal excluyendo la fracción soluble a temperatura ~30 °C.

Películas de Invención 1-8

Se sometieron a soplado composiciones poliméricas basadas en etileno de la invención, Ejemplo de Invención 1-8, para dar lugar a Películas de Monocapa de Invención 1-8 sobre una línea de película soplada de mono capa. Se producen las Películas de Invención 1-8 con un espesor de 2 milésimas de pulgada (0,051 mm). La línea de película soplada consiste en un DSBII de husillo II de barrera Davis Standard de 2,5 pulgadas (6,35 cm) individual. La relación de longitud/diámetro (L/D) del husillo es de 30:1. La película soplada tiene un diámetro de boquilla de 6 pulgadas (15,24 cm) con un sistema dual de enfriamiento con anillo de aire y borde y una configuración de paquete de retícula de malla metálica 20:40:60:80:20. Las condiciones de fabricación se presentan en la Tabla 21.

Se someten a ensayo las Películas de Invención en cuanto a sus propiedades de acuerdo con los métodos de ensayo descritos a continuación, y estas propiedades se presentan en la Tabla 28.

Películas Comparativas 1 y 2

Composiciones poliméricas basadas en etileno comparativas, Ejemplo Comparativo 1 y 2 para dar lugar a Películas Comparativas 1 y 2 sobre una línea de película soplada de mono capa. Se producen las Películas Comparativas 1 y 2 con un espesor de 2 milésimas de pulgada (0,127 mm). La línea de película soplada consiste en un DSBII de husillo II de barrera Davis Standard de 2,5 pulgadas (6,35 cm) individual. La relación de longitud/diámetro (L/D) del husillo es de 30:1. La línea de película soplada tiene un diámetro de boquilla de 6 pulgadas (15,24 mm) con un sistema dual de enfriamiento con anillo de aire y borde y una configuración de paquete de retícula de malla metálica 20:40:60:80:20.

Las condiciones de fabricación de película se presentan en la Tabla 21. Se someten a ensayo las Películas de Invención 1-8 en cuanto a sus diversas propiedades de acuerdo con los métodos de ensayo descritos a continuación, y estas propiedades se presentan en la Tabla 28.

Mezcla de Invención 1-8 y Mezcla Comparativa 1-2

Las Mezclas de Invención 3-8 son una mezcla de un 65 % en peso de los Ejemplos de Invención 3-8 respectivamente con un 35 % en peso de polietileno de baja densidad y alta presión, Dow LDPE 132I, un índice de fluidez de 0,2, LDPE de 0,919 g/cc de densidad y se operó en un conjunto 1 de Condiciones de fabricación como se muestra en la Tabla 21.

Las Mezclas de Invención 1-2 son una mezcla de un 65 % en peso de los Ejemplos de Invención 1-2 respectivamente con un 35 % en peso de polietileno de baja densidad y alta presión, Dow LDPE 132I, un índice de fluidez de 0,2, LDPE de 0,919 g/cc de densidad y se operó en un conjunto 2 de Condiciones de fabricación como se muestra en la Tabla 21.

Las Mezclas Comparativas 1 y 2 son una mezcla de un 65 % en peso de los Ejemplos Comparativos 1 y 2 respectivamente con un 35 % en peso de resina Dow LDPE 132I y se operan bajo un conjunto de Condiciones de fabricación 1 como se muestra en la Tabla 21

Las Mezclas Comparativas 3 y 4 son una mezcla de un 65 % en peso de los Ejemplos Comparativos 1 y 2 respectivamente con un 35 % en peso de resina Dow LDPE 132I y se operan bajo un conjunto de Condiciones de fabricación 2 como se muestra en la Tabla 21.

Las Mezclas de Invención 3-8 y Mezclas Comparativas 1 y 2 se someten a ensayo en cuanto a varias propiedades de acuerdo con los métodos de ensayo descritos a continuación, y estas propiedades se presentan en la Tabla 22-23.

Las Películas de Invención 1-2 y Mezclas Comparativas 3 y 4 se someten a ensayo en cuanto a varias propiedades de acuerdo con los métodos de ensayo descritos a continuación, y estas propiedades se presentan en la Tabla 24-25.

Las Mezclas de Invención 3-8 muestran una buena tensión de contracción MD y CD y retracción libre, lo cual resulta ventajoso para su uso en películas retráctiles, buenas características ópticas (turbidez, brillo, transparencia) y generalmente buenas propiedades de película (perforación, dardo y desgarro) cuando se comparan con las Mezclas Comparativas 1 y 2.

Las Mezclas de Invención 1-2 muestran buena tensión de contracción MD y CD y retracción libre, lo cual resulta ventajoso para su uso en películas retráctiles, buenas características ópticas (turbidez, brillo, transparencia) y generalmente buenas propiedades de película (perforación, dardo y desgarro) cuando se compara con Mezclas Comparativas 3 y 4.

Mezcla de Invención 9-16 y Mezcla Comparativa 5-6

Las Mezclas de Invención 9-16 son una mezcla de un 20 % en peso de Ejemplos de Invención 1-8 respectivamente con un 80 % en peso de polietileno de baja densidad y alta presión, Dow LDPE 132I, un índice de fluidez de 0,2, una densidad de LDPE de 0,919 g/cc. Las Mezclas Comparativas 5-6 son una mezcla de un 20 % en peso de Ejemplos Comparativos 1-2 respectivamente con un 80 % en peso de polietileno de baja densidad y alta presión, Dow LDPE 132I.

Las mezclas de invención 9-16 y las Mezclas Comparativas 5 y 6 se operaron en un conjunto de condiciones 3 como se muestra en la Tabla 21.

Las propiedades de película de las Mezclas de Invención 9-16 y mezclas Comparativas 5 y 6 se muestran en las Tablas 27-28.

Las mezclas de Invención 9-16 muestran buena tensión de contracción MD y CD y retracción libre, lo cual resulta ventajoso para su uso en películas retráctiles, buenas características ópticas (turbidez, brillo, transparencia) y generalmente buenas propiedades de película (perforación, dardo y desgarro). Las mezclas de invención 9-16 muestran una tensión de contracción elevada acoplada con elevada perforación y buena turbidez, al tiempo que se mantiene un elevado módulo secante en comparación con las mezclas Comparativas 5-6.

Tabla 1: Corrientes de alimentación al reactor de proceso usadas para preparar los Ejemplos.

1. CORRIENTES DE ALIMENTACIÓN AL REACTOR	EI.1	EI. 2	EI. 3	EI. 4	EI. 5	EI. 6	EI. 7	EI. 8
Temperatura de Corriente de Alimentación al Reactor Primario (°C)	40,0	40,0	40,0	20,0	20,0	20,0	40,0	40,0
Flujo Total de Disolvente al Reactor Primario (libras/h) (Kg/h)	788 (357,4)	710 (322)	924 (419,1)	1007 (456,8)	1058 (479,9)	997 (452,2)	869 (394,2)	924 (419,1)
Flujo de Etileno Nuevo al Reactor Primario (libras/h) (Kg/h)	151 (68,5)	117 (53,1)	133 (60,3)	165 (74,8)	184 (83,5)	183 (83)	125 (56,7)	161 (73)
Flujo Total de Etileno al Reactor Primario (libras/h) (Kg/h)	158 (71,7)	123 (55,8)	143 (64,9)	174 (78,9)	193 (87,5)	192 (87,1)	134 (60,8)	169 (76,7)
Tipo de Comonómero	1-octeno	1-octeno	1-octeno	1-octeno	1-octeno	1-octeno	1-octeno	1-octeno
Flujo de Comonómero Nuevo al Reactor Primario (libras/h) (Kg/h)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	3,2 (1,45)	0,0
Flujo Total de Comonómero al Reactor Primario (libras/h) (Kg/h)	14,6 (6,6)	11,9 (5,4)	8,6 (3,9)	32,9 (14,9)	26,1 (11,8)	25,0 (11,3)	7,0 (3,2)	20,7 (9,4)
Relación de Disolvente/Etileno en la Corriente de Alimentación al Reactor Primario	5,22	6,07	6,94	6,10	5,74	5,45	6,95	5,73
Flujo de Hidrógeno Nuevo al Reactor Primario (sccm)	4474	2740	2175	5024	7265	7438	1736	187
% en Moles de Hidrógeno en el Reactor Primario	0,43	0,34	0,23	0,47	0,60	0,63	0,20	0,02
Temperatura de Corriente de Alimentación en Reactor Secundario (°C)	40,2	39,8	40,0	20,3	20,3	19,2	40,2	39,7
Flujo Total de Disolvente en Reactor Secundario (libras/h) (Kg/h)	439,6 (199,4)	340,8 (154,6)	327,8 (148,7)	361,8 (164,1)	389,9 (176,8)	418,6 (189,9)	280,7 (127,3)	339,2 (153,9)
Flujo de Etileno Nuevo al Reactor Secundario (libras/h) (Kg/h)	142,0 (64,4)	127,9 (58)	118,1 (53,6)	136,1 (61,7)	147,1 (66,7)	157,0 (71,2)	101,1 (45,9)	123,0 (55,8)

1. CORRIENTES DE ALIMENTACIÓN AL REACTOR	EI.1	EI. 2	EI. 3	EI. 4	EI. 5	EI. 6	EI. 7	EI. 8
Flujo Total de Etileno al Reactor Secundario (libras/h) (Kg/h)	145,8 (66,3)	131,0 (59,4)	121,4 (55,1)	139,0 (63)	150,3 (68,2)	160,6 (72,8)	103,9 (47,1)	125,6 (57)
Flujo de Comonómero Nuevo al Reactor Secundario (libras/h) (Kg/h)	14,3 (6,5)	11,6 (5,3)	6,2 (2,8)	30,8 (14)	27,1 (12,3)	20,5 (9,3)	0,0 (0,0)	26,5 (12)
Flujo Total de Comonómero al Reactor Secundario (libras/h) (Kg/h)	22,2 (10,1)	17,1 (7,8)	9,2 (4,2)	41,6 (18,9)	36,0 (16,3)	30,3 (13,7)	1,2 (0,5)	33,5 (15,2)
Relación de Disolvente/Etileno en la Corriente de Alimentación al Reactor Secundario	3,10	2,66	2,78	2,66	2,65	2,67	2,78	2,76
Flujo de Hidrógeno Nuevo al Reactor Secundario (sccm)	2223	2799	4836	593	1223	1008	4136	12466
% en Moles de Hidrógeno al Reactor Secundario	0,234	0,327	0,609	0,067	0,128	0,099	0,610	1,497
Ubicación de inyección de comonómero nuevo	Reactor Secundario	Reactor Secundario	Reactor Secundario	Reactor Secundario	Reactor Secundario	Reactor Secundario	Reactor Primario	Reactor Secundario
Separación de Etileno (% en peso)	52,0	48,5	54,0	55,6	56,3	54,4	56,3	57,3

EI = Ejemplo de la Invención

Tabla 2: Condiciones de reacción de proceso usadas para preparar los Ejemplos.

2. REACCIÓN	EI. 1	EI. 2	EI. 3	EI. 4	EI. 5	EI. 6	EI. 7	EI. 8
Temperatura de Control del Reactor Primario (°C)	160	160	180	165	140	155	180	155
Presión del Reactor Primario (Psig) (MPa)	725 (5)	725 (5)	725 (5)	725 (5)	725 (5)	725 (5)	725 (5)	725 (5)
Conversión de Etileno en Reactor Primario (% en peso)	74,8	79,4	70,5	72,8	71,3	70,7	90,2	70,0
Salida FTNIR del Reactor Primario[C2] (g/l)	25,1	18,3	23,3	24,0	27,1	28,4	8,0	28,2
10 log Viscosidad en Reactor Primario (log(cP)	3,21	3,33	2,65	2,76	3,32	2,99	2,67	3,23
Concentración de Polímero en Reactor Primario (% en peso)	12,8	12,2	9,6	11,3	11,5	11,8	12,4	11,2
Coeficiente de Transferencia de Calor del Intercambiador del Reactor Primario (BTU/(h pie^2 °F) (W/m^2·ºC))	9,0 (51,1)	9,7 (55,1)	10,3 (58,5)	9,2 (52,2)	7,6 (43,1)	8,5 (48,3)	9,5 (53,9)	7,5 (42,6)
Tiempo de Residencia del Polímero en el Reactor Primario (h)	0,35	0,40	0,31	0,28	0,27	0,28	0,34	0,31
Temperatura de Control en Reactor Secundario (°C)	190	190	190	190	190	190	190	190
Presión en Reactor Secundario (Psig) (MPa)	738 (5,1)	741 (5,1)	728 (5)	729 (5)	731 (5)	730 (5)	729 (5)	729 (5)
Conversión de Etileno en Reactor Secundario (% en peso)	89,7	89,6	88,1	90,2	91,1	88,3	85,2	91,3
Salida de FTnIR en Reactor Secundario [C2] (g/l)	7,6	7,7	7,7	6,7	6,3	8,8	7,6	6,1
10 log Viscosidad en Reactor Secundario (log(cP))	2,99	3,10	2,55	2,75	2,89	2,85	2,40	2,60
Concentración de Polímero en el Reactor Secundario (% en peso)	21,1	20,6	17,4	21,0	21,3	21,3	16,6	21,1
Coeficiente de Transferencia de Calor en el Intercambiador del Reactor Secundario (BTU/(h pie^2 °F) (W/m^2·ºC))	41,1 (233,3)	39,1 (222)	40,2 (228,2)	35,9 (203,8)	35,5 (201,6)	34,3 (194,7)	44,1 (250,4)	38,0 (215,8)
Tiempo de Residencia del Polímero en el Reactor Secundario (h)	0,13	0,15	0,13	0,12	0,11	0,11	0,14	0,13
Conversión Global de Etileno por medio de purga (% en peso)	93,7	93,6	92,7	94,2	94,6	92,8	92,7	94,8
EI = Ejemplo de la Invención								

Tabla 3: Condiciones de catalizador usadas para preparar los Ejemplos.

3. CATALIZADOR	EI. 1	EI. 2	EI. 3	EI. 4	EI. 5	EI. 6	EI. 7	EI. 8
Reactor Primario:								
Tipo de Catalizador	CAT-A	CAT-A	CAT-A	CAT-A	CAT-A	CAT-A	CAT-A	CAT-B
Flujo de Catalizador (libras/h) (Kg/h)	1,90 (0,86)	1,32 (0,6)	0,74 (0,34)	1,11 (0,5)	0,66 (0,3)	0,81 (0,37)	1,60 (0,73)	1,04 (0,47)
Concentración de catalizador (ppm)	17	17	35	18	18	18	35	50
Eficiencia de Catalizador (Mlibras poli/libras Zr)	3,8	4,5	3,9	6,8	12,4	9,8	2,2	2,4
Peso Molecular Metal del Catalizador (g/mol)	90,86	90,86	90,86	90,86	90,86	90,86	90,86	47,38
Relación Molar Co-catalizador 1	1,9	1,6	1,4	1,9	2,1	1,7	1,5	1,2
Tipo Co-catalizador 1	RIBS-2	RIBS-2	RIBS-2	RIBS-2	RIBS-2	RIBS-2	RIBS-2	RIBS-2
Flujo Co-catalizador 1 (libras/h) (Kg/h)	0,70 (0,32)	0,45 (0,2)	1,10 (0,5)	0,80 (0,36)	0,43 (0,2)	0,43 (0,2)	1,04 (0,47)	0,46 (0,21)
Concentración de Co-catalizador 1 (ppm)	1153	1153	498	596	596	596	1094	3478
Relación Molar Co-catalizador 2	8,9	9,0	7,0	6,8	6,7	6,9	6,9	5,0
Tipo de Co-catalizador 2	MMAO-3A	MMAO-3A	MMAO-3A	MMAO-3A	MMAO-3A	MMAO-3A	MMAO-3A	MMAO-3A
Flujo de Co-catalizador 2 (libras/h) (Kg/h)	0,51 (0,23)	0,36 (0,16)	0,54 (0,24)	0,40 (0,18)	0,24 (0,11)	0,29 (0,13)	0,58 (0,26)	0,99 (0,45)
Concentración de Co-catalizador 2 (ppm)	166	166	100	100	100	100	199	148
Reactor Secundario:								
Tipo de Catalizador	CAT-A	CAT-A	CAT-A	CAT-A	CAT-A	CAT-A	CAT-A	CAT-A

3. CATALIZADOR	EI. 1	EI. 2	EI. 3	EI. 4	EI. 5	EI. 6	EI. 7	EI. 8
Reactor Primario:								
Flujo de Catalizador (libras/h) (Kg/h)	1,5 (0,68)	1,5 (0,68)	1,6 (0,73)	2,1 (0,95)	2,6 (1,18)	1,9 (0,86)	1,3 (0,59)	2,7 (1,22)
Concentración de catalizador (ppm)	74	74	72	60	60	60	76	74
Eficiencia de Catalizador (Mlibras poli/libras Zr)	1,8	1,5	1,3	1,7	1,5	2,1	1,0	1,0
Relación Molar Co-catalizador 1	1,5	1,5	1,3	1,5	1,5	1,5	1,2	1,2
Tipo Co-catalizador 1	RIBS-2	RIBS-2	RIBS-2	RIBS-2	RIBS-2	RIBS-2	RIBS-2	RIBS-2
Flujo Co-catalizador 1 (libras/h) (Kg/h)	2,0 (0,91)	1,9 (0,86)	4,0 (1,81)	1,4 (0,64)	1,7 (0,77)	1,3 (0,6)	1,5 (0,68)	0,9 (0,41)
Concentración de Co-catalizador 1 (ppm)	1153	1153	498	1799	1799	1799	1094	3478
Relación Molar Co-catalizador 2	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	6,9	7,0
Tipo de Co-catalizador 2	MMAO-3A	MMAO-3A	MMAO-3A	MMAO-3A	MMAO-3A	MMAO-3A	MMAO-3A	MMAO-3A
Flujo de Co-catalizador 2 (libras/h) (Kg/h)	1,4 (0,64)	1,4 (0,64)	2,5 (1,13)	2,6 (1,18)	3,2 (1,45)	2,4 (1,09)	1,1 (0,5)	2,8 (1,27)
Concentración de Co-catalizador 2 (ppm)	166	166	100	100	100	100	199	148

Tabla 4: Nomenclatura detallada de catalizadores y componentes de catalizador.

Descripción	Nombre CAS
CAT-A	Circonio, [2,2'''-[1,3-propanodiilbis(oxi-κO)]bis[3'',5,5''-tris(1,1-dimetiletil)-5'-metil[1,1':3',1''-terfenil]-2'-olato-κO]]dimetil-, (OC-6-33)-
CAT-B	[N-(1,1-dimetiletil)-1,1-dimetil-1-[(1,2,3,3a,8a-η)-1,5,6,7-tetrahidro-2-metil-s-indacen-1-il]silanaminato(2-)-κN][(1,2,3,4-η)-1,3-pentadieno]-
RIBS-2	Aminas, bis(sebo alquil hidrogenado), tetraquis(pentafluorofenil)borato(1-)
MMAO-3A	Aluminoxanos, iso-Bu Me, ramificado, cíclico y lineal; metil aluminoxano modificado

Tabla 5: Corrientes de alimentación al reactor de proceso para preparar el Ejemplo Comparativo 2

1. CORRIENTES DE ALIMENTACIÓN AL REACTOR	
Temperatura de Corriente de Alimentación al Reactor Primario (°C)	11,9
Flujo Total de Disolvente al Reactor Primario (k libras/h) (T/h)	105,4 (47,8)
Flujo de Etileno Nuevo al Reactor Primario (k libras/h) (T/h)	18,0 (8,16)
Flujo Total de Etileno al Reactor Primario (k libras/h) (T/h)	18,9 (8,57)
Tipo de Comonómero	1-octeno
Flujo de Comonómero Nuevo al Reactor Primario (k libras/h) (T/h)	3,1 (1,41)
Flujo Total de Comonómero al Reactor Primario (k libras/h) (T/h)	6,3 (2,86)
Relación de Disolvente/Etileno en la Corriente de Alimentación al Reactor Primario	5,7
Flujo de Hidrógeno Nuevo al Reactor Primario (libras/h) (Kg/h)	0,68 (0,31)
% en Moles de Hidrógeno en el Reactor Primario	0,05
Temperatura de Corriente de Alimentación en Reactor Secundario (°C)	11,6
Flujo Total de Disolvente al Reactor Secundario (k libras/h) (T/h)	54,9 (24,9)
Flujo de Etileno Nuevo al Reactor Secundario (k libras/h) (T/h)	21,5 (9,75)
Flujo Total de Etileno al Reactor Secundario (k libras/h) (T/h)	22,0 (9,98)
Flujo de Comonómero Nuevo al Reactor Secundario (k libras/h) (T/h)	0,0 (0,0)
Flujo Total de Comonómero al Reactor Secundario (k libras/h) (T/h)	1,7 (0,77)
Relación de Disolvente/Etileno en la Corriente de Alimentación al Reactor Secundario	2,6
Flujo de Hidrógeno Nuevo en el Reactor Secundario (libras/h) (Kg/h)	4,3 (1,95)
% en Moles de Hidrógeno al Reactor Secundario	0,28
Ubicación de inyección de comonómero nuevo	Reactor Primario
Separación de Etileno (% en peso)	46,2

Tabla 6: Condiciones de reactor de proceso usado para preparar en el Ejemplo Comparativo 2.

2. REACCIÓN	
Temperatura de Control del Reactor Primario (°C)	135
Presión del Reactor Primario (Psig) (MPa)	500 (3,45)
Conversión de Etileno en Reactor Primario (% en peso)	78,0
Salida FTNIR del Reactor Primario[C2] (g/l)	20,3
10 log Viscosidad del Reactor Primario (log(cP))	3,08
Concentración de Polímero en Reactor Primario (% en peso)	13,6
Coeficiente de Transferencia de Calor del Intercambiador del Reactor Primario (BTU/(h pie^2 °F) (W/m^2·ºC))	42,6 (241,9)
Tiempo de Residencia del Polímero en el Reactor Primario (min)	14,8
Temperatura de Control en Reactor Secundario (°C)	195
Presión en Reactor Secundario (Psig) (MPa)	500 (3,45)
Conversión de Etileno en Reactor Secundario (% en peso)	88,7
Salida de FTnIR en Reactor Secundario [C2] (g/l)	8,5
10 log Viscosidad en Reactor Secundario (log(cP))	2,95
Concentración de Polímero en el Reactor Secundario (% en peso)	20,0
Coeficiente de Transferencia de Calor en el Intercambiador del Reactor Secundario (BTU/(h pie^2 °F) (W/m^2·ºC))	20,4 (115,8)
Tiempo de Residencia del Polímero en Reactor Secundario (min)	9,0
Conversión Global de Etileno por medio de purga (% en peso)	92,8
Tasa de producción total (k libras/h) (T/h)	41,0 (18,6)

Tabla 7: Condiciones de catalizador usadas para preparar el Ejemplo Comparativo 2.

3. CATALIZADOR	
Tipo de Catalizador de Reactor Primario	CAT-B
Flujo de Catalizador de Reactor Primario (libras/h) (Kg/h)	19,0 (8,62)
Concentración de Catalizador de Reactor Primario (% en peso)	0,30
Eficiencia de Catalizador de Reactor Primario (Mlibras de poli/libras de Ti)	2,6
Peso Molecular del Metal del Catalizador de Reactor Primario (g/mol)	47,9
Relación Molar de Co-catalizador 1 de Reactor Primario	1,2
Tipo de Co-catalizador 1 de Reactor Primario	RIBS-2
Flujo de Co-catalizador 1 de reactor primario (libras/h) (kg/h)	11,0 (4,99)
Concentración de Co-catalizador 1- de Reactor Primario (% en peso)	1,80
Relación Molar de Co-catalizador 2 de Reactor Primario	1,0
Tipo de Co-catalizador 2 de Reactor Primario	MMAO-3A
Flujo de Co-catalizador 2 de Reactor Primario (libras/h) (kg/h)	3,70 (1,68)
Concentración de Co-catalizador 2 de Reactor Primario (% en peso de Al)	0,10
Tipo de Catalizador de Reactor Secundario	Ziegler-Natta
Flujo de Catalizador de Reactor Secundario (libras/h) (kg/h)	69,8 (31,7)
Concentración de Catalizador de Reactor Secundario (ppm Ti)	800
Eficiencia de Catalizador de Reactor Secundario (Mlibras de poli/libras de Ti)	0,42
Relación molar de Co-catalizador 1 de Reactor Secundario	5,0
Tipo de Co-catalizador 1 de Reactor Secundario	TEA
Flujo de Co-catalizador 1 de Reactor Secundario (libras/h) (kg/h)	6,6 (3,0)
Concentración de Co-catalizador 1 de Reactor Secundario (% en peso de Al)	2,37

Tabla 8

Muestra	Índice de fluidez I_2 a 190 °C (g/10 min)	Índice de fluidez I_{10} a 190 °C (g/10 min)	I_{10}/I_2	Densidad (g/cm^3)
EI. 1	0,49	4,6	9,4	0,9276
EI. 2	0,32	3,4	10,8	0,9279
EI. 3	0,54	6,0	11,0	0,9341
EI. 4	0,75	6,4	8,4	0,9180
EI. 5	0,89	7,5	8,4	0,9247
EI. 6	0,91	7,1	7,8	0,9248
EI. 7	0,52	6,2	11,9	0,9357
EI. 8	0,87	12,4	14,3	0,9262
EC. 1	0,52	3,8	7,4	0,9275
EC. 2	0,80	6,6	8,3	0,9248
EI = Ejemplo de la Invención EC = Ejemplo Comparativo				

Tabla 9

Muestra	T_m (°C)	Calor de Fusión (J/g)	% Crist.	T_c (°C)
EI. 1	121,2	159,8	54,7	109,2
EI. 2	120,7	161,4	55,3	109,2
EI. 3	124,7	180,5	61,8	112,4
EI. 4	116,5	143,9	49,3	103,8
EI. 5	119,8	157,1	53,8	106,4
EI. 6	120,2	152,0	52,1	106,2
EI. 7	125,6	178,9	61,3	113,1
EI. 8	117,4	163,5	56,0	105,4
EC. 1	121,8	156,0	53,4	109,5
EC. 2	123,3	169,2	57,9	109,3

Tabla10: Datos de viscosidad DMS de los Ejemplos y Ejemplos Comparativos

	Viscosidad en Pa-s									
Frecuencia (rad/s)	EI. 1	EI. 2	EI. 3	EI. 4	EI. 5	EI. 6	EI. 7	EI. 8	EC. 1	EC. 2
0,10	21.683	32.760	21.386	12.784	10.115	10.031	25.175	15.698	15.230	13.218
0,16	19.417	28.361	18.839	11.896	9.527	9.477	22.071	13.738	14.688	12.176
0,25	17.238	24.423	16.438	10.934	8.913	8.858	19.079	11.899	14.058	11.146
0,40	15.195	21.002	14.216	9.937	8.274	8.196	16.285	10.236	13.318	10.127
0,63	13.354	17.977	12.224	8.957	7.645	7.532	13.780	8.764	12.502	9.167
1,00	11.663	15.364	10.491	8.026	7.024	6.877	11.558	7.485	11.603	8.279
1,58	10.153	13.083	8.983	7.157	6.412	6.246	9.648	6.371	10.642	7.439
2,51	8.783	11.126	7.677	6.343	5.794	5.633	8.013	5.399	9.628	6.678
3,98	7.571	9.466	6.537	5.617	5.193	5.063	6.670	4.551	8.573	5.927
6,31	6.523	7.951	5.542	4.919	4.570	4.491	5.585	3.804	7.505	5.219
10,00	5.537	6.573	4.660	4.275	3.958	3.943	4.650	3.146	6.458	4.538
15,85	4.620	5.423	3.882	3.672	3.361	3.414	3.866	2.568	5.462	3.890
25,12	3.843	4.412	3.194	3.090	2.780	2.891	3.180	2.066	4.522	3.258
39,81	3.147	3.544	2.597	2.581	2.270	2.426	2.622	1.635	3.670	2.702
63,10	2.543	2.805	2.086	2.117	1.817	1.998	2.139	1.273	2.919	2.197
100,00	2.019	2.195	1.654	1.708	1.424	1.611	1.719	976	2.278	1.755
Viscosidad 0,1/100	10,7	14,9	12,9	7,5	7,1	6,2	14,6	16,1	6,7	7,5

Tabla 11: Datos de tan delta DMS de Ejemplos y Ejemplos Comparativos.

	Tan Delta									
Frec	EI. 1	EI. 2	EI. 3	EI. 4	EI. 5	EI. 6	EI. 7	EI. 8	EC. 1	EC. 2
0,10	2,76	2,02	2,35	4,27	5,14	5,38	2,27	2,17	7,44	3,94
0,16	2,50	1,90	2,15	3,67	4,52	4,58	2,01	2,01	6,13	3,50
0,25	2,32	1,81	1,99	3,23	4,05	3,99	1,83	1,88	5,31	3,20
0,40	2,18	1,75	1,88	2,91	3,67	3,57	1,68	1,78	4,53	2,96
0,63	2,07	1,70	1,80	2,68	3,35	3,24	1,58	1,71	3,88	2,79
1,00	1,98	1,65	1,74	2,49	3,05	2,98	1,50	1,64	3,34	2,63
1,58	1,89	1,60	1,68	2,34	2,75	2,74	1,45	1,57	2,87	2,47
2,51	1,81	1,54	1,63	2,20	2,46	2,53	1,42	1,50	2,47	2,30
3,98	1,71	1,47	1,56	2,05	2,18	2,31	1,39	1,42	2,15	2,12
6,31	1,60	1,39	1,48	1,91	1,92	2,10	1,37	1,32	1,86	1,93
10,00	1,50	1,30	1,40	1,76	1,69	1,90	1,35	1,22	1,63	1,75
15,85	1,39	1,21	1,30	1,61	1,48	1,71	1,31	1,12	1,42	1,57
25,12	1,28	1,12	1,21	1,46	1,31	1,53	1,26	1,02	1,24	1,41
39,81	1,17	1,04	1,12	1,32	1,16	1,37	1,20	0,93	1,09	1,25
63,10	1,08	0,96	1,03	1,18	1,04	1,22	1,13	0,84	0,96	1,12
100,00	0,98	0,88	0,94	1,06	0,93	1,09	1,05	0,76	0,85	1,00

Tabla 12: Datos de módulo complejo y ángulo de fase de los Ejemplos 1-5.

	EI. 1		EI. 2		EI. 3		EI. 4		EI. 5
G* (Pa)	Ángulo de fase	G* (Pa)	Ángulo de fase	G* (Pa)	Ángulo de fase	G* (Pa)	Ángulo de fase	G* (Pa)	Ángulo de fase
2,17E+03	70,10	3,28E+03	63,61	2,14E+03	66,95	1,28E+03	76,82	1,01E+03	78,99
3,08E+03	68,23	4,49E+03	62,20	2,99E+03	65,01	1,89E+03	74,75	1,51E+03	77,52
4,33E+03	66,70	6,13E+03	61,12	4,13E+03	63,34	2,75E+03	72,82	2,24E+03	76,12
6,05E+03	65,36	8,36E+03	60,26	5,66E+03	62,01	3,96E+03	71,04	3,29E+03	74,76
8,43E+03	64,26	1,13E+04	59,58	7,71E+03	60,98	5,65E+03	69,53	4,82E+03	73,37
1,17E+04	63,21	1,54E+04	58,84	1,05E+04	60,10	8,03E+03	68,16	7,02E+03	71,82
1,61E+04	62,17	2,07E+04	58,05	1,42E+04	59,30	1,13E+04	66,85	1,02E+04	69,99
2,21E+04	61,02	2,79E+04	57,05	1,93E+04	58,42	1,59E+04	65,52	1,46E+04	67,85
3,01E+04	59,67	3,77E+04	55,76	2,60E+04	57,34	2,24E+04	64,04	2,07E+04	65,32
4,12E+04	58,07	5,02E+04	54,21	3,50E+04	56,01	3,10E+04	62,34	2,88E+04	62,47
5,54E+04	56,24	6,57E+04	52,41	4,66E+04	54,38	4,28E+04	60,36	3,96E+04	59,34
7,32E+04	54,18	8,60E+04	50,41	6,15E+04	52,50	5,82E+04	58,09	5,33E+04	56,02
9,65E+04	51,95	1,11E+05	48,28	8,02E+04	50,39	7,76E+04	55,54	6,98E+04	52,64
1,25E+05	49,59	1,41E+05	46,08	1,03E+05	48,12	1,03E+05	52,75	9,04E+04	49,29
1,60E+05	47,12	1,77E+05	43,82	1,32E+05	45,75	1,34E+05	49,76	1,15E+05	46,07
2,02E+05	44,52	2,20E+05	41,47	1,65E+05	43,32	1,71E+05	46,58	1,42E+05	43,00

Tabla 13: Datos de módulo complejo y ángulo de fase de los Ejemplos 6-8 y Ejemplos Comparativos 1-2.

	EI. 6		EI. 7		EI. 8		EC. 1		EC. 2
G* (Pa)	Ángulo de fase	G* (Pa)	Ángulo de fase	G* (Pa)	Ángulo de fase	G* (Pa)	Ángulo de fase	G* (Pa)	Ángulo de fase
1,00E+03	79,47	2,52E+03	66,21	1,57E+03	65,31	1,52E+03	82,35	1,32E+03	75,78
1,50E+03	77,68	3,50E+03	63,58	2,18E+03	63,52	2,33E+03	80,74	1,93E+03	74,07
2,22E+03	75,94	4,79E+03	61,28	2,99E+03	61,99	3,53E+03	79,33	2,80E+03	72,64
3,26E+03	74,33	6,8E+03	59,25	4,07E+03	60,73	5,30E+03	77,57	4,03E+03	71,36
4,75E+03	72,87	8,69E+03	57,61	5,53E+03	59,63	7,89E+03	75,54	5,78E+03	70,27
6,88E+03	71,44	1,16E+04	56,33	7,49E+03	58,65	1,16E+04	73,31	8,28E+03	69,16
9,90E+03	69,97	1,53E+04	55,42	1,01E+04	57,57	1,69E+04	70,80	1,18E+04	67,93
1,41E+04	68,40	2,01E+04	54,80	1,36E+04	56,30	2,42E+04	67,99	1,68E+04	66,49
2,02E+04	66,62	2,66E+04	54,34	1,81E+04	54,76	3,41E+04	65,02	2,36E+04	64,73
2,83E+04	64,56	3,52E+04	53,92	2,40E+04	52,91	4,74E+04	61,79	3,29E+04	62,64
3,94E+04	62,23	4,65E+04	53,39	3,15E+04	50,73	6,46E+04	58,40	4,54E+04	60,23
5,41E+04	59,64	6,13E+04	52,63	4,07E+04	48,27	8,66E+04	54,85	6,17E+04	57,52
7,26E+04	56,82	7,99E+04	51,58	5,19E+04	45,60	1,14E+05	51,20	8,18E+04	54,56
9,66E+04	53,83	1,04E+05	50,21	6,51E+04	42,82	1,46E+05	47,54	1,08E+05	51,45
1,26E+05	50,71	1,35E+05	48,51	8,03E+04	40,01	1,84E+05	43,89	1,39E+05	48,22
1,61E+05	47,48	1,72E+05	46,46	9,76E+04	37,25	2,28E+05	40,31	1,75E+05	44,92

Tabla 14: Datos de resistencia en masa fundida

Muestra	Resistencia en masa fundida (cN) a 190 ºC
EI. 1	5,8
EI. 2	6,9
EI. 3	5,2
EI. 4	4,5
EI. 5	4,0
EI. 6	3,7
EI. 7	4,3
EI. 8	3,4
EC. 1	5,6
EC. 2	5,1

Tabla 15: Datos de GPC por medio de GPC convencional

Muestra	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	M_w/M_n	M_z (g/mol)
EI. 1	109.076	36.814	2,96	243.016
EI. 2	118.832	41.510	2,86	269.937
EI. 3	102.200	29.770	3,43	232.600
EI. 4	100.600	39.880	2,52	201.100
EI. 5	103.700	28.430	3,65	254.400
EI. 6	102.500	36.170	2,83	210.800
EI. 7	96.910	34.420	2,82	193.400
EI. 8	95.730	10.760	8,90	317.000
EC. 1	137.648	35.674	3,86	245.322
EC. 2	111.668	29.795	3,75	333.492

Tabla 16: Peso molecular promedio expresado en peso Mw a partir de GPC convencional, viscosidad a cizalladura cero ZSV y Relación de ZSV.

Muestra	M_w (g/mol)	ZSV (Pa-s)	Log (Mw en g/mol)	Log (ZSV en Pa-s)	Relación ZSV
EI. 1	109.076	35.900	5,038	4,555	6,42
EI. 2	118.832	77.730	5,075	4,891	10,17
EI. 3	102.200	41.806	5,002	4,621	10,08
EI. 4	100.600	18.484	5,003	4,267	4,44
EI. 5	103.700	13.889	5,016	4,143	2,99
EI. 6	102.500	13.228	5,011	4,121	2,97
EI. 7	96.910	46.871	4,986	4,671	12,91
EI. 8	95.730	34.584	4,981	4,539	9,96
EC. 1	137.648	17.762	5,139	4,249	1,36
EC. 2	111.668	18.399	5,048	4,265	3,02

Tabla 17: Datos de insaturación de Ejemplos y Ejemplos Comparativos

	Unidad de Insaturación/1.000.000 C				
Muestra	Vinileno	Trisustituido	Vinilo	Vinilideno	Insaturación Total/1.000.000 C
EI. 1	9	6	51	6	72
EI. 2	5	1	54	5	66
EI. 3	10	0	68	4	82
EI. 4	8	3	56	12	79
EI. 5	8	2	48	9	67
EI. 6	11	3	62	8	84
EI. 7	5	1	59	6	70
EI. 8	26	18	45	14	103
EC. 1	35	46	179	20	280
EC. 2	39	47	179	20	285

Tabla 18: Resumen de datos de CEF de Ejemplos y Ejemplos Comparativos.

Muestra	Índice Dist. Comonómero	Desv. Típ. (°C)	Semianchura (°C)	Semianchura/Desv. Típ.	CDC (Constante de Dist. Monómero)
EI. 1	0,5617	8,191	3,057	0,373	150,5
EI. 2	0,6329	7,228	2,913	0,403	157,0
EI. 3	0,6490	5,957	3,261	0,547	118,6
EI. 4	0,5482	15,052	6,197	0,412	133,2
EI. 5	0,3380	15,327	6,420	0,419	80,7
EI. 6	0,5698	10,725	3,211	0,299	190,3
EI. 7	0,8517	2,592	2,761	1,065	80,0
EI. 8	0,5712	16,598	8,305	0,500	114,2
EC. 1	0,1989	18,289	4,902	0,268	74,2
EC. 2	0,1960	18,039	4,887	0,271	72,4

Tabla 19: Relación de PM de los Ejemplos 1-5.

	Fracción	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
	Temp (°C)	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95	100	105
EI.1	% en peso (Temp)	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,5 %	0,8 %	2,0 %	4,3 %	10,5 %	17,6 %	14,1 %	48,2 %	2,1 %	0,0 %
	Frac. Peso Acum.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,03	0,08	0,18	0,36	0,50	0,98	1,00	1,00
	Relación PM									0,07	0,08	0,14	0,21	0,34	0,56	1,00	
EI.2	% en peso (Temp)	0,0 %	0,1 %	0,0 %	0,1 %	0,1 %	0,1 %	0,2 %	0,4 %	0,9 %	2,3 %	6,9 %	15,8 %	16,3 %	48,4 %	8,4 %	0,0 %
	Frac. Peso Acum.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,02	0,04	0,11	0,27	0,43	0,92	1,00	1,00
	Relación PM										0,06	0,12	0,20	0,32	0,59	1,00	
EI.3	% en peso (Temp)	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,3 %	0,4 %	0,5 %	1,1 %	2,6 %	6,4 %	9,2 %	73,7 %	5,4 %	
	Frac. Peso Acum.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,02	0,05	0,11	0,20	0,94	1,00	
	Relación PM										0,04	0,06	0,09	0,19	0,60	1,00	
EI.4	% en peso (Temp)	0,3 %	0,1 %	0,3 %	0,5 %	1,0 %	1,9 %	3,5 %	6,4 %	11,0 %	17,0 %	9,3 %	3,4 %	42,6 %	2,6 %	0,0 %	
	Frac. Peso Acum.	0,00	0,00	0,007	0,013	0,02	0,04	0,08	0,14	0,25	0,42	0,51	0,55	0,97	1,00	1,00	
	Relación PM						0,10	0,14	0,19	0,25	0,28	0,35	0,43	0,69	1,00		
EI.5	% en peso (Temp)	0,2 %	0,2 %	0,3 %	0,4 %	0,8 %	1,4 %	2,4 %	4,1 %	7,1 %	12,3 %	15,8 %	6,5 %	8,5 %	34,1 %	6,0 %	0,0 %
	Frac. Peso Acum.	0,00	0,00	0,01	0,0120	0,02	0,03	0,06	0,10	0,17	0,29	0,45	0,51	0,60	0,94	1,00	1,00
	Relación PM						0,04	0,05	0,07	0,10	0,13	0,17	0,20	0,59	0,65	1,00	

Tabla 20: Relación de PM de los Ejemplos 6-8 y Ejemplos Comparativos 1-2.

	Fracción	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
	Temp (°C)	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95	100	105
EI.6	% en peso (Temp)	0,1 %	0,0 %	0,1 %	0,1 %	0,2 %	0,3 %	0,5 %	1,2 %	2,7 %	6,6 %	15,7 %	17,6 %	11,7 %	41,2 %	2,0 %	0,0 %
	Frac. Peso Acum.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,02	0,05	0,12	0,27	0,45	0,57	0,98	1,00	1,00
	Relación de PM									0,08	0,12	0,20	0,25	0,54	0,64	1,00	
EI.7	% en peso (Temp)	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,1 %	0,0 %	0,1 %	0,2 %	0,3 %	0,5 %	1,2 %	3,8 %	78,4 %	15,2 %	0,2 %
	Frac. Peso Acum.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,02	0,06	0,85	1,00	1,00
	Relación de PM												0,08	0,21	0,72	1,00	
EI.8	% en peso (Temp)	2,7 %	0,5 %	0,8 %	1,1 %	1,7 %	2,5 %	3,9 %	6,2 %	9,7 %	13,8 %	9,7 %	4,8 %	40,2 %	2,3 %	0,1 %	0,0 %
	Frac. Peso Acum.	0,03	0,03	0,04	0,05	0,07	0,09	0,13	0,19	0,29	0,43	0,53	0,57	0,98	1,00	1,00	1,00
	Relación de PM	0,01			0,02	0,03	0,03	0,04	0,05	0,06	0,09	0,13	0,28	0,69	1,00		
CE1	% en peso (Temp)	6,7 %	0,9 %	1,3 %	2,2 %	3,5 %	4,5 %	6,2 %	7,8 %	10,2 %	11,8 %	12,3 %	9,6 %	5,3 %	10,3 %	7,2 %	0,3 %
	Frac. Peso Acum.	0,07	0,08	0,09	0,11	0,15	0,19	0,25	0,33	0,43	0,55	0,67	0,77	0,82	0,92	1,00	1,00
	Relación de PM	0,23		0,13	0,20	0,25	0,31	0,37	0,41	0,46	0,53	0,50	0,65	0,62	0,72	1,00	
CE2	% en peso (Temp)	2,1 %	0,2 %	0,4 %	0,8 %	0,5 %	0,8 %	1,2 %	2,9 %	10,1 %	22,0 %	7,4 %	5,2 %	6,1 %	20,2 %	17,6 %	2,6 %
	Frac. Peso Acum.	0,02	0,02	0,03	0,03	0,04	0,05	0,06	0,09	0,19	0,41	0,48	0,54	0,60	0,80	0,97	1,00
	Relación de PM	0,91						0,23	0,43	0,88	1,24	1,08	0,31	0,31	0,55	0,75	1,00

Tabla 21. Parámetros de proceso de película soplada usados para producir todas las películas.

Parámetro	Conjunto de Condiciones 1	Conjunto de Condiciones 2	Conjunto de Condiciones 3	LLDPE 0,5 MI	LLDPE 0,85 MI
Relación de soplado (BUR)	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Rendimiento (libras/h) (Kg/h)	150 (68)	150 (68)	150 (68)	150 (68)	150 (68)
Espesor de película (milésimas de pulgada) (mm)	2 (0,051)	2 (0,051)	2 (0,051)	2 (0,051)	2 (0,051)
Separación de boquilla (milésimas de pulgada) (mm)	70 (1,78)	70 (1,78)	70 (1,78)	70 (1,78)	70 (1,78)
Aplanamiento (pulgadas) (cm)	23,5 (59,7)	23,5 (59,7)	23,5 (59,7)	23,5 (59,7)	23,5 (59,7)
Temperatura del aire (°F) (ºC)	45 (7)	45 (7)	45 (7)	45 (7)	45 (7)
Perfil de temperatura (°F) (ºC)					
Recipiente 1	375 (190)	375 (190)	375 (190)	375 (190)	375 (190)
Recipiente 2	425 (218)	425 (218)	425 (218)	425 (218)	420 (215)
Recipiente 3	420 (215)	350 (177)	420 (215)	410 (210)	370 (188)
Recipiente 4	420 (215)	350 (177)	420 (215)	400 (204)	340 (171)
Recipiente 5	420 (215)	350 (177)	420 (215)	400 (204)	310 (154)
Tamiz	440 (227)	450 (232)	440 (227)	450 (232)	460 (238)
Adaptador	440 (227)	450 (232)	440 (227)	450 (232)	460 (238)
Rotador	440 (227)	450 (232)	440 (227)	450 (232)	460 (238)
Boquilla Inferior	450 (232)	450 (232)	450 (232)	450 (232)	460 (238)
Boquilla Superior	450 (232)	450 (232)	450 (232)	450 (232)	460 (238)

Tabla 22: Propiedades de película de película rica en LLDPE Conjunto 1 (65 % de LLDPE/35 % de LDPE) excluyendo propiedades de tracción.

Muestra	Tensión de Contracción MD (Psi) (MPa)	Tensión de Contracción CD (Psi)(kPA)	Contracción Libre MD a 150 °C	Contracción Libre 150 °C	Turbidez Total (%)	Turbidez Interna (%)	Brillo a 45 grados (%)	Transparencia (%)	Perforación (pie-libra/pulgada^3) (N·m/cm^3)	Dardo A (g)	Desgarro MD (g)	Desgarro CD (g)	I_2 (190 °C)	I_{10}/I_2 (190 °C)	Densidad (g/cm^3)
Mezcla de la Invención 3	18,9 (0,13)	1,3 (8,96)	78,3	17,3	14,5	3,9	56	94	87 (7,19)	112	76	749	0,34	12,7	0,9316
Mezcla de la Invención 4	21,1 (0,15)	0,8 (5,52)	79,3	19,3	13,9	2,8	54	91	81 (6,7)	154	110	918	0,50	13,9	0,9244
Mezcla de la Invención 5	21,7 (0,15)	0,7 (4,83)	79,3	12,4	10,9	2,3	64	93	124 (10,2)	346	113	1.001	0,50	10,7	0,9242
Mezcla de la Invención 6	15,7 (0,11)	0,8 (5,52)	77,4	14,4	10,9	2,9	63	94	126 (10,4)	178	118	927	0,49	10,2	0,9251
Mezcla de la Invención 7	15,1 (0,10)	1,0 (6,89)	76,4	21,3	15,6	5,4	56	95	76 (6,3)	112	131	726	0,35	13,4	0,9328
Mezcla de la Invención 8	16,7 (0,12)	1,0 (6,89)	78,3	20,3	10,9	1,8	62	94	202 (16,7)	157	186	1.072	0,45	11,3	0,9202
Mezcla comparativa 1	26,2 (0,18)	0,8 (5,52)	77,4	10,4	9,2	2,9	75	91	88 (7,3)	265	173	1.490	0,32	9,8	0,9265
Mezcla comparativa 2	18,3 (0,13)	0,2 (1,38)	78,3	16,3	12,0	2,8	61	93	150 (12,4)	301	176	1.337	0,45	10,6	0,9243

Tabla 23: Propiedades de película de película rica en LLDPE Conjunto 1 (65 % de LLDPE/35 % de LDPE): propiedades de tracción.

Muestra	Módulo Secante al 2 % MD (Psi) (MPa)	Módulo Secante al 2 % CD (Psi) (MPa)	Tensión de Rotura MD (Psi) (MPa)	Tensión de Rotura CD (Psi) (MPa)	Deformación hasta rotura MD (%)	Deformación hasta rotura CD (%)	Deformación hasta elasticidad MD (%)	Deformación hasta elasticidad CD (%)	Tensión hasta elasticidad MD (Psi) (MPa)	Tensión hasta elasticidad CD (Psi) (MPa)
Mezcla de la Invención 3	51.731 (356,6)	63.048 (434,6)	5.385 (37,1)	5.022 (34,6)	592	849	103	11	3.227 (22,2)	2.595 (17,9)
Mezcla de la Invención 4	30.507 (210,3)	36.500 (251,6)	4.282 (29,5)	4.587 (31,6)	416	763	25	14	2.253 (15,5)	2.211 (15,2)
Mezcla de la Invención 5	32.111 (221,3)	36.964 (254,8)	4.721 (32,5)	3.486 (24)	531	661	90	11	3.044 (21)	1.947 (13,4)
Mezcla de la Invención 6	33.844 (233,3)	39.572 (272,8)	4.036 (27,8)	2.335 (16,1)	429	503	37	58	2.099 (14,5)	1.714 (11,8)
Mezcla de la Invención 7	52.074 (358,9)	63.114 (435,04)	4.985 (34,3)	4.901 (33,8)	571	822	125	12	3.012 (20,8)	2.633 (18,1)
Mezcla de la Invención 8	25.857 (178,2)	28.979 (199,7)	4.800 (33,1)	4.062 (28)	484	618	99	13	2.759 (19,02)	1.665 (11,5)
Mezcla comparativa 1	40.344 (278.1)	47.793 (329,4)	5.002 (34,5)	4.585 (31,6)	496	666	86	14	3.048 (21)	1.908 (13,1)
Mezcla comparativa 2	36.319 (254,3)	43.677 (301,1)	4.480 (30,9)	3.834 (26,4)	501	612	120	21	2.642 (18,2)	1.825 (12,6)

Tabla 24: Propiedades de película de película rica en LLDPE Conjunto 2 (65 % de LLDPE/35 % de LDPE) excluyendo propiedades de tracción.

Muestra	Tensión de Contracción MD (Psi) (kPa)	Tensión de Contracción CD (Psi)(kPA)	Contracción Libre MD a 150 °C	Contracción Libre 150 °C	Turbidez Total (%)	Turbidez Interna (%)	Brillo a 45 grados (%)	Transparencia (%)	Perforación (pie-libra/pulgada^3) (N·m/cm^3)	Dardo A (g)	Desgarro MD (g)	Desgarro CD (g)	I_2 (190 °C)	I_{10}/I_2 (190 °C)	Densidad (g/cm^3)
Mezcla de la Invención 1	22,8 (157,2)	0,9 (6,2)	80,3	20,3	12,5	3,1	50	94	128 (10,6)	145	94	989	0,33	11,6	0,9263
Mezcla de la Invención 2	24,7 (170,3)	1,3 (9)	81,3	21,3	13,0	2,4	47	77	128 (10,6)	169	89	976	0,23	12,6	0,9263
Mezcla Comp. 3	29,5 (203,4)	0,6 (4,1)	80,3	8,5	9,9	2,5	60	89	83 (6,8)	310	163	1.462	0,33	9,6	0,9256
Mezcla Comp. 4	14,2 (97,9)	0,7 (4,8)	78,3	18,3	11,4	3,1	57	94	155 (12,8)	310	218	1.329	0,55	10,4	0,9249

Tabla 25: Propiedades de película rica en LLDPE Conjunto 2 (65 % de LLDPE/35 % de LDPE): propiedades de tracción.

Muestra	Módulo Secante al 2 % MD (Psi) (MPa)	Módulo Secante al 2 % CD (Psi) (MPa)	Tensión de Rotura MD (Psi) (MPa)	Tensión de Rotura CD (Psi) (MPa)	Deformación hasta rotura MD (%)	Deformación hasta rotura CD (%)	Deformación hasta elasticidad MD (%)	Deformación hasta elasticidad CD (%)	Tensión hasta elasticidad MD (Psi) (MPa)	Tensión hasta elasticidad CD (Psi) (MPa)
Mezcla de la Invención 1	35.963 (247,9)	42.716 (294,4)	5.908 (40,7)	5.292 (36,5)	593	837	14	13	2.181 (15)	2.148 (14,8)
Mezcla de la Invención 2	35.921 (247,6)	42.147 (290,5)	6.150 (42,4)	4.806 (33,1)	541	762	15	30	2.219 (15,3)	2.137 (14,7)
Mezcla Comparativa 3	34.146 (235,4)	40.191 (277)	5.163 (35,6)	4.197 (28,9)	474	754	16	13	2.070 (14,3)	1.574 (10,8)
Mezcla Comparativa 4	34.232 (236)	42.470 (292,7)	5.046 (34,8)	5.105 (35,2)	515	731	13	11	1.860 (12,8)	1.940 (13,3)

Tabla 26: Propiedades de películas ricas en LDPE (80 % de LDPE/20 % de LLDPE) excluyendo propiedades de tracción.

Ejemplo	Tensión de Contrac. MD (Psi) (kPa)	Tensión de Contrac. CD (Psi)(kPA)	% de Contracción Libre MD (150 °C)	% de Contracción Libre CD (150 °C)	Turbidez Total (%)	Turbidez Interna (%)	Brillo a 45 grados (%)	Transparencia (%)	Perforación (pie-libra/pulgada^3) (N·m/cm^3)	Dardo A (g)	Desgarro MD (g)	Desgarro CD (g)	I_2 (190 °C)	I_{10}/I_2 (190 °C)	Densidad (g/cm^3)
Mezcla de la Invención 9	32,1 (221,3)	0,8 (5,5)	83,3	23,2	12,4	1,8	47,6	86,5	71 (5,9)	172	212	339	0,23	16,4	0,9228
Mezcla de la Invención 10	34,4 (237,2)	0,7 (4,8)	83,3	23,2	12,6	1,9	46,6	86,9	80 (6,6)	169	206	387	0,22	16,0	0,9227
Mezcla de la Invención 11	31,9 (220)	0,8 (5,5)	80,3	25,2	10,9	2,2	64,0	91,8	65 (5,4)	130	246	310	0,18	18,5	0,9251
Mezcla de la Invención 12	33,4 (230,3)	1,4 (9,6)	80,3	26,2	10,6	1,4	63,4	91,0	94 (7,8)	238	153	394	0,24	16,8	0,9215
Mezcla de la Invención 13	30,7 (211,7)	1,0 (6,9)	80,3	26,2	11,0	1,5	63,4	89,5	86 (7,1)	157	193	311	0,26	16,5	0,9225
Mezcla de la Invención 14	32,1 (221,3)	0,8 (5,5)	82,3	25,2	10,6	1,7	65,0	91,4	86 (7,1)	190	174	331	0,26	16,8	0,9232
Mezcla de la Invención 15	25,6 (176,5)	0,9 (6,2)	78,3	29,1	12,1	2,4	60,4	91,3	70 (5,8)	124	251	327	0,22	17,7	0,9248
Mezcla de la Invención 16	28,5 (196,5)	1,2 (8,3)	81,3	26,2	11,0	1,5	62,8	90,6	80 (6,6)	148	179	314	0,30	17,3	0,9226
Mezcla Comparativa 5	37,0 (255,1)	0,7 (4,8)	82,3	23,2	12,4	1,2	45,9	83,3	52 (4,3)	250	142	360	0,22	14,6	0,9230
Mezcla Comparativa 6	27,8 (191,7)	0,4 (2,8)	81,3	24,2	10,6	1,6	52,3	90,0	92 (7,6)	160	197	439	0,29	16,8	0,9234

Tabla 27: Propiedades de películas ricas en LDPE (80 % de LDPE/20 % de LLDPE): propiedades de tracción.

Ejemplo	Módulo Secante al 2 % MD (Psi) (MPa)	Módulo Secante al 2 % CD (Psi) (MPa)	Tensión de Rotura MD (Psi) (MPa)	Tensión de Rotura CD (Psi) (MPa)	Deformación hasta rotura MD (%)	Deformación hasta rotura CD (%)	Deformación hasta elasticidad MD (%)	Deformación hasta elasticidad CD (%)	Tensión hasta elasticidad MD (Psi) (MPa)	Tensión hasta elasticidad CD (Psi) (MPa)
Mezcla de la Invención 9	29.900 (206,1)	35.489 (244,6)	4.354 (30)	4.214 (29)	321	711	14	13	1.743 (12)	1.874 (12,9)
Mezcla de la Invención 10	26.016 (179,3)	34.923 (240,7)	4.222 (29,1)	3.991 (27,5)	294	720	13	13	1.742 (12)	1.782 (12,3)
Mezcla de la Invención 11	37.253 (256,8)	42.344 (291,9)	4.251 (29,3)	3.480 (24)	289	653	93	26	3.519 (24,3)	1.852 (12,8)
Mezcla de la Invención 12	32.372 (223,1)	36.897 (254,3)	4.665 (32,2)	3.852 (26,5)	387	639	113	12	3.347 (23,1)	1.591 (11)
Mezcla de la Invención 13	34.594 (238,4)	38.215 (263,4)	4.380 (30,2)	3.532 (24,3)	318	625	57	19	2.949 (20,3)	1.694 (11,1)
Mezcla de la Invención 14	35.086 (241,8)	39.124 (269,7)	4.025 (27,7)	3.620 (24,9)	299	637	57	15	2.802 (19,3)	1.710 (11,8)
Mezcla de la Invención 15	37.170 (256,2)	43.450 (299,5)	4.086 (28,2)	3.698 (25,5)	335	643	103	14	3.186 (22)	1.892 (13)
Mezcla de la Invención 16	33.656 (232)	37.261 (256,8)	3.626 (25)	3.427 (23,6)	243	634	75	13	2.803 (19,3)	1.666 (11,5)
Mezcla Comparativa 5	28.502 (196,5)	35.793 (246,7)	4.136 (28,5)	3.277 (22,6)	242	631	13	28	1.705 (11,7)	1.692 (11,7)
Mezcla Comparativa 6	28.037 (193,3)	34.739 (239,4)	2.419 (16,7)	4.483 (30,9)	276	706	22	14	1.069 (7,4)	2.002 (13,8)

Tabla28: Propiedades de película de películas de LLDPE al 100 % excluyendo propiedades de tracción.

	Tensión de Contracción MD (Psi) (kPa)	Tensión de Contracción CD (Psi)(kPA)	Contracción Libre MD a 150 ºC	Contracción Libre CD a 150 ºC	Turbidez Total (%)	Turbidez Interna (%)	Brillo a 45 grados (%)	Transparencia (%)	Perforación (pie-libra/pulgada^3) (N·m/cm^3)	Dardo A (g)	Desgarro MD (g)	Desgarro CD (g)	I_2 (190 °C)	I_{10}/I_2 (190 °C)	Densidad (g/cm^3)
Película de la Invención 1	4,4 (30,3)	0,8(5,5)	66,5	18,3	11,5	4,4	59	99	168 (13,9)	190	424	995	0,47	9,5	0,9283
Película de la Invención 2	6,1 (42,1)	1,1 (7,6)	73,4	19,3	13,8	4,3	49	99	182 (15)	280	388	1.128	0,33	10,4	0,9275
Película de la Invención 3	5,6 (38,6)	0,7 (4,8)	70,5	3,5	16,2	6,8	59	99	101 (8,3)	130	71	802	0,53	10,8	0,9355
Película de la Invención 4	5,4 (37,2)	0,4 (2,8)	69,5	-3,3	9,3	4,3	78	99	304 (25,1)	496	631	1.188	0,76	8,4	0,9190
Película de la Invención 5	5,4 (37,2)	0,2 (1,4)	67,5	-3,3	19,2	7,7	53	97	149 (12,3)	127	427	1.248	0,89	8,4	0,9256
Película de la Invención 6	5,2 (35,8)	0,4 (2,8)	67,5	-8,3	22,1	7,5	50	96	170 (14)	226	415	1.045	0,90	8,0	0,9264
Película de la Invención 7	5,7 (39,3)	0,9 (6,2)	74,4	11,4	16,8	7,5	63	99	99 (8,2)	139	64	609	0,59	11,3	0,9372
Película de la Invención 8	6,3 (43,4)	0,5 (3,4)	76,4	6,5	13,2	5,2	65	98	124 (10,2)	112	227	1.525	1,00	13,4	0,9266
Película Comparativa 1	3,7 (25,5)	0,3 (2,1)	55,7	1,6	9,5	4,5	74	90	99 (8,2)	379	614	1.053	0,52	7,4	0,9278
Película Comparativa 2	3,9(26,9)	0,5 (3,4)	73,4	0,6	14,8	6,7	56	99	207 (17,1)	598	541	1.050	0,94	7,9	0,9256

Tabla 29: Propiedades de películas de LLDPE al 100 %: propiedades de tracción.

	Módulo Secante al 2 % MD (Psi) (MPa)	Módulo Secante al 2 % CD (Psi) (MPa)	Tensión de Rotura MD (Psi) (MPa)	Tensión de Rotura CD (Psi) (MPa)	Deformación hasta rotura MD (%)	Deformación hasta rotura CD (%)	Deformación hasta elasticidad MD (%)	Deformación hasta elasticidad CD (%)	Tensión hasta elasticidad MD (Psi) (MPa)	Tensión hasta elasticidad CD (Psi) (MPa)
Película de la Invención 1	42.202 (290,9)	40.752 (280,9)	18.889 (130,2)	3.174 (21,9)	734	696	31	50	7.058 (48,6)	1.578 (10,9)
Película de la Invención 2	38.209 (263,4)	39.996 (275,7)	4.236 (29,2)	17.797 (122,7)	708	744	22	19	1.308 (9)	6.571 (45,3)
Película de la Invención 3	59.224 (408,2)	67.810 (467,4)	6.900 (47,6)	2.543 (17,5)	747	909	15	13	2.543 (17,5)	2.699 (18,6)
Película de la Invención 4	23.684 (163,2)	25.874 (178,3)	6.965 (48)	1.695 (11,7)	653	773	93	20	1.695 (11,7)	1.456 (10)
Película de la Invención 5	33.843 (233,3)	36.243 (249,8)	5.150 (35,5)	1.848 (12,7)	664	860	63	18	1.848 (12,7)	1.826 (12,6)
Película de la Invención 6	35.951 (247,8)	40.700 (280,5)	5.883 (40,5)	1.953 (13,4)	658	720	32	45	1.953 (13,5)	1.898 (13,1)
Película de la Invención 7	60.601 (417,7)	67.561 (465,7)	3.527 (24,3)	3.445 (23,7)	215	718	90	39	3.445 (23,7)	2.432 (16,8)
Película de la Invención 8	34.344 (236,7)	37.956 (261,6)	4.254 (29,3)	1.849 (12,7)	637	792	19	14	1.849 (12,7)	2.024 (13,9)
Película Comparativa 1	37.210 (256,5)	44.259 (305,1)	2.438 (16,8)	4.528 (31,2)	604	649	30	37	905 (6,2)	2.399 (16,5)
Película Comparativa 2	33.493 (230,9)	39.329 (271,1)	6.544 (45,1)	6.246 (43)	656	726	23	15	1.894 (13,1)	2.133 (14,7)

Métodos de ensayo

Densidad

Las muestras que se miden en cuanto a densidad se preparan de acuerdo con ASTM D 1928. Las mediciones se llevan a cabo en una hora después de la compresión de la muestra usando ASTM D792, Método B.

Índice de fluidez

Se mide el índice de fluidez, MI o I_2, de acuerdo con ASTM D 1238, Condición de 190 ºC/2,16 kg, y se presenta en gramos eluidos por cada 10 minutos. I_{10} se mide de acuerdo con ASTM D 1238, Condición 190 ºC/10 kg, y se presenta en gramos eluidos por cada 10 minutos.

Cristalinidad DSC

Se puede usar Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC) para medir el comportamiento de fusión y cristalización de un polímero en un intervalo de temperatura amplio. Por ejemplo, se usa un TA Instruments Q 1000 DSC, equipado con un RCS (sistema de enfriamiento refrigerado) y un dispositivo automático de toma de muestras para llevar a cabo el presente análisis. Durante el ensayo, se usa un flujo de gas de purga de nitrógeno de 50 ml/min. Cada muestra se comprime en masa fundida para dar lugar a una película fina a aproximadamente 175 ºC; a continuación se enfría al aire la muestra en masa fundida hasta temperatura ambiente (-25 ºC). Se extrae una muestra de ensayo de 3-10 mg, 6 mm de diámetro a partir del polímero, se pesa, y se coloca en una cazoleta de aluminio ligera (aproximadamente 50 mg) y se cierra. Posteriormente, se lleva a cabo el análisis para determinar sus propiedades térmicas.

El comportamiento térmico de la muestra se determina elevando la temperatura de la muestra y rebajando de nuevo para crear un perfil de flujo térmico frente a temperatura. En primer lugar, se calienta la muestra de forma rápida hasta 180 ºC y se mantiene isotérmicamente durante 3 minutos con el fin de retirar su historial térmico. A continuación, la muestra se enfría hasta -40 ºC a una tasa de enfriamiento de 10 ºC/minuto y se mantiene isotérmicamente a -40 ºC durante 3 minutos. Posteriormente, se calienta la muestra a 150 ºC (esta es la "segunda rampa de calentamiento") a una tasa de calentamiento de 10 ºC/minuto. Se registran las curvas de enfriamiento y segundo calentamiento. Se analiza la curva por medio de establecimiento de los puntos finales de línea base a partir del comienzo de la cristalización hasta -20 ºC. Se analiza la curva de calentamiento estableciendo los puntos finales de línea base desde -20 ºC hasta la final de la masa fundida. Los valores determinados son temperatura de fusión máxima (T_m), temperatura de cristalización máxima (T_c), calor de fusión (H) (en Julios por gramo), y el % calculado de cristalinidad para las muestras de polietileno usando la Ecuación 6, mostrado en la Figura 6.

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

Desviación de Frecuencia de Espectroscopia Mecánica Dinámica (DMS)

Se llevaron a cabo desviaciones de frecuencia a temperatura constante y reología en masa fundida usando un Sistema de Expansión Reométrico Avanzado de TA Instruments (ARES) equipado con placas paralelas de 25 mm bajo purga de nitrógeno. Se llevaron a cabo desviaciones de frecuencia a 190 ºC para todas las muestras a una distancia de 2,0 mm y una deformación constante de un 10 %. El intervalo de frecuencias fue de 0,1 a 100 radianes/segundo. Se analizó la respuesta de tensión en términos de amplitud y fase, a partir de la cual se calcularon el módulo de almacenamiento (G´), el módulo de pérdida (G") y la viscosidad dinámica en masa fundida (η*).

Método CEF

Se lleva a cabo el análisis de distribución de comonómero con Separación por Elución y Cristalización (CEF) (PolymerChar en España) (B.Monrabal et al., Macromol. Symp. 257, 71-79 (2007)). Se usó orto-diclorobenceno (ODCB) con 600 ppm de antioxidante de hidroxitolueno butilado (BHT) como disolvente. Se lleva a cabo la preparación de muestra con un dispositivo automático de toma de muestras a 160 ºC durante 2 horas bajo agitación a 4 mg/ml (a menos que se especifique lo contrario). El volumen de inyección es de 300 µl. El perfil de temperatura del CEF es: cristalización a 3 ºC/min de 110 ºC a 30 ºC, equilibrio térmico a 30 ºC durante 5 minutos, elución a 3 ºC/minuto de 30 ºC a 140 ºC. El caudal durante la cristalización es de 0,052 ml/min. El caudal durante la elución es de 0,50 ml/min. Se recogen los datos en un punto de datos/segundo.

Se rellena la columna CEF por parte de Dow Chemical Company con perlas de vidrio a 125 um± 6 % (MO-SCI Specialty Products) con un tubo de acero inoxidable de 1/8 pulgada (0,32 cm). Las perlas de vidrio se lavan con ácido por parte de MO-SCI Specialty a petición de Dow Chemical Company. El volumen de columna es de 2,06 ml. Se lleva a cabo la calibración de la temperatura de columna usando una mezcla de polietileno 1475a lineal de Material de Referencia Convencional NIST (1,0 mg/ml) y Eicosano (2 mg/ml) en ODCB. La temperatura se calibra por medio del ajuste de la tasa de calentamiento de elución de forma que polietileno 1475a lineal NIST tenga una temperatura máxima de 101,0 ºC y Eicosano tenga una temperatura máxima de 30,0 ºC. Se calcula la resolución de

la columna CEF con una mezcla de polietileno 1475a lineal NIST (1,0 mg/ml) y hexacontano (Fluka, puro, ≥97,0%, 1 mg/ml). Se logra una separación de línea base de hexacontano y polietileno NIST 1475a. El área de hexacontano (de 35,0 a 67,0 ºC) con respecto al área de NIST 1475a de 67,0 a 110,0 ºC es de 50 a 50, la cantidad de fracción soluble por debajo de 35,0 ºC es < 1,8 % en peso. La resolución de la columna CEF se define en la Ecuación 7, como se muestra en la Figura 7, donde la resolución de columna es de 6,0.

Método CDC

Se calcula la constante de distribución de comonómero (CDC) a partir del perfil de distribución de comonómero por medio de CEF. CDC se define como el Índice de Distribución de Comonómero dividido entre el Factor de Forma de Distribución de Comonómero multiplicado por 100 como se muestra en la Ecuación 1, Figura 1.

El índice de distribución de comonómero representa la fracción en peso total de cadenas poliméricas, variando el contenido comonomérica de 0,5 del contenido mediano de comonómero ($C_{mediana}$) y 1,5 de $C_{mediana}$ de 35,0 a 119,0 ºC. El Factor de Forma de Distribución de Comonómero se define como la relación de la semianchura del perfil de distribución comonomérico dividido entre la desviación típica del perfil de distribución comonomérico a partir de la temperatura máxima (T_p).

CDC se calcula a partir del perfil de distribución de comonómero por medio de CEF, y CDC se define como el Índice de Distribución de Comonómero dividido entre el Factor de Forma de Distribución de Comonómero multiplicado por 100 como se muestra en la Ecuación 1, Figura 1, y en el que el índice de distribución comonomérico representa la fracción en peso total de cadenas poliméricas, variando el contenido de comonómero de 0,5 de contenido comonomérico mediano ($C_{mediana}$) y 1,5 de $C_{mediana}$ de 35,0 a 119,0 ºC, y en el que el Factor de Forma de Distribución de Comonómero se define como la relación de la semianchura del perfil de distribución comonomérico dividido entre la desviación típica del perfil de distribución comonomérico a partir de la temperatura máxima (Tp).

CDC se calcula de acuerdo con las siguientes etapas:

(A) Obtener una fracción en peso a cada temperatura (*T*) ($w_T(T)$) de 35,0°C a 119,0°C con una etapa de aumento de temperatura de 0,200 ºC de CEF de acuerdo con la Ecuación 2, como se muestra en la Figura 2.

(B) Calcular la temperatura mediana ($T_{mediana}$) a la fracción en peso acumulada de 0,500, de acuerdo con la Ecuación 3, como se muestra en la Figura 3.

(C) Calcular el correspondiente contenido mediano comonomérico en % en moles ($C_{mediana}$) a la temperatura mediana ($T_{mediana}$) usando la curva de calibración del contenido de comonómero de acuerdo con la Ecuación 4, como se muestra en la Figura 4.

(D) Construir una curva de calibración de contenido de comonómero por medio del uso de una serie de materiales de referencia con una cantidad conocida de contenido de comonómero, es decir, se analizan once materiales de referencia con distribución de comonómero estrecha (distribución de comonómero mono-modal en CEF desde 35,0 a 119,0 ºC) con un PM medio expresado en peso de 35.000 a 115.000 (medido por medio de GPC convencional) a un contenido de comonómero que varía de un 0,0 % en moles a un 7,0 % en moles, con CEF en las mismas condiciones experimentales especificadas en las secciones experimentales CEF;

(E) Calcular la calibración de contenido de comonómero mediante el uso de la temperatura máxima (T_p) de cada material de referencia y su contenido de comonómero; Se calcula la calibración a partir de cada material de referencia como se muestra en la Ecuación 4, tal y como se muestra en la Figura 4. R^2 es la constante de correlación;

(F) Calcular el Índice de Distribución de Comonómero a partir de la fracción en peso total, variando el contenido de comonómero de 0.5 $*C_{mediana}$ a 1.5* $C_{mediana}$ y si $T_{mediana}$ es mayor de 98,0 ºC, el Índice de Distribución de Comonómero se define como 0,95;

(G) Obtener la altura de pico máxima a partir del perfil de distribución de comonómero CEF por medio de la búsqueda del punto de datos para el pico más alto de 35,0 a 119,0 ºC (si los dos picos son idénticos, entonces se escoge el pico de temperatura más baja); la semianchura se define como la diferencia de temperatura entre la temperatura frontal y la temperatura trasera a la altura correspondiente a la máxima altura de pico, la temperatura frontal a la mitad del pico máximo se busca hacia adelante a partir de 35,0 ºC, mientras que la temperatura trasera a la mitad del pico máximo se busca hacia atrás a partir de 119,0 ºC, en el caso de una distribución bimodal bien definida donde la diferencia en las temperaturas máximas es igual o mayor que 1,1 veces la suma de la semianchura de cada pico, la semianchura de cada composiciónu polimérica basada en etileno de la invención se calcula como el promedio aritmético de la semianchura de cada pico;

(H) Calcular la desviación típica de la temperatura (*Stdev*) de acuerdo con la Ecuación 5, como se muestra en la Figura 5.

Determinación de $M_{w\text{-}gpc}$ por medio de GPC convencional

Para obtener los valores de Mw-gpc, el sistema cromatográfico consiste bien en un Modelo PL-210 de Polymer Laboratories o bien un Modelo PL-220 de Polymer Laboratories equipado con un detector de concentración de índice de refracción (RI). Los compartimientos de columna y carrusel se operan a 140 ºC. Se usan tres columnas mixtas-B de 10 µm de Polymer Laboratories con un disolvente de 1,2,4-triclorobenceno. Se preparan las muestras a una concentración de 0,1 g de polímero en 50 ml de disolvente. El disolvente usado para preparar las muestras contiene 200 ppm del hidroxitolueno butilado de antioxidante (BHT). Se preparan las muestras por medio de agitación ligera durante 4 horas a 160 ºC. El volumen de inyección usado es de 100 microlitros y el caudal es de 1,0 ml/min. Se lleva a cabo la calibración del conjunto de columna GPC con veintiún patrones de poliestireno de distribución de peso molecular estrecha adquiridos en Polymer Laboratories. Los pesos moleculares máximos de los patrones de poliestireno se convierten en pesos moleculares de polietileno mostrados en la Ecuación 12, como se muestra en la Figura 12, donde M es el peso molecular, A tiene un valor de 0,4316 y B es igual a 1,0.

Se determina un polinomio de tercer orden para construir la calibración logaritmica de peso molecular como función del volumen de elución. El peso molecular promedio expresado en peso de la calibración convencional anterior se define como Mw_{cc} en la ecuación mostrada en la Ecuación 13 como se muestra en la Figura 13. La suma es a través de la curva de elución GPC, con RI y M_{cc} representando la señal del detector RI y el peso molecular de la calibración convencional en cada corte de elución GPC. Se llevan a cabo los cálculos de peso molecular equivalente de polietileno usando un soporte lógico Viscotek TriSEC versión 3.0. La precisión del peso molecular promedio expresado en peso ΔMw es excelente a < 2,6 %.

Método de medición de la viscosidad a cizalladura nula por deformación plástica

Se obtienen las viscosidades a cizalladura nula por medio de ensayos de deformación plástica que se llevaron a cabo en un reómetro con tensión controlada AR-G2 (TA Instruments; New Castle, Del) usando placas paralelas de 25 mm de diámetro a 190 ºC. Se ajusta el horno del reómetro a la temperatura de ensayo durante al menos 30 minutos antes de fijar los valores de cero. A la temperatura de ensayo, se inserta un disco de muestra moldeado por compresión entre las placas y se permite que alcance el equilibrio durante 5 minutos. A continuación, se rebaja la placa superior a 50 µm por encima de la separación de ensayo deseada (1,5 mm). Se recorta cualquier material superfluo y se rebaja la placa superior hasta la separación deseada. Se llevan a cabo las mediciones bajo purga de nitrógeno a una caudal de 5 l/minuto. Se ajusta el tiempo de deformación plástica por defecto en 2 horas.

Se aplica una tensión constante a baja cizalladura de 20 Pa para todas las muestras con el fin de garantizar que la tasa de cizalladura en estado estacionario sea suficientemente baja para estar dentro de la región newtoniana. Las tasas de cizalladura en estado estacionario resultantes están dentro del intervalo de 10^{-3} s a 10^{-4} s^{-1} para las muestras del presente estudio. Se determina el estado estacionario tomando una regresión lineal de todos los datos en el último 10 % de la ventana de tiempo del diagrama de log (J(t)) vs log (t), donde J(t) es el cumplimiento de la deformación plástica y t es el tiempo de deformación plástica. Si la pendiente de la regresión lineal es mayor de 0,97, se considera alcanzado el estado estacionario, entonces se detiene el ensayo de deformación plástica. En todos los casos del presente estudio, la pendiente cumple el criterio en 2 horas. Se determina la tasa de cizalladura en estado estacionario a partir de la pendiente de la regresión lineal de todos los puntos de datos en el último 10 % de la ventana de tiempo del diagrama de ε vs. t, donde ε es la deformación. Se determina la viscosidad a cizalladura nula a partir de la relación de tensión aplicada hasta la tasa de cizalladura en estado estacionario.

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

Se define la relación de viscosidad a cizalladura nula (ZSVR) como la relación de la viscosidad a cizalladura nula (ZSV) del material de polietileno ramificado con respecto a ZSV del material de polietileno lineal al peso molecular promedio expresado en peso equivalente (Mw-gpc) como se muestra en la Ecuación 8, como se muestra en la Figura 8.

Se obtiene el valor de ZSV a partir del ensayo de deformación plástica a 190 ºC por medio del método descrito con anterioridad. Se determina el valor de Mw-gpc por medio del método de GPC convencional como se ha descrito con anterioridad. La correlación entre ZSV del polietileno lineal y su Mw-gpc se estableció en base a una serie de materiales de referencia de polietileno lineal. Una descripción de la relación ZSV-Mw se puede encontrar en ANTEC proceeding: Karjala, Teresa P.; Sammler, Robert L.; Mangnus, Marc A.; Hazlitt, Lonnie G.; Johnson, Mark S.; Hagen, Charles M., Jr.; Huang, Joe W. L.; Reichek, Kenneth N. Detection of low levels of long-chain branching in polyolefins. Conferencia Técnica Anual - Society of Plastics Engineers (2008), 66th 887-891.

Resistencia en masa fundida

Se mide la resistencia en masa fundida a 190 ºC usando un Goettfert Rheotens 71.97 (Göettfert Inc.; Rock Hill, SC), alimentado en masa fundida con un reómetro capilar Göettfert Rheotester 2000 equipado con un ángulo de entrada

plano (180 grados) de longitud de 30 mm y diámetro de 2 mm. Se alimentan las pellas en el interior del recipiente (L = 300 mm, Diámetro = 12 mm), se comprimen y se permite la fusión durante 10 minutos antes de la extrusión a una velocidad de pistón constante de 0,265 mm/s, que corresponde a una tasa de cizalladura de pared de 38,2 s^{-1} al diámetro de boquilla dado. La fracción sometida a extrusión pasa a través de ruedas del Rheotensa ubicado a 100 mm por debajo de la salida de la boquilla y es extraído por las ruedas hacia abajo a una tasa de aceleración de 2,4 mm/s^2. La fuerza ejercida (en cN) sobre las ruedas se registra en función de la velocidad de las ruedas (en mm/s). Se presenta la resistencia en masa fundida como la fuerza de meseta (cN) antes de que la hebra se rompa.

Método de RMN ^1H

Se añaden 3,26 g de disolución de reserva a 0,133 g de muestra de poliolefina en un tubo de RMN de 10 mm. La disolución de reserva es una mezcla de tetracloroetano-d2 (TCE) y percloroetileno (50:50, peso:peso) con Cr^{3+} 0,001 M. Se purga la disolución en el tubo con N_2 durante 5 minutos para reducir la cantidad de oxígeno. Se deja el tubo de muestra tapado a temperatura ambiente durante la noche para que tenga lugar el hinchamiento de la muestra polimérica. Se disuelve la muestra a 110 ºC con agitación. Las muestras se encuentran libres de aditivo que pueden contribuir a la insaturación, por ejemplo, agentes de deslizamiento tales como erucamida.

Se lleva a cabo el RMN ^1H con una criosonda de 10 mm a 120 ºC en un espectrómetro Bruker AVANCE 400 MHz.

Se llevan a cabo dos experimentos para obtener la insaturación: los experimentos de control y presaturación doble.

Para el experimento de control, se procesan los datos con función de ventana exponencial con LB = 1HZ, con corrección de línea base de 7 a -2 ppm. Se ajusta la señal a partir de ^1H residual de TCE en 100, se usa la I_{total} integral de -0,5 a 3 ppm como señal procedente del polímero completo en el experimento de control. Se calcula el número de grupos C¾, NCH_2, en el polímero como se muestra a continuación:

$$NCH_2 = I_{total}/2$$

Para el experimento de presaturación doble, se procesan los datos con la función de ventana exponencial con LB = 1 Hz, con corrección de línea base de 6,6 a 4,5 ppm. Se ajusta la señal de 1H residual a 100, se integraron los correspondientes valores integrales para las insaturaciones ($I_{vinileno}$, $I_{trisustituido}$, I_{vinilo} e $I_{vinilideno}$) en base a la región mostrada en la Figura 9. Se calcula el número de unidad de insaturación para vinileno, trisustituido, vinilo y vinilideno:

$$N_{vinileno} = I_{vinileno}/2$$

$$N_{trisustituido} = I_{trisustituido}$$

$$N_{vinilo} = I_{vinilo}/2$$

$$N_{vinilideno} = I_{vinilideno}/2$$

Se calcula la unidad de insaturación/1.000.000 carbonos como se muestra a continuación:

$$N_{vinileno}/1.000.000C = (N_{vinileno}/NCH_2)*1.000.000$$

$$N_{trisustituido}/1.000.000C = (N_{trisustituido}/NCH_2)*1.000.000$$

$$N_{vinilo}/1.000.000C = (N_{vinilo}/NCH_2)*1.000.000$$

$$N_{vinilideno}/1.000.000C = (N_{vinilideno}/NCH_2)*1.000.000$$

El requisito para el análisis de RMN de insaturación incluye: el nivel de cuantificación es 0,47 ± 0,02/1.000.000 carbonos para Vd2 con 200 barridos (adquisición de menos de 1 dato horario incluyendo el tiempo para llevar a cabo el experimento de control) con un 3,9 % en peso de muestra (para estructura Vd2, véase Macromolecules, vol. 38, 6988, 2005), criosonda de temperatura elevada de 10 mm. Se define el nivel de cuantificación como la relación de señal con respecto a ruido de 10.

Se ajusta la referencia de desplazamiento químico en 6,0 ppm para la señal de ^1H procedente del protón residual de TCE-d2. El control se opera con un pulso ZG, TD 32768, NS 4, DS 12, SWH 10.000 Hz, AQ 1,64s, D1 14s. El experimento de presaturación doble se opera con una secuencia de pulsos modificada, OIP 1,354 ppm, 02P 0,960 ppm, PL9 57db, PL21 70 db, TD 32768, NS 200, DS 4, SWH 10,000 Hz, AQ 1,64s, D1 1 s, D13 13s. Las secuencias de pulso modificado para insaturación con espectrómetro Bruker AVANCE 400 Hz se muestran en la Figura 10.

Columna *TREF*

Se construyen las columnas TREF a partir de un tubo de acero inoxidable 316 de 1/8 pulgadas (0,32 cm) x 0,085 pulgadas (0,22 cm) lavado con acetona. El tubo se corta hasta una longitud de 42 pulgadas (106,7 cm) y se rellena con una mezcla seca (60:40 en volumen:volumen) de alambre de acero inoxidable 316 cortado y atenuado de 0,028 pulgadas (0,07 cm) de diámetro (Pellet Inc., North Tonawanda, NY) y perlas de vidrio de calidad técnica

esférica de malla metálica 30-40. Esta combinación de longitud de columna y material de relleno tiene como resultado un volumen intersticial de aproximadamente 1,75 ml. Los extremos de columna TREF están protegidos con ajustes de terminación de columna HPLC Valco microbore con una malla metálica de acero inoxidable de 10 µm. Estos extremos de columna proporcionan a las columnas de TREF una conexión directa con los conductos del instrumento de separación cruzada dentro del horno TREF. Las columnas de TREF se enrollan, se equipan con un sensor de temperatura de detector de temperatura de resistencia (RTD) y se envuelven con una cinta aislante de vidrio antes de la instalación.

Durante la instalación, se presta un cuidado adicional a la colocación a nivel de la columna de TREF dentro del horno, para garantizar la uniformidad térmica apropiada dentro de la columna. Se proporciona aire frío a 40 l/min hasta los hornos de TREF por medio de un enfriador cuya temperatura de baño es de 2 ºC.

Calibración de temperatura de columna *TREF*

Las temperaturas de elución presentadas a partir de la columna TREF se ajustan con la tasa de calentamiento usada en el intervalo de temperaturas de 110 ºC a 30 ºC, de forma que las composiciones observadas versus las temperaturas de elución concuerden con las presentadas con carácter previo (L. Wild, R.T. Ryle et al., J. Polymer Science Polymer Physics Edition 20, 441-455(1982)).

Preparación de Muestra

Se preparan disoluciones de muestra en forma de disoluciones de 4 mg/ml en 1,2,4-triclorobenceno (TCB) que contenía hidroxitolueno butilado de 180 ppm (BHT) y se rocía el disolvente con nitrógeno. Se añade una pequeña cantidad de decano como marcador de caudal a la disolución de muestra para la validación de elución GPC. La disolución de las muestras es completa por medio de agitación intensa a 145 ºC durante cuatro horas.

Carga de la Muestra

Se inyectan las muestras por medio de una línea de transferencia caliente en un inyector de bucle fijo (bucle de inyección de 500 µl) directamente sobre la columna de TREF a 145 ºC.

Perfil de temperatura de la columna TREF

Tras haber inyectado la muestra en la columna TREF, se pone la columna "fuera de línea" y se deja enfriar. El perfil de temperatura de la columna TREF es el siguiente: enfriamiento de 145 ºC a 110 ºC a 2,19 ºC/min, enfriamiento de 110 ºC a 30 ºC a 0,110 ºC/min y equilibrio térmico a 30 ºC durante 16 minutos. Durante la elución, se pone de nuevo la columna "en línea" hasta la trayectoria de flujo con una tasa de elución de bomba de 0,9 ml/min durante 1,0 minuto. La tasa de calentamiento de elución es de 0,119 ºC/min durante 30 ºC a 110 ºC.

Elución a partir de la columna TREF

Se recogieron 16 fracciones a partir de 30 ºC hasta 110 ºC con incrementos de 5 ºC por fracción. Se inyecta cada fracción para el análisis GPC. Se inyecta cada una de las 16 fracciones directamente a partir de la columna TREF durante un período de 1,0 minutos en el conjunto de columna GPC. Se equilibra el eluyente a la misma temperatura que la columna TREF durante la elución usando una bobina de pre-equilibrio de temperatura (Gillespie y Li Pi SHan et al., Apparatus for Method for Polymer Characterization, documento WO2006081116).La elución de la TREF se lleva a cabo mediante lavado de la columna TREF a 0,9 ml/min durante 1,0 minutos. La primera fracción, Fracción (30 ºC), representa la cantidad de material que queda soluble en TCB a 30 ºC. La fracción (35 ºC), fracción (40 ºC), fracción (45 ºC), fracción (50 ºC), fracción (55 ºC), fracción (60 ºC), fracción (65 ºC), fracción (70 ºC), fracción (75 ºC), fracción (80 ºC), fracción (85 ºC), fracción (90 ºC), fracción (95 ºC), fracción (100 ºC) y fracción (105 ºC) representan la cantidad de material que eluye a partir de la columna TREF con un intervalo de temperatura de 30,01 a 35 ºC, de 35,01 a 40 ºC, de 40,01 a 45 ºC, de 45,01 a 50 ºC, de 50,01 a 55 ºC, de 55,01 a 60 ºC, de 60,01 as 65 ºC, de 65,01 a 70 ºC, de 70,01 a 75 ºC, de 75,01 a 80 ºC, de 80,01 a 85 ºC, de 85,01 a 90 ºC, de 90,01 a 95 ºC, de 95,01 a 100 ºC y de 100,1 a 105 ºC, respectivamente.

Parámetros GPC

El instrumento de separación cruzada se equipa con una columna de guarda de 20 µm y cuatro columnas Mixed A-LS 20 µm (Varian Inc., antiguamente Polymer Labs) y el detector IR-4 de Polymer Char (España) es el detector de concentración. El conjunto de columna GPC se calibra operando veintiún patrones de poliestireno de distribución de peso molecular estrecha. El peso molecular (PM) de los patrones varía de 580 a 8.400.000 g/mol, y los patrones están presentes en 6 mezclas de "cóctel". Cada mezcla de patrones ("cóctel") tiene al menos un decena de separación entre los pesos moleculares individuales. Los patrones se adquieren en Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido). Se preparan los patrones de poliestireno a 0,005 g en 20 ml de disolvente para pesos moleculares iguales o mayores de 1.000.000 g/mol y 0,001 g en 20 ml de disolvente para pesos moleculares menores de 1.000.000 g/mol. Los patrones de poliestireno se disuelven a 145 ºC con agitación intensa durante 30 minutos. Las mezclas homogéneas de patrones se operan en primer lugar con el fin de disminuir el componente de peso molecular más elevado para minimizar la degradación. Se genera una calibración logarítmica de peso

molecular usando un ajuste polinomial de cuarto orden como función del volumen de elución. Los pesos moleculares del pico de patrón de poliestireno se convierten en pesos moleculares de polietileno usando la Ecuación 12 como se muestra en la Figura 12 como se describe en Williams y Ward, J. Polym. Sci. Polym. Let. 6, 621, (1968): donde M es el peso molecular , A tiene un valor de 0,40 y B es igual a 1,0.

Es preciso que la cuenta de placa para las cuatro columnas Mixed A-LS de 20 µm sea de 19.000 mediante el uso de un volumen de inyección de 200 µl de una disolución de 0,4 mg/ml de Eicosano en 1,2,4-triclorobenceno (TCB) en modo de derivación de la columna de TREF. La cuenta de placa se calcula a partir del volumen de retención de pico ($Rv_{pico\ max}$) y la anchura del volumen de retención (RV) a ½ de altura (50 % del pico cromatográfico) para obtener una medida eficaz del número de placas teóricas en la columna mediante el uso de la Ecuación 14 como se muestra en la Figura 14 (Striegel y Yau et al., "Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography", Wiley, 2009, página 86).

Análisis MWD para Cada Fracción

Se calcula la distribución de peso molecular (MWD) para cada fracción a partir del cromatograma integrado de GPC para obtener el peso molecular promedio expresado en peso para cada fracción, PM (Temperatura).

El establecimiento del límite de integración superior (extremo de peso molecular elevado) se basa en la diferencia visible entre el aumento de pico a partir de la línea base. El establecimiento del límite de integración inferior (extremo de peso molecular bajo) se aprecia como el retorno a la línea base o el punto del volumen de elución del patrón de poliestireno de peso molecular estrecho de peso molecular 3250 (cualquiera que sea más temprano).

El nivel de ruido blanco del detector IR-4 se calcula a partir del detector IR-4 tras analizar el cromatograma GPC antes del límite de integración superior (antes de la elución del polímero). En primer lugar se corrige la respuesta del detector en cada momento de adquisición con contribución de las cadenas poliméricas, en cuanto a la corrección de línea base, para obtener la señal con sustracción de línea base (IR(RV), RV es el volumen de elución del cromatograma GPC). A continuación se corrige el ruido blanco de la respuesta IR-4 con corrección de línea base: se usa IR(RV) en el cálculo GPC únicamente si IR(RV) es mayor que el valor de ruido blanco. En el presente trabajo, se determina que un ruido blanco típico para IR es de 0,35 mV mientras que típicamente la altura de pico del polímero completo (0,50 mg de inyección-GPC directa en la columna de GPC en modo de derivación de la columna TREF) es de alrededor de 240 para un polímero de poliolefina (polietileno de alta densidad, polidispersidad M_w/M_n aproximadamente 2,6). Se debe prestar atención para proporcionar una relación de señal con respecto a ruido (altura de pico de la inyección de polímero completo con respecto al ruido blanco) de al menos 500 a 1,0 mg/ml, volumen de inyección de 500 µl para un polímero de poliolefina (polietileno de alta densidad, polidispersidad M_w/M_n de aproximadamente 2,6).

El área de cada cromatograma de GPC individual corresponde a la cantidad de material poliolefínico que eluye a partir de la fracción de TREF. El porcentaje en peso de la fracción de TREF a un intervalo de temperatura especificado de la Fracción, % en Peso (Temperatura), se calcula como el área del cromatograma GPC individual dividido entre la suma de las áreas de los 16 cromatogramas de GPC individuales. Los cálculos de distribución de peso molecular GPC (Mn, Mw y Mz) se llevan a cabo sobre cada cromatograma y se presentan únicamente si el porcentaje en peso de la fracción TREF es mayor de un 1,0 % en peso. El peso molecular promedio expresado en peso de GPC, Mw, se presenta como PM (Temperatura) de cada cromatograma.

El % en peso (30 ºC) representa la cantidad de material que eluye de la columna TREF a 30 ºC durante el proceso de elución de TREF. % en peso (35 °C), % en peso (40 °C), % en peso (45 ºC), % en peso (50 °C), % en peso (55 °C), % en peso (60 °C), % en peso (65 °C), % en peso (70 °C), % en peso (75 °C), % en peso (80 °C), % en peso (85 °C), % en peso (90 °C), % en peso (95 °C), % en peso (100 °C) y % en peso (105 °C) representan la cantidad de material que eluye a partir de la columna TREF con un intervalo de temperaturas de 30,01 °C a 35 °C, de 35,01 °C a 40 °C, de 40,01 a 45 °C, de 45,01 °C a 50°C, de 50,01 °C a 55 °C, de 55,01 °C a 60 °C, de 60,01 °C a 65 °C, de 65,01 °C a 70 °C, de 70,01 °C a 75 °C, de 75,01 °C a 80 °C, de 80,01 °C a 85 °C, de 85,01 °C a 90 °C, de 90,01 °C a 95 °C, de 95,01 °C a 100 °C y de 100,01 °C a 105 °C, respectivamente. La fracción en peso acumulada se define como la suma del % en peso de las fracciones hasta una temperatura especificada. La fracción en peso acumulada es de 1,00 para el intervalo de temperatura completo.

El peso molecular de la fracción de temperatura más elevada, PM (Fracción de Temperatura Más Elevada), se define como el peso molecular calculado a la temperatura más elevada que contiene más de un 1,0 % en peso de material. La relación PM de cada temperatura se define como PM (Temperatura) dividido entre PM (Fracción de Temperatura Más Elevada).

Contenido de Gel

El contenido de gel se determina de acuerdo con ASTM D2765 Método A en xileno. Se corta la muestra hasta el tamaño necesario usando una cuchilla de afeitar.

Condiciones de Ensayo de Película

Se miden las siguientes propiedades físicas de las películas producidas:

- Turbidez Interna y Superficial, Total (Global): Se toman muestras para la medición de la turbidez interna y la turbidez global y se preparan de acuerdo con ASTM D 1003. Se obtuvo la turbidez interna por medio de ajuste del índice de refracción usando un aceite mineral en ambos lados de las películas. Se usa un Hazeguard Plus (BYK-Gardner USA; Columbia, MD) para el ensayo. Se determina la turbidez superficial como la diferencia entre la turbidez global y la turbidez interna.

- Brillo a 45º: ASTM D-2457.

- Resistencia al Desgarro de Elmendorf MD y CD: ASTM D-1922.

- Resistencia de Tracción MD y CD: ASTM D-882.

- Resistencia al Impacto con Dardo: ASTM D-1709.

- Perforación: Se mide la perforación en un Instron Modelo 4201 con Soporte Lógico Sintech Testworks Versión 3.10. El tamaño de muestra de ensayo es de 6 pulgadas x 6 pulgadas (15,2 x 15,2 cm) y se realizan 4 mediciones para determinar el valor promedio de perforación. Se acondiciona la película durante 40 horas tras la producción de película y al menos 24 horas en un laboratorio controlado ASTM. Se usa una celda de carga de 100 libras (45,4 kg) con un receptáculo de muestra redondo. La muestra de ensayo es una muestra de ensayo circular de 4 pulgadas (10,2 cm). La sonda de perforación tiene un diámetro de 0,5 pulgadas (1,3 cm) de bola de acero inoxidable pulido (sobre una varilla de 0,25 pulgadas (0,7 cm) con una longitud máxima de desplazamiento de 7,5 pulgadas (19 cm). No existe longitud de calibre; la sonda se encuentra lo más próxima posible a la muestra, pero sin tocarla. La velocidad de cruceta usada es de 10 pulgadas (25,4 cm)/minuto. El espesor se mide en el medio de la muestra de ensayo. Se usan el espesor de la película, la distancia de la cruceta desplazada y la carga máxima para determinar la perforación por medio del soporte lógico. Se limpia la sonda de perforación usando un "Kim-wipe" después de cada muestra de ensayo.

- Se mide la tensión de contracción 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, p. 1264 (2008).

- % de Contracción Libre: Se corta una película cuadrada de capa individual con una dimensión de 10,16 cm x 10,16 cm por medio de una prensa de punzonado a partir de una muestra de película a lo largo de los bordes de la dirección de la máquina (MD) y la dirección transversal (CD). A continuación, se coloca la película en un receptáculo de película y se sumerge el mismo en un baño de aceite caliente a 150 ºC durante 30 segundos. Posteriormente, se retira el receptáculo del baño de aceite. Una vez que se ha drenado el aceite, se mide la longitud de la película en múltiples puntos en cada dirección y se toma el promedio como longitud final. Se determina el % de contracción libre a partir de la Ecuación 15 como se muestra en la Figura 15.

REIVINDICACIONES

1. Una composición polimérica basada en etileno que caracterizada por una Constante de Distribución de Comonómero mayor de aproximadamente 45 y tan elevada como 400, en la que la composición tiene menos de 120 unidades de insaturación total/1.000.000 C, en la que la composición se caracteriza de forma adicional por comprender una Relación PM (medida con separación cruzada, TREF seguido de GPC) a cada temperatura que es igual o menor de 1,00 para cada fracción que comprende más de un 1,0 % en peso, lo que representa el área de la fracción dividido entre el área total de todas las fracciones y en la que la composición está caracterizada de forma adicional por tener un índice de fluidez (medido con ASTM D 1238, Condición de 190 ºC/2,16 kg) igual o menor de 0,90 g/10 minutos.

2. La composición de la reivindicación 1 que además comprende una densidad (medida con ASTM D 792, Método B) menor de 0,945 g/cc y mayor de 0,92 g/cc.

3. La composición de la reivindicación 1 que además comprende una densidad mayor de 0,92 g/cc y menor de 0,94 g/cc.

4. La composición de la reivindicación 1, en la que la relación PM aumenta con la temperatura de cada fracción.

5. La composición de la reivindicación 1, en la que la relación PM es menor de 0,10 para cada temperatura que es igual o menor de 50 ºC.

6. La composición de la reivindicación 1, en la que la fracción en peso acumulada es menor de 0,10 para las fracciones con una temperatura de hasta 50 ºC.

7. La composición de la reivindicación 1, en la que la fracción en peso acumulada no es menor de 0,03 para las fracciones con una temperatura de hasta 85 ºC.

8. La composición de la reivindicación 1, en la que la composición se caracteriza además por comprender:

(a) un Componente A que es un 20-65 % en peso de la composición con un MI menor de 0,3 y que tiene una densidad mayor que el Componente B con una diferencia de densidad entre el Componente B y A mayor de 0,005 g/cc

(b) un Componente B que tiene un MI mayor que el del Componente A

(c) con un polímero total que tiene un MI igual o menor de 0,9 y una densidad menor de 0,945 g/cc y mayor de 0,92 g/cc.

9. La composición polimérica de la reivindicación 1, en la que la composición comprende hasta aproximadamente 3 ramificaciones de cadena larga/1000 carbonos.

10. La composición polimérica de la reivindicación 1 que tiene una relación de viscosidad a cizalladura nula (ZSVR) de al menos 2,5.

11. La composición polimérica de la reivindicación 1 que tiene un ZSVR de al menos 4.

12. El polímero de la reivindicación 1, caracterizado además por comprender menos de 20 unidades de insaturación de vinilideno/1.000.000 C.

13. El polímero de la reivindicación 1, caracterizado además por comprender menos de 20 unidades de insaturación trisustituida/1.000.000 C.

14. La composición polimérica de la reivindicación 1, en la que la composición tiene una distribución de peso molecular bimodal.

15.- La composición polimérica de la reivindicación 1, que además comprende un pico de fusión DSC individual.

16. Un objeto fabricado que comprende la composición de la reivindicación 1.

17. Una formulación termoplástica que comprende la composición de la reivindicación 1 y al menos un polímero sintético o natural.

18. La formulación de la reivindicación 18 en la que el polímero sintético es LDPE y el % de LDPE es mayor de un 30 %, en la que la película soplada que comprende la formulación tiene una tensión de contracción MD mayor de 15 cN, una perforación mayor de 60 pie-libra/pulgada^3 (4,96 N·m/cm^3) y una turbidez menor de un 20 %.

19. La composición de la reivindicación 1, en la que la composición tiene un perfil de distribución de comonómero que comprende una distribución mono o bimodal de 35 ºC a 120 ºC, excluyendo la purga.

20. La composición polimérica de la reivindicación 1 que comprende un PM (medido usando GPC convencional) de 80.000 a 200.000 g/mol.

21. El objeto fabricado de la reivindicación 17 en forma de al menos una capa de película.

22. La composición polimérica de la reivindicación 1, caracterizada por tener una relación de viscosidad a 190 ºC a 0,1 rad/s con respecto a viscosidad a 190 ºC a 100 rad/s mayor de 8,5, tal y como se determina por medio de espectroscopia mecánica dinámica.

23. La composición polimérica de la reivindicación 1, caracterizada por tener un ángulo de fase menor de 65 grados y mayor de 0 grados a un módulo complejo de 10.000 Pa, tal y como se determina por medio de espectroscopia mecánica dinámica a 190 ºC.

24. La composición polimérica de la reivindicación 1 caracterizada por tener un M_w/M_n menor de 10.

25. La composición polimérica de la reivindicación 1, caracterizada por tener un M_w/M_n menor de 4.

$$CDC = \frac{\textit{Índice de Distribución de Comonómero}}{\textit{Factor de Forma de Distribución de Comonómero}} = \frac{\textit{Índice de Distribución de Comonómero}}{\textit{Semianchura/ Desv. Tip.}} * 100$$

Ecuación 1

Fig. 1

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

Ecuación 2

Fig. 2

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

Ecuación 3

Fig. 3

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

$$R^2 = 0{,}997$$

Ecuación 4
Fig. 4

$$Stdev = \sqrt{\sum_{35,0}^{119,0} (T - T_p)^2 * w_1(T)}$$

Ecuación 5
Fig. 5

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

Ecuación 6

Fig. 6

$$\text{Resolución} = \frac{\textit{Temperatura Máxima de NIST 1475a - Temperatura Máxima de Hexacontano}}{\textit{Anchura a mitad de altura de NIST 1475a + Anchura a mitad de altura de Hexacontano}}$$

Ecuación 7

Fig. 7

$$ZSVR = \frac{\eta_{0B}}{\eta_{0L}} = \frac{\eta_{0B}}{2{,}29 \times 10^{-15} M_{w-gpc}^{3{,}65}}$$

Ecuación 8

Fig. 8

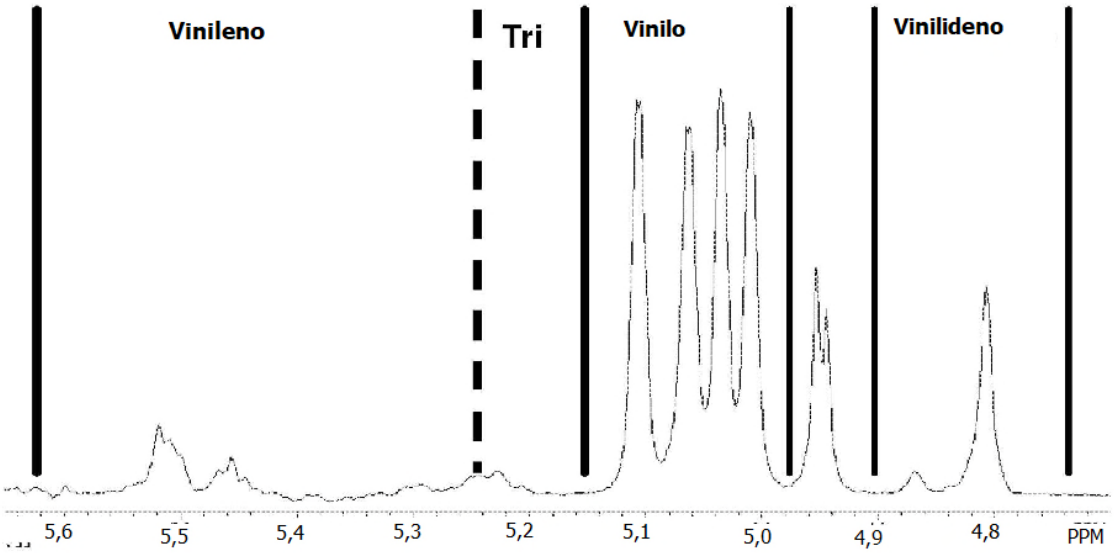
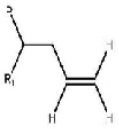


Figura 9

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

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

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

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

Figura 10

Grupo	Estructura	Nombre
Vinileno		Vinileno 1
		Vinileno 2
		Vinileno 3
Insaturación Trisustituida		Trisustituido
Vinilo		Vinilo 1
		Vinilo 2
Vinilidenos		Vinilideno 1
		Vinilideno 2
		Vinilideno 3



Vinilo 3

Figura 11

$$M_{polietileno} = A(M_{poliestireno})^B$$

Ecuación 12

Fig.12

$$M_w(cc) = \frac{\sum_i RI_i * M_{cc,i}}{\sum_i RI_i}$$

Ecuación 13

Fig. 13

$$\text{Cuenta en placa} = 5{,}54 * [RV_{pico\ max} / (RV_{Tras.\ 50\ \%\ alt.\ pico} - RV_{Frontal.\ 50\ \%\ alt.\ pico})]^2$$

Ecuación 14

Fig. 14

$$\frac{(\text{Longitud Inicial})-(\text{Longitud Final})}{\text{Longitud Inicial}} \times 100$$

Ecuación 15

Fig, 15

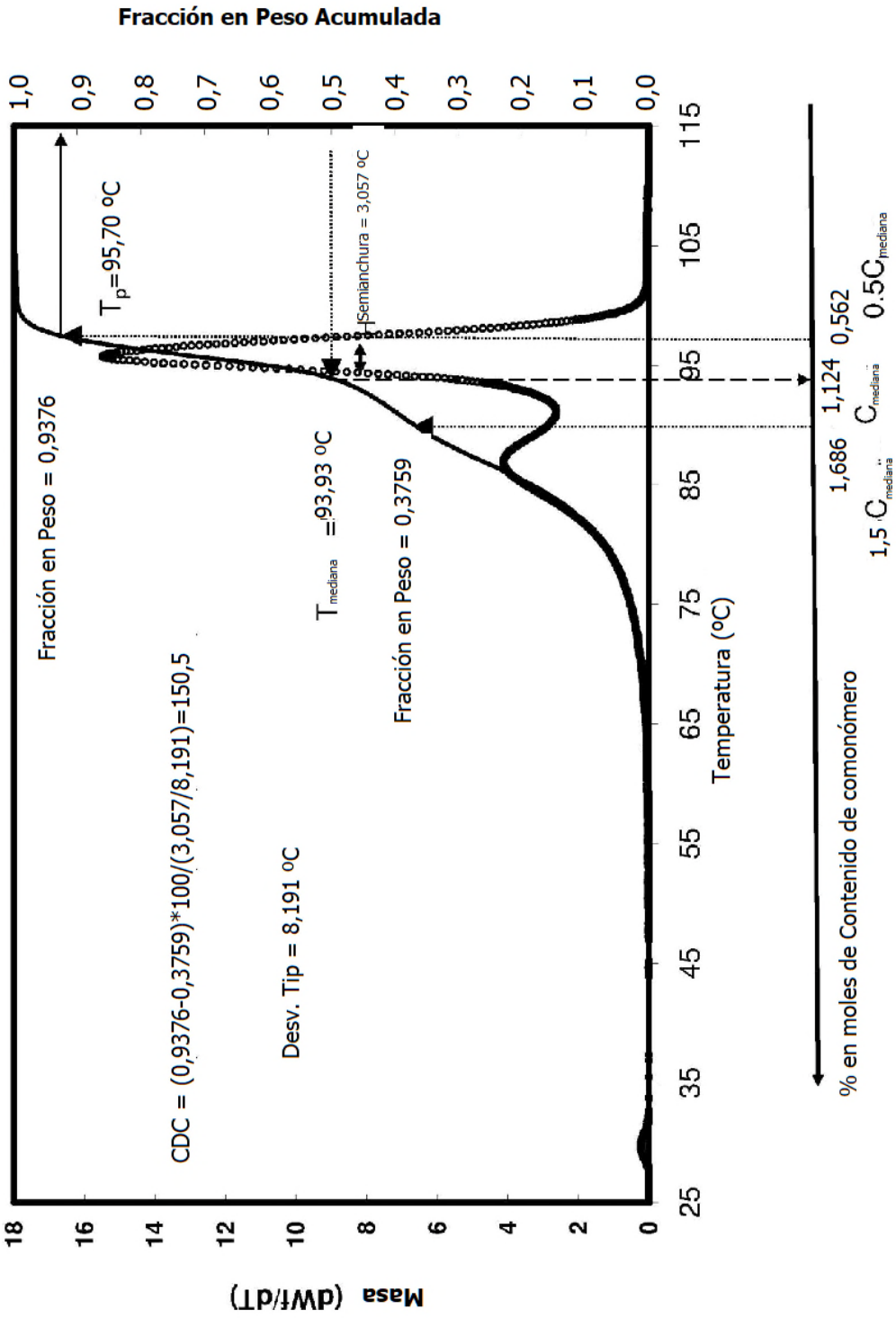


Figura 16. Perfil de Distribución de Comonómero para el Ejemplo 1

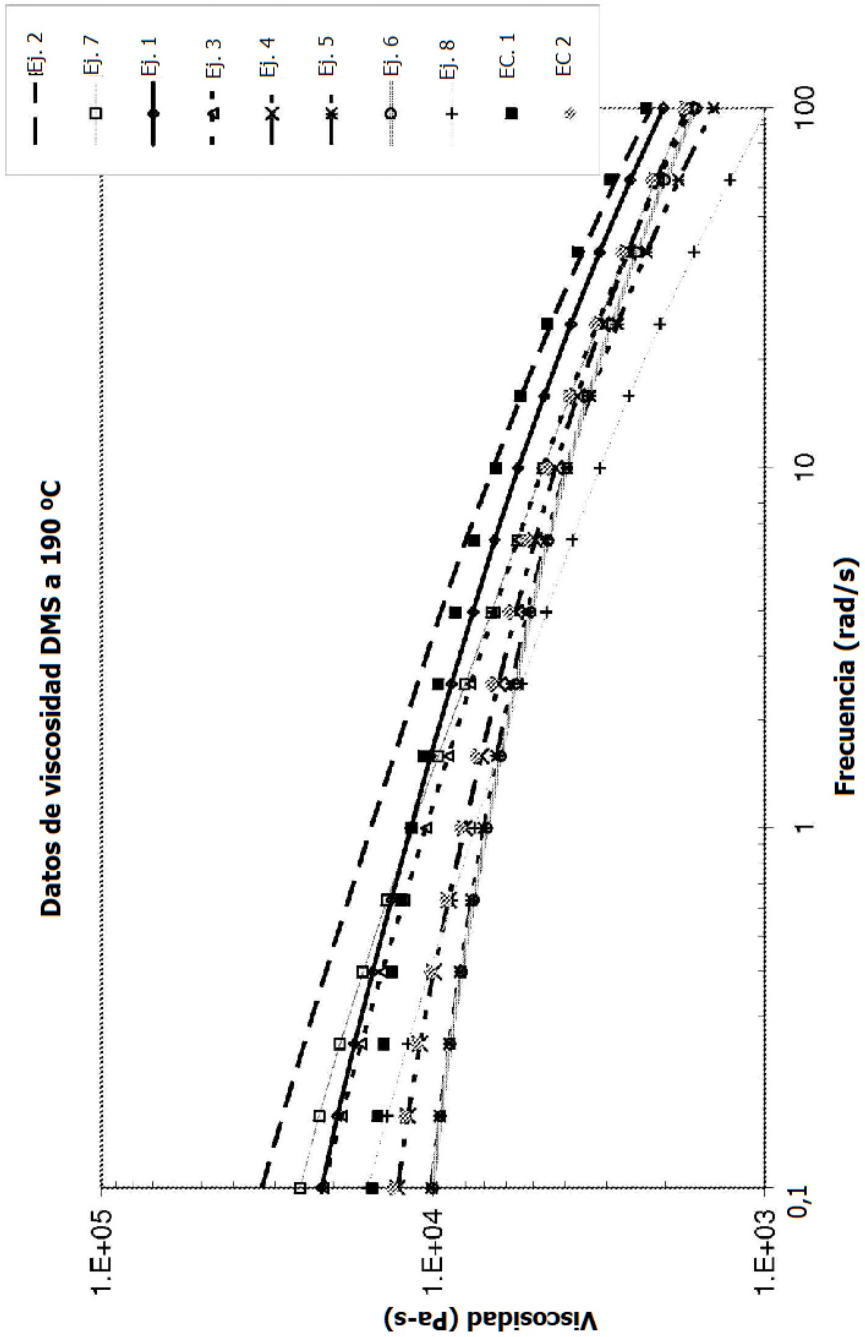


Figura 17. Datos de viscosidad compleja por espectroscopia mecánica dinámica versus frecuencia para Ejemplos y Ejemplos Comparativos

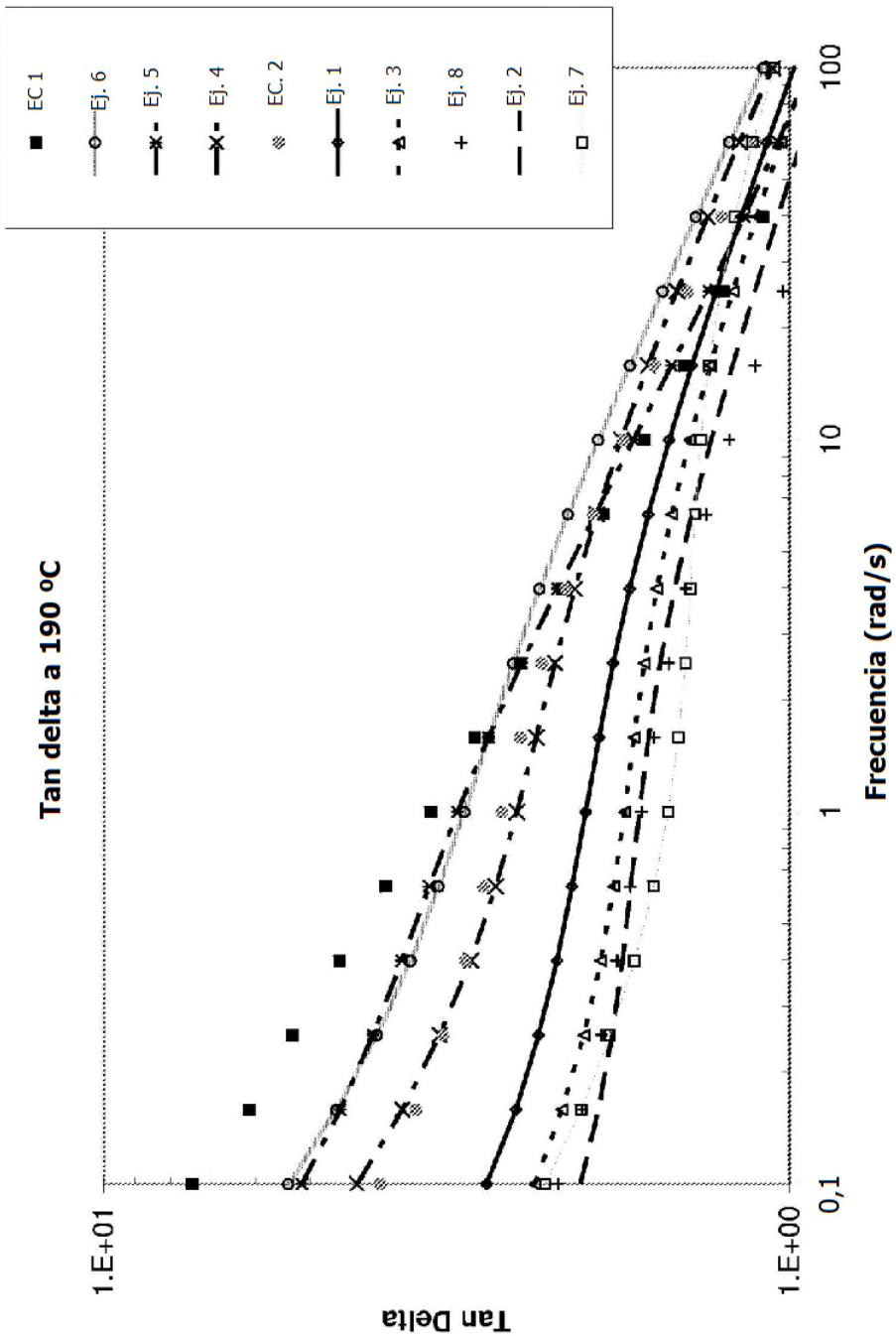


Figura 18. Datos de tan delta por espectroscopia mecánica dinámica versus frecuencia para Ejemplos y Ejemplos Comparativos

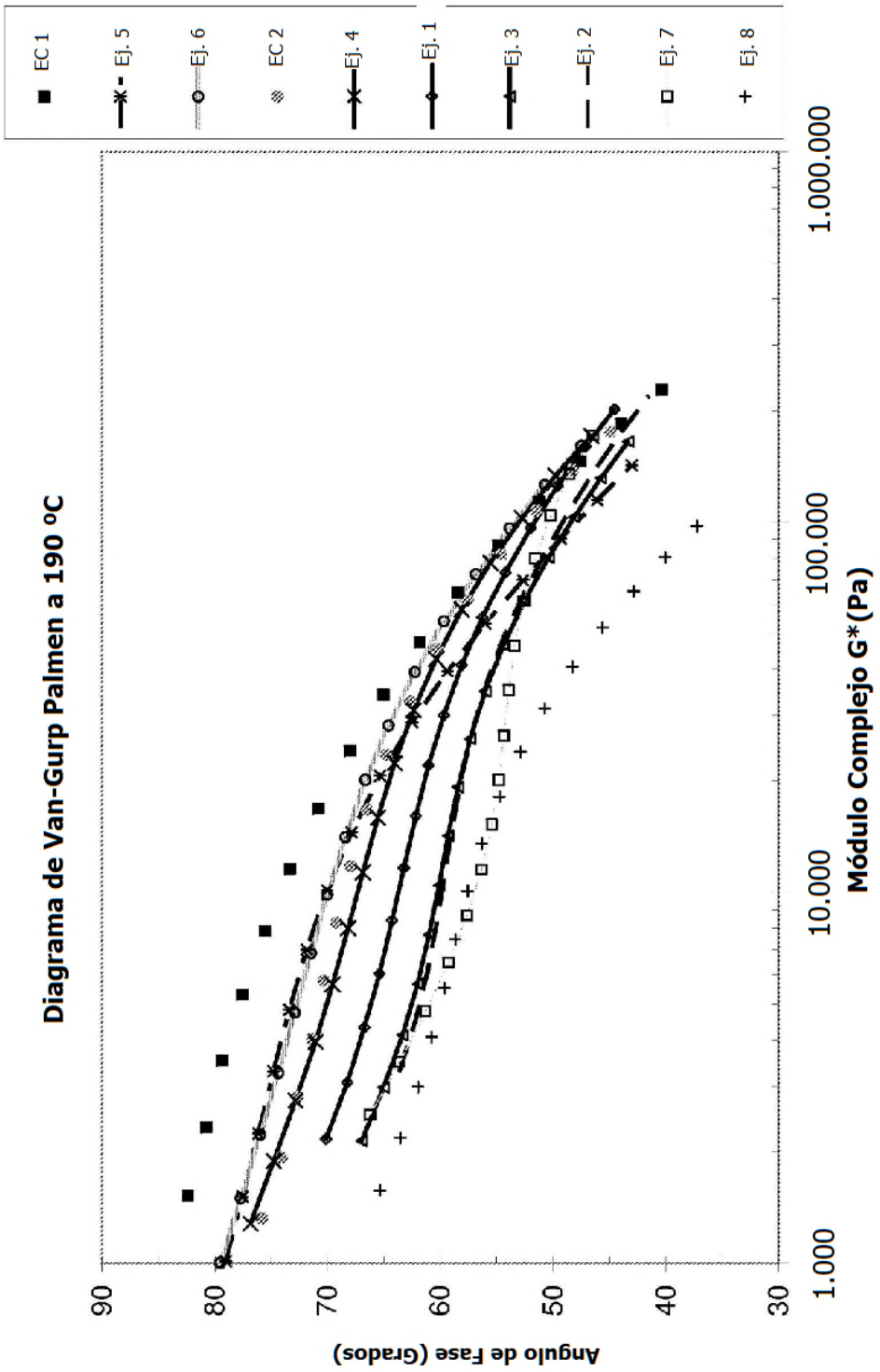


Figura 19. Diagrama de datos de espectroscopia mecánica dinámica vs módulo complejo (diagrama de Van-Gurp Palmen) para Ejemplos y Ejemplos Comparativos

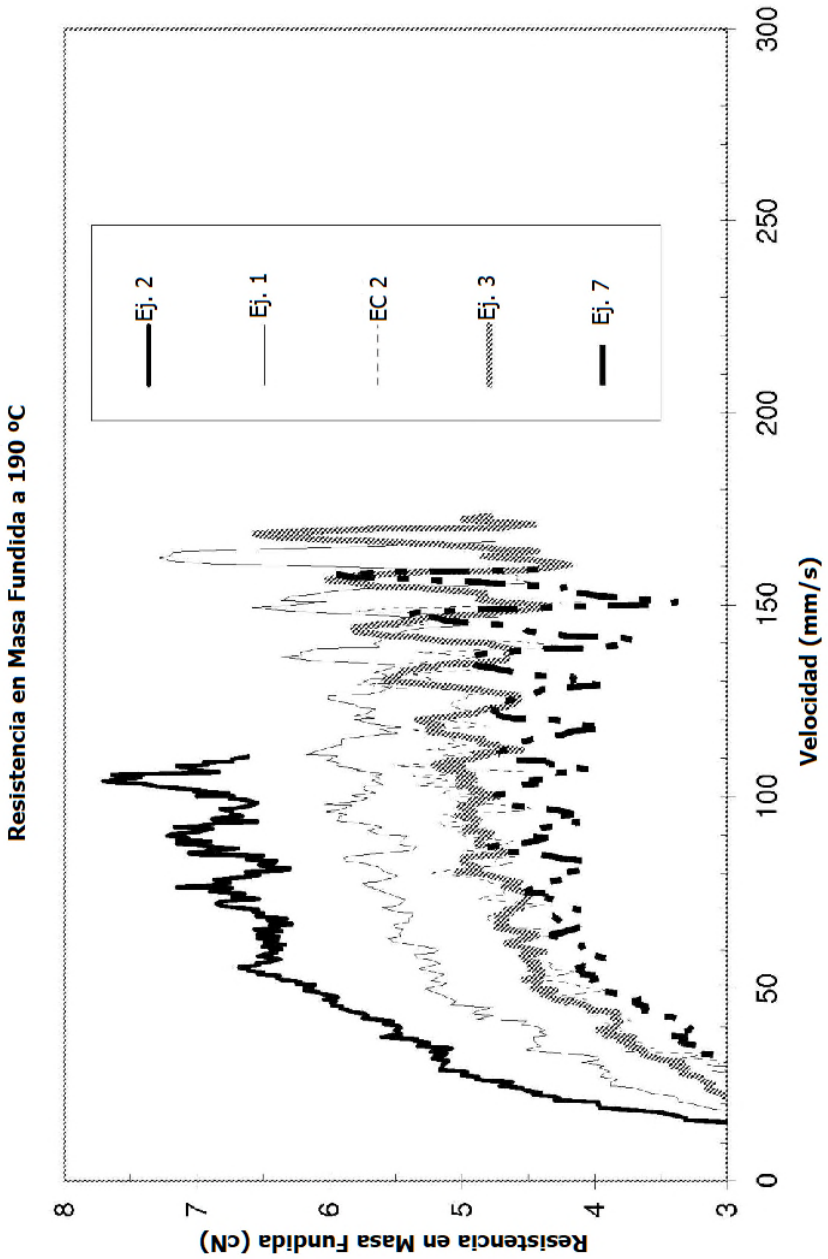


Figura 20: Datos de resistencia en masa fundida a 190 ºC de muestras de tipo MI 0,5: Ejemplos 1, 2, 3 y 7 y Ejemplo Comparativo 2.

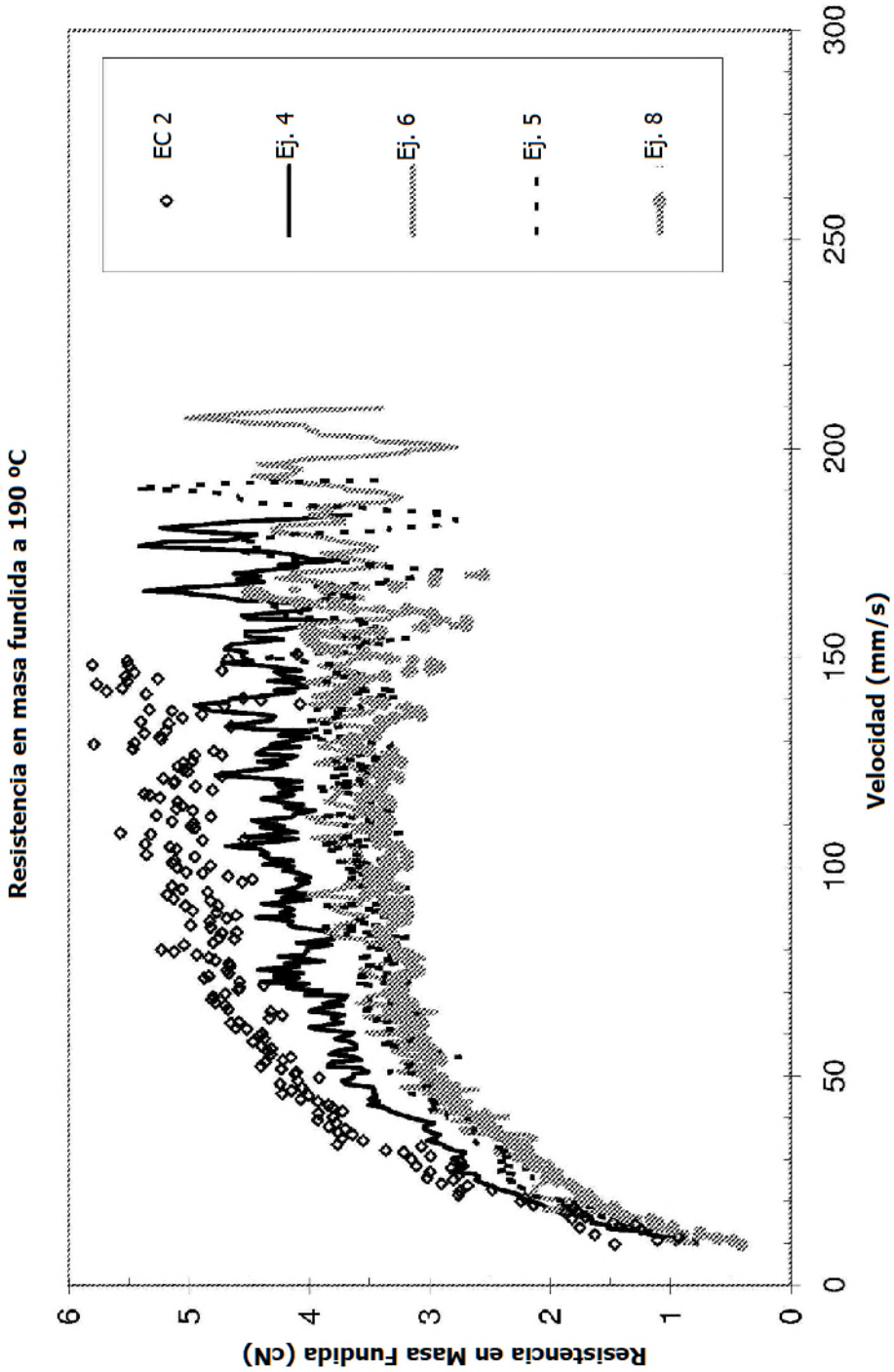


Figura 21: Datos de resistencia en masa fundida a 190 ºC de muestras de tipo MI 0,85: Ejemplos 4, 5, 6 y 8 y Ejemplo Comparativo 1.

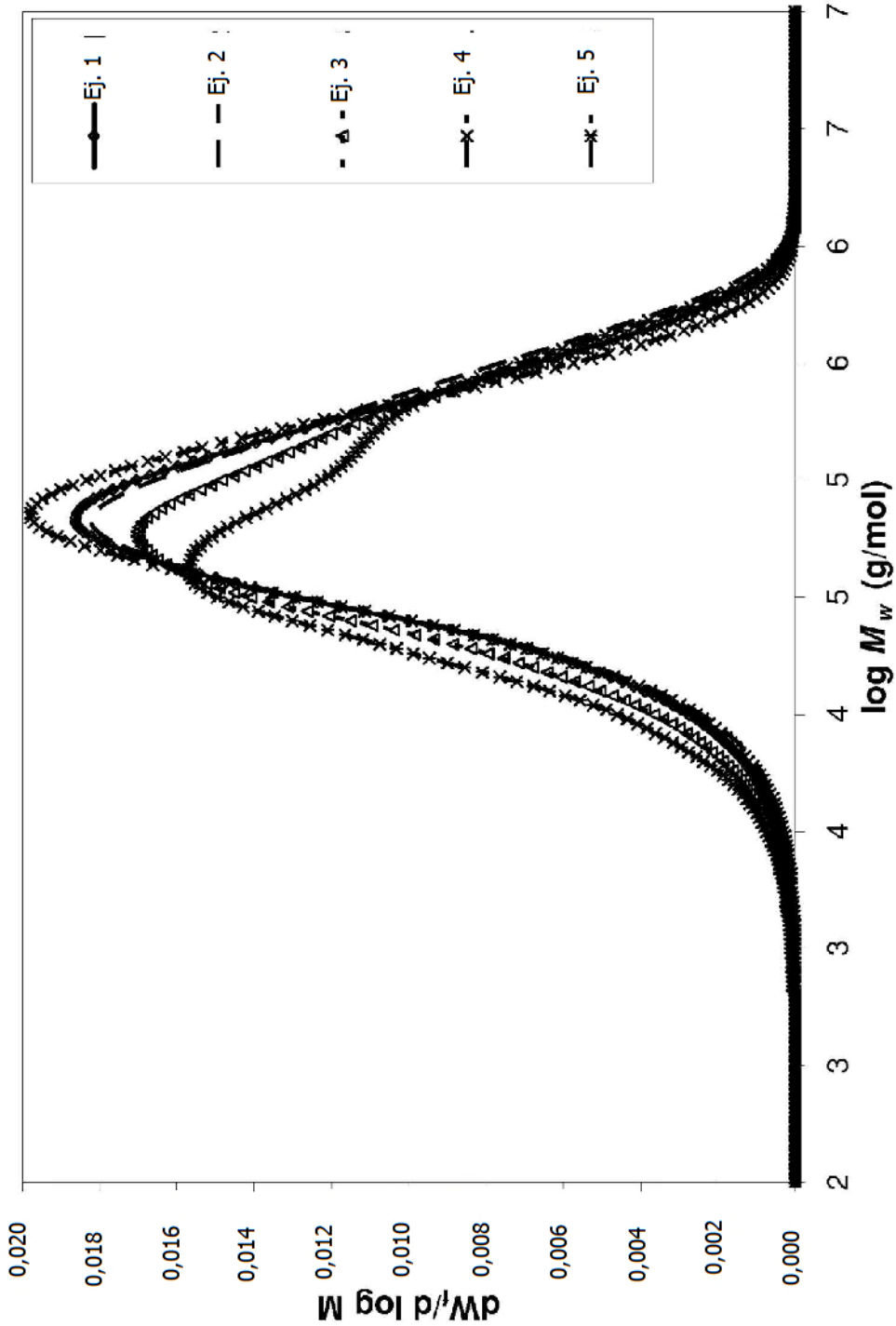


Figura 22: Diagrama de GPC Convencioncla para los Ejemplos 1-5.

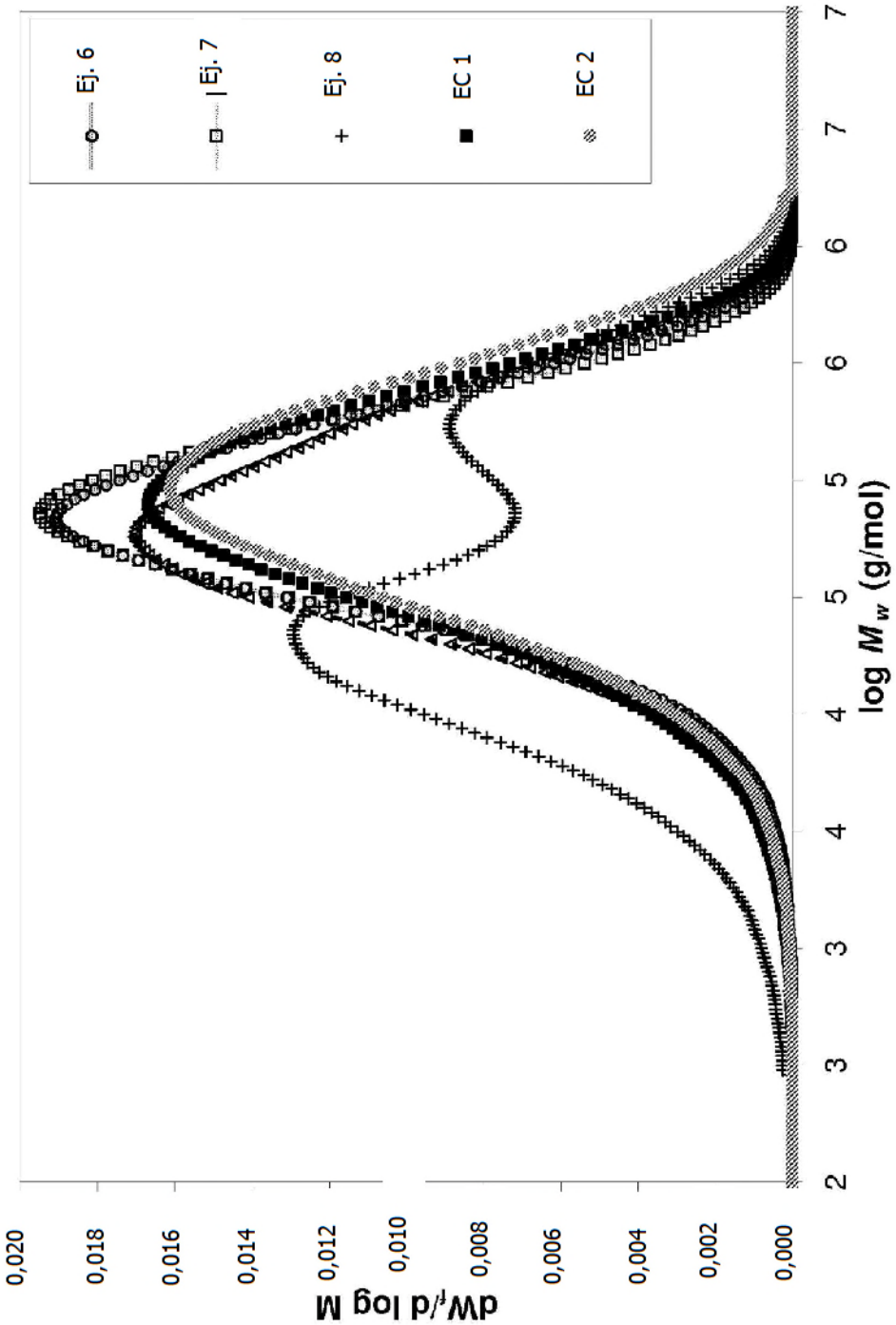


Figura 23. Diagrama de GPC Convencional para los Ejemplos 6-8 y Ejemplos Comparativos 1-2.

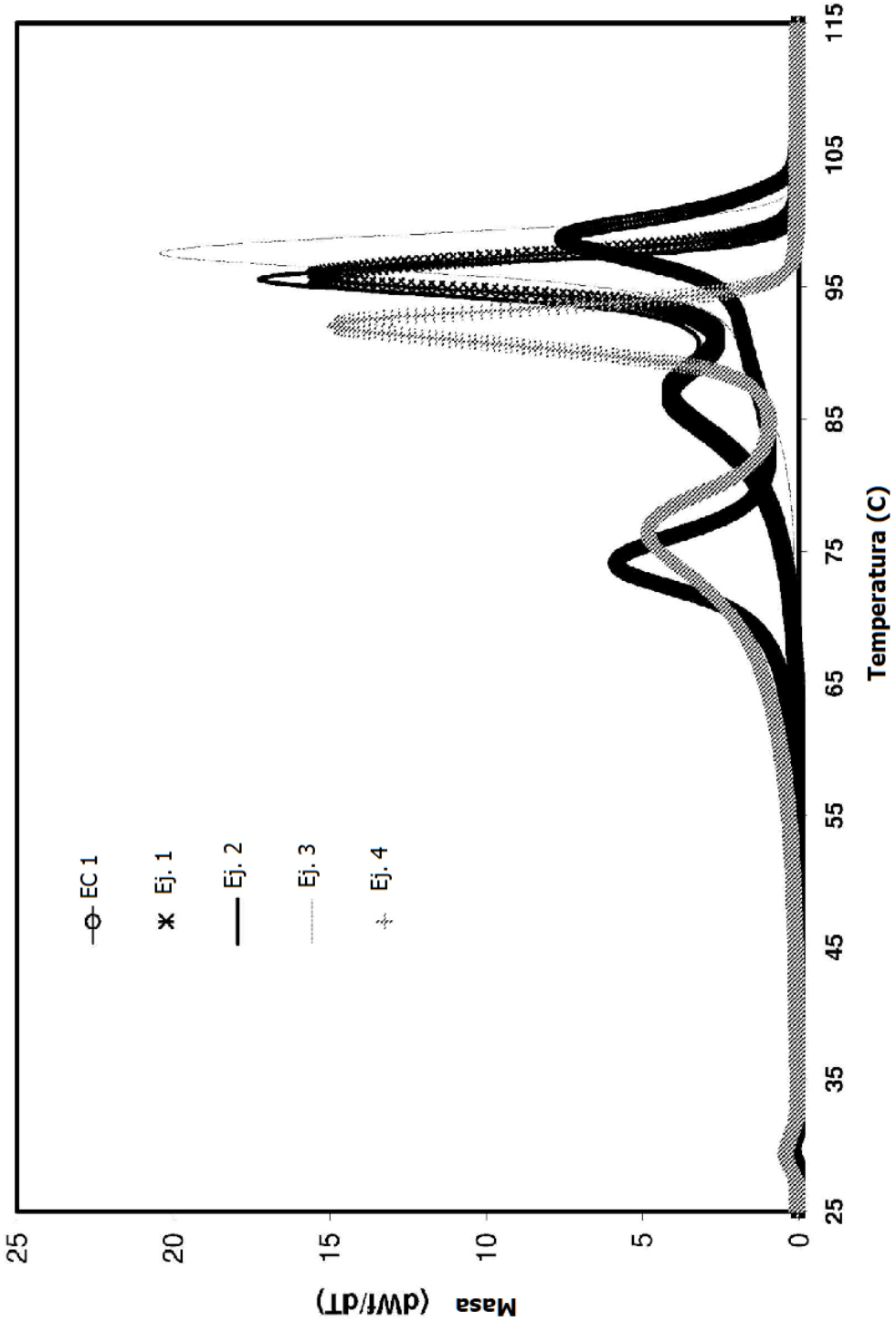


Figura 24. Diagrama CEF para los Ejemplos 1-4 y Ejemplo Comparativo 1.

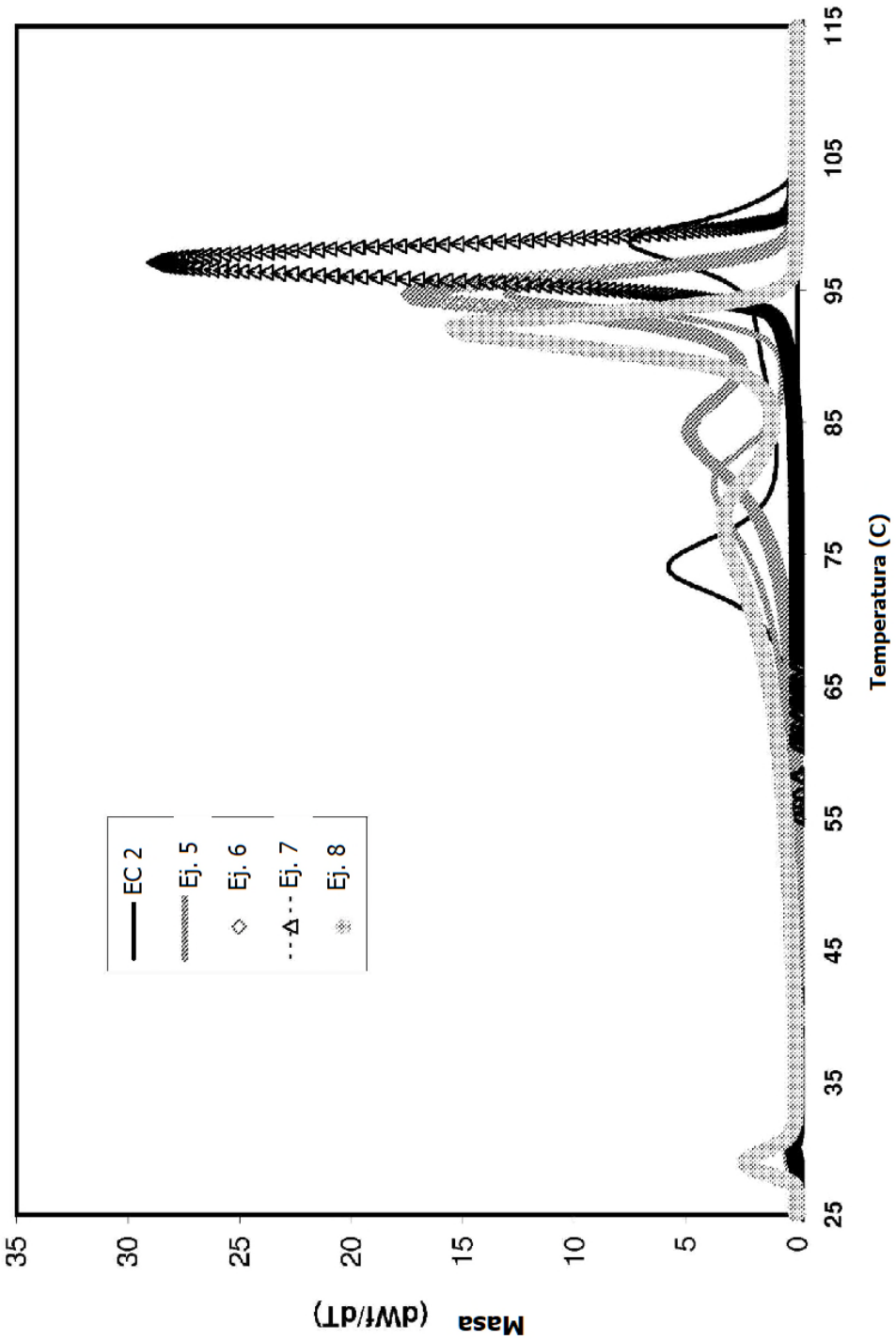


Figura 25. Diagrama CEF para Ejemplos 5-8 y Ejemplo Comparativo 2.

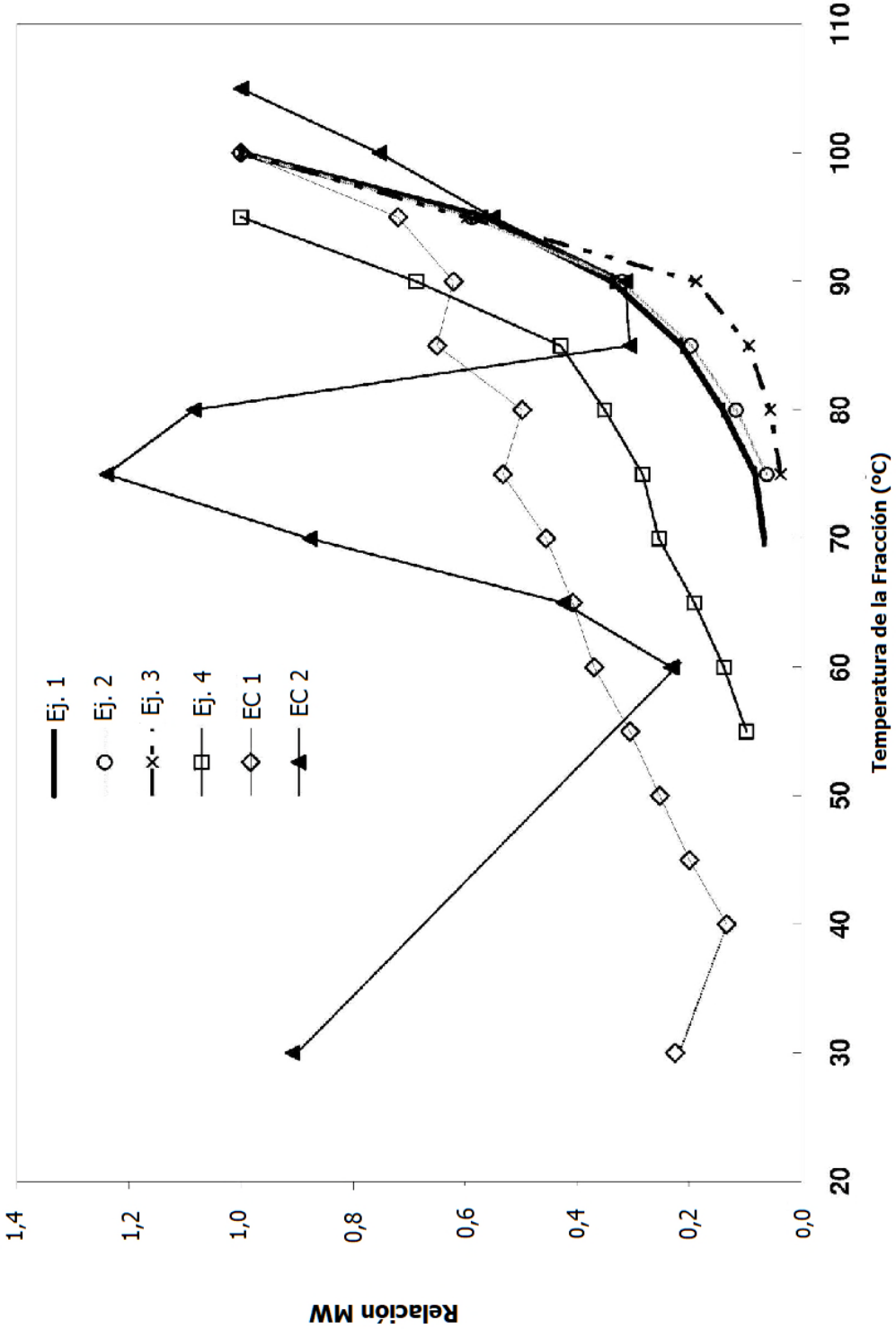


Figura 26. Diagrama de relación MW para Ejemplos 1-4 y Ejemplos Comparativos 1-2.

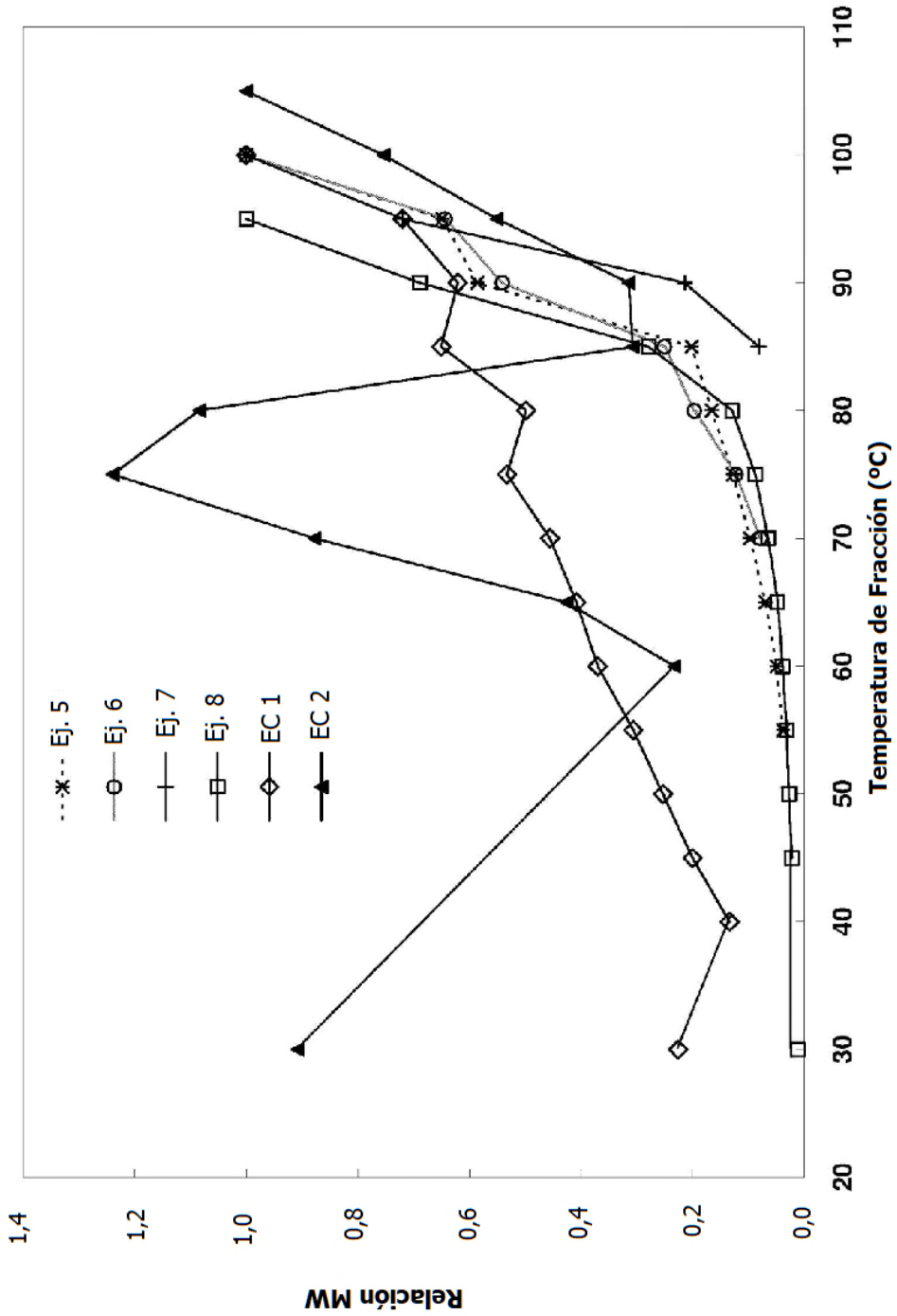


Figura 27. Diagrama de Relación MW para los Ejemplos 5-8 y Ejemplos Comparativos 1-2.