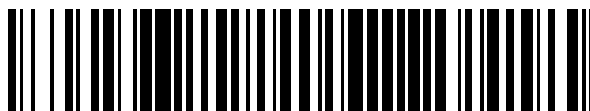


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 719 257**

51 Int. Cl.:

C09D 173/00 (2006.01)

C08L 73/00 (2006.01)

C09D 123/08 (2006.01)

C09J 173/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.12.2013 PCT/US2013/076423**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.07.2014 WO14105608**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2013 E 13817830 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.01.2019 EP 2938685**

54 Título: **Polímeros a base de etileno y procedimientos para preparar los mismos**

30 Prioridad:

28.12.2012 US 201261746723 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.07.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KARJALA, TERESA P.;
COOPER, JAMES L.;
ORTEGA, JOSE y
KARDOS, LORI L.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 719 257 T3

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

DESCRIPCIÓN

Polímeros a base de etileno y procedimientos para preparar los mismos

Antecedentes de la invención

5 Las empresas que revisten por extrusión diversos polímeros, que incluyen polietileno de baja densidad (LDPE), sobre papel y cartón, tienen continuamente problemas para obtener una buena adhesión con desgarro de fibras, que es la cantidad de adhesión requerida para tener una adhesión entre el polímero y el papel mayor que la adhesión de las fibras del papel a sí mismas. Cuando se tira del polímero de un sustrato de papel, si se produce un desgarro de las fibras, esta adhesión se considera aceptable. Si se tira del polímero del papel sin fibras (sin desgarro de fibras), esto se considera una adhesión inaceptable. También se desea una adhesión mejorada en el procedimiento de laminación por extrusión, que se usa para fabricar sustratos multicapa. Se describen polímeros a base de etileno usados para revestimientos y películas en las siguientes referencias: Publicaciones Internacionales Nos. WO 2011/071843, WO 1991/18944; patentes de EE.UU. Nos. 5.178.960, 3.860.538, 4.714.741, 6.558.809, 4.962.164, 3.676.401; documento GB 1448062; patente europea EP 0230143B1; Ward et al., Ethylene-Carbon Monoxide Extrudable Adhesive Copolymers for Polyvinylidene Chloride, junio de 1988 Tappi Journal, págs. 140-144; Scott et al., Degradable Polymers, Principles and Applications, Capítulo 8: Ethylene-carbon monoxide copolymers, págs. 156-168, Chapman and Hall (1995).

20 Es bien sabido que, cuando se ejecutan las líneas de revestimiento por extrusión, a velocidades de línea cada vez más altas, con polímeros convencionales, resulta una adhesión con desgarro de fibras inaceptable. Esta adhesión está relacionada con la oxidación del polímero fundido según sale de la boquilla de extrusión, y antes de que entre en contacto con el papel (o el tiempo en el espacio de aire). A velocidades de línea más altas, la cortina de polímero fundido tiene menos tiempo para oxidarse, lo que puede reducir la adhesión. Hay una necesidad de nuevos polímeros a base de etileno que puedan usarse en líneas de revestimiento por extrusión de alta velocidad, y que tengan buena adhesión a sustratos de papel, y que puedan usarse a temperaturas de fusión más bajas, y/o a velocidades de línea más altas del sustrato de papel. Estas necesidades han sido satisfechas por la siguiente invención.

Compendio de la invención

La invención proporciona una composición que comprende un polímero a base de etileno, formado a partir de una polimerización por radicales libres a alta presión, y en donde el polímero a base de etileno tiene las siguientes propiedades:

- 30 a) un contenido de CO de "mayor que 0" a menos que 10 por ciento en peso de CO (monóxido de carbono), en base al peso del polímero;
- b) un índice de fusión (I2) de 3 a 30 g/10 min; y
- c) un nivel de grupos amilo mayor que, o igual a, 0,5 grupos amilo por 1.000 átomos de carbono, determinado por RMN de ¹³C.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 representa un sistema de reactor de procedimiento usado en la invención (Ejemplos 1 y 2 y Ejemplo Comparativo 1)

La Figura 2 representa un sistema de reactor de procedimiento usado en la invención (Ejemplos 3 - 5 y Ejemplo Comparativo 2).

40 La Figura 3 representa la temperatura de fusión frente a la densidad para los ejemplos de la invención y comparativos.

La Figura 4 representa un esquema de las mordazas de ensayo (que contienen espécimen de ensayo) usadas en el ensayo de adhesión a MYLAR.

Descripción detallada

45 Como se discutió anteriormente, la invención proporciona una composición que comprende un polímero a base de etileno, formado a partir de una polimerización por radicales libres a alta presión, y en donde el polímero a base de etileno tiene las siguientes propiedades:

- a) un contenido de CO de "más que 0" a menos que 10 por ciento en peso de CO (monóxido de carbono), en base al peso del polímero;
- 50 b) un índice de fusión (I2) de 3 a 30 g/10 min; y

c) un nivel de grupos amilo mayor que, o igual a, 0,5 grupos amilo por 1.000 átomos de carbono, determinado por RMN de ^{13}C .

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

- 5 El polímero a base de etileno puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en la presente memoria.

En una realización, el polímero a base de etileno tiene un contenido de CO de "mayor que 0" a menos que, o igual a, 7 por ciento en peso de CO (monóxido de carbono), en base al peso del polímero.

- 10 En una realización, el polímero a base de etileno tiene un contenido de CO de "mayor que 0" a menos que, o igual a, 5 por ciento en peso de CO (monóxido de carbono), en base al peso del polímero.

En una realización, el polímero a base de etileno tiene un contenido de CO de "mayor que 0" a menos que, o igual a, 3 por ciento en peso de CO (monóxido de carbono), en base al peso del polímero.

En una realización, el polímero a base de etileno tiene un contenido de CO de 0,5 a 5 por ciento en peso de CO (monóxido de carbono), además de 0,5 a 3, además de 0,5 a 2, en base al peso del polímero.

- 15 En una realización, el polímero a base de etileno tiene un contenido de CO de 1 a 5 por ciento en peso de CO (monóxido de carbono), además de 1 a 3, además de 1 a 2, en base al peso del polímero.

En una realización, el polímero a base de etileno tiene un contenido de CO menor que, o igual a, 3 por ciento en peso, en base al peso del polímero.

Como se emplea en la presente memoria, el contenido de CO se refiere a CO polimerizado en el polímero.

- 20 En una realización, el polímero a base de etileno comprende más que, o igual a, 80 por ciento en peso, además más que, o igual a, 85 por ciento en peso, de etileno polimerizado, en base al peso del polímero.

En una realización, el polímero a base de etileno comprende más que, o igual a, 90 por ciento en peso, además más que, o igual a, 95 por ciento en peso, de etileno polimerizado, en base al peso del polímero.

- 25 En una realización, el polímero a base de etileno comprende más que, o igual a, 97 por ciento en peso, además más que, o igual a, 98 por ciento en peso, de etileno polimerizado, en base al peso del polímero.

En una realización, el polímero a base de etileno tiene un punto de fusión, T_m , en $^{\circ}\text{C}$, que satisface la siguiente relación:

$$T_m (^{\circ}\text{C}) < 601,4 * (\text{Densidad en g/cm}^3 - 447,8 (^{\circ}\text{C})).$$

- 30 En una realización, el polímero a base de etileno tiene un punto de fusión, T_m , en $^{\circ}\text{C}$, que satisface la siguiente relación:

$$T_m (^{\circ}\text{C}) < 601,4 * (\text{Densidad en g/cm}^3 - 449 (^{\circ}\text{C})).$$

En una realización, el polímero a base de etileno tiene una densidad de 0,910 a 0,950 g/cc (1 cc = 1 cm^3).

En una realización, el polímero basado en etileno tiene una densidad de 0,915 a 0,950 g/cm^3 .

En una realización, el polímero basado en etileno tiene una densidad de 0,920 a 0,950 g/cm^3 .

- 35 En una realización, el polímero basado en etileno tiene una densidad de 0,920 a 0,940 g/cm^3 .

En una realización, el polímero basado en etileno tiene una densidad de 0,920 a 0,930 g/cm^3 .

En una realización, el polímero a base de etileno tiene una densidad menor que 0,940 g/cm^3 .

En una realización, el polímero a base de etileno pasa la adhesión con desgarro de fibras a una temperatura menor que, o igual a, 320°C .

- 40 En una realización, el polímero a base de etileno pasa la adhesión con desgarro de fibras a una temperatura menor que, o igual a, 316°C .

En una realización, el polímero a base de etileno pasa la adhesión con desgarro de fibras a una temperatura menor que, o igual a, 310°C .

- 45 En una realización, el polímero a base de etileno pasa la adhesión con desgarro de fibras a una temperatura menor que, o igual a, 305°C .

En una realización, el polímero a base de etileno pasa la adhesión con desgarro de fibras a una temperatura menor que, o igual a, 300°C.

En una realización, el polímero a base de etileno pasa la adhesión con desgarro de fibras a una temperatura menor que, o igual a, 290°C.

- 5 En una realización, el polímero a base de etileno tiene una temperatura de fusión, T_m , de 101°C a 113°C, además de 102°C a 113°C, además de 103°C a 113°C, determinada por DSC (temp. pico).

En una realización, el polímero a base de etileno tiene una temperatura de fusión, T_m , de 105°C a 113°C, además de 107°C a 113°C, además de 109°C a 113°C, determinada por DSC (temp. pico).

- 10 En una realización, el polímero a base de etileno tiene una temperatura de fusión, T_m , mayor que, o igual a, 102°C, además mayor que, o igual a, 103°C, además mayor que, o igual a, 104°C, determinada por DSC (temp. pico).

En una realización, el polímero a base de etileno tiene una temperatura de fusión, T_m , mayor que 107°C, determinada por DSC (temp. pico).

En una realización, el polímero a base de etileno tiene una temperatura de fusión, T_m , de 105°C a 108°C, determinada por DSC (temp. pico).

- 15 En una realización, el polímero a base de etileno tiene un nivel de grupos amilo mayor que, o igual a, 1,0 grupos amilo por 1.000 átomos de carbono, determinado por RMN de ^{13}C .

En una realización, el polímero a base de etileno tiene un nivel de grupos amilo mayor que, o igual a, 1,2 grupos amilo por 1.000 átomos de carbono, además mayor que, o igual a, 1,3 grupos amilo por 1.000 átomos de carbono, además mayor que, o igual a, 1,4 grupos amilo por 1.000 átomos de carbono, determinado por RMN de ^{13}C .

- 20 En una realización, el polímero a base de etileno tiene un nivel de grupos amilo mayor que, o igual a, 1,5 grupos amilo por 1.000 átomos de carbono, además mayor que, o igual a, 1,6 grupos amilo por 1.000 átomos de carbono, determinado por RMN de ^{13}C .

En una realización, el polímero a base de etileno tiene una distribución de pesos moleculares (cc-GPC M_w/M_n) de 4,0 a 20,0, además de 4,2 a 18,0, además de 4,5 a 15,0, determinada por GPC convencional.

- 25 En una realización, el polímero a base de etileno tiene una distribución de pesos moleculares (cc-GPC M_w/M_n) de 4,0 a 10,0, además de 4,2 a 9,0, además de 4,5 a 8,0, determinada por GPC convencional.

En una realización, el polímero a base de etileno tiene una distribución de pesos moleculares (cc-GPC M_w/M_n) de 6,0 a 20,0, además de 8,0 a 15,0, además de 8,0 a 12,0, determinada por GPC convencional.

- 30 En una realización, el polímero a base de etileno tiene un índice de fusión (I_2) de 3,0 a 27,0, además de 3,2 a 25,0, además de 3,5 a 20,0.

En una realización, el polímero a base de etileno tiene un índice de fusión (I_2) de 4,0 a 25,0, además de 4,5 a 20,0, además de 5,0 a 15,0.

En una realización, el polímero a base de etileno tiene un Tan Delta (0,1 rad/s, 190°C) mayor que, o igual a, 3,0, además mayor que, o igual a, 3,5.

- 35 En una realización, el polímero a base de etileno tiene un Tan Delta (0,1 rad/s, 190°C) mayor que, o igual a, 3,5, además mayor que, o igual a, 4,0, además mayor que, o igual a, 4,5.

En una realización, el polímero a base de etileno tiene un Tan Delta (0,1 rad/s, 190°C) mayor que, o igual a, 5,0, además mayor que, o igual a, 6,0, además mayor que, o igual a, 8,0.

- 40 En una realización, el polímero a base de etileno tiene una relación de viscosidad, $V_{0,1}/V_{100}$ (cada una a 190°C), de 4,0 a 20,0, además de 4,5 a 18,0, además de 5,0 a 15,0.

En una realización, el polímero a base de etileno tiene una relación de viscosidad, $V_{0,1}/V_{100}$ (cada una a 190°C), de 5,0 a 20,0, además de 5,5 a 18,0, además de 6,0 a 15,0.

En una realización, el polímero a base de etileno tiene un gpcBr de 1,00 a 5,00, además de 1,12 a 4,50, además de 1,15 a 4,00.

- 45 En una realización, el polímero a base de etileno tiene un gpcBR de 1,00 a 4,00, además de 1,12 a 3,50, además de 1,15 a 3,00.

En una realización, el polímero a base de etileno tiene un gpcBR de 1,10 a 1,70, además de 1,12 a 1,60, además de 1,15 a 1,50.

En una realización, el polímero a base de etileno tiene un gpcBR de 1,50 a 4,00, además de 1,75 a 3,75, además de 2,00 a 3,50.

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

- 5 En una realización, el polímero a base de etileno comprende, en forma polimerizada, etileno y CO como únicos tipos de monómeros. En una realización adicional, el polímero a base de etileno comprende una cantidad mayoritaria de etileno polimerizado, en base al peso del polímero. En una realización adicional, el polímero a base de etileno comprende más que, o igual a, 90 por ciento en peso, además más que, o igual a, 95 por ciento en peso, de etileno polimerizado, en base al peso del polímero.
- 10 En una realización, el polímero a base de etileno es un copolímero de etileno-monóxido de carbono.

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

En una realización, el polímero a base de etileno está presente en una cantidad de 10 a 50 por ciento en peso, además de 20 a 40 por ciento en peso, en base al peso de la composición.
- 15 En una realización, el polímero a base de etileno está presente en una cantidad de 60 a 90 por ciento en peso, además de 65 a 85 por ciento en peso, en base al peso de la composición.

En una realización, el polímero a base de etileno está presente en una cantidad de 1,0 a 10 por ciento en peso, además de 1,5 a 5,0 por ciento en peso, en base al peso de la composición.
- 20 En una realización, la composición comprende además un segundo polímero a base de etileno. En una realización adicional, el segundo polímero a base de etileno se selecciona de un LDPE, un copolímero de etileno/alfa-olefina, o una combinación de los mismos.

En una realización, la composición comprende además otro polímero a base de etileno que difiere en una o más propiedades, tales como densidad, índice de fusión, comonomero, contenido de comonomero, etc., del polímero a base de etileno de la invención. Los otros polímeros a base de etileno adecuados incluyen, pero no se limitan a,
- 25 Resinas de Polietileno DOWLEX, Resinas de Polietileno Lineal de Baja Densidad (LLDPE) TUFLIN, Resinas de Polietileno Mejoradas ELITE y/o ELITE AT (todas disponibles en The Dow Chemical Company), polietilenos de alta densidad ($d \geq 0,96 \text{ g/cm}^3$), polietilenos de densidad media (densidad de 0,935 a 0,955 g/cm^3), polímeros EXCEED y polímeros ENABLE (ambos de ExxonMobil), LDPE, y EVA (etileno acetato de vinilo).
- 30 En una realización, la composición comprende además un polímero a base de propileno. Los polímeros a base de propileno adecuados incluyen homopolímeros de polipropileno, interpolímeros y copolímeros de propileno/α-olefina, e interpolímeros y copolímeros de propileno/etileno.

En una realización, la composición comprende además un interpolímero de etileno/α-olefina heterogéneamente ramificado, y preferiblemente un copolímero de etileno/α-olefina heterogéneamente ramificado. En una realización, el interpolímero de etileno/α-olefina heterogéneamente ramificado, y preferiblemente un copolímero de etileno/α-olefina heterogéneamente ramificado, tiene una densidad de 0,89 a 0,94 g/cm^3 , además de 0,90 a 0,93 g/cm^3 . En una realización adicional, la composición comprende de 1 a 99 por ciento en peso, además de 15 a 85 por ciento en peso, del polímero a base de etileno de la invención, en base al peso de la composición.
- 35 En una realización, la composición comprende además menos que 5 ppm, además menos que 2 ppm, además menos que 1 ppm, y además menos que 0,5 ppm, de azufre, en base al peso de la composición.
- 40 En una realización, la composición no contiene azufre.

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

En una realización, la composición comprende de 1,5 a 20 por ciento en peso de un polímero a base de etileno de la invención. En una realización adicional, la composición comprende además un LLDPE.
- 45 En una realización, la composición comprende de 20 a 80 por ciento en peso, además de 50 a 80 por ciento en peso, de un polímero a base de etileno de la invención. En una realización adicional, la composición comprende además un LLDPE.

Una composición de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en la presente memoria.
- 50 Un polímero basado en etileno de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en la presente memoria.

La invención también proporciona un procedimiento para formar un polímero a base de etileno de la invención de cualquiera de las realizaciones anteriores, procedimiento que comprende polimerizar etileno, monóxido de carbono, y opcionalmente al menos otro comonómero, en al menos un reactor tubular.

- 5 La invención también proporciona un procedimiento para formar un polímero a base de etileno de la invención de cualquiera de las realizaciones anteriores, procedimiento que comprende polimerizar etileno, monóxido de carbono, y opcionalmente al menos otro comonómero, en al menos un reactor de autoclave.

- 10 La invención también proporciona un procedimiento para formar un polímero a base de etileno de la invención de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, procedimiento que comprende polimerizar etileno, monóxido de carbono, y opcionalmente al menos otro comonómero, en una combinación de al menos un reactor tubular y al menos un reactor de autoclave.

Un procedimiento de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en esta memoria.

La invención también proporciona un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de la composición de una o más realizaciones descritas en la presente memoria.

- 15 En una realización, el artículo es un sustrato revestido. En una realización adicional, el sustrato es un producto de papel.

En una realización, el artículo es un sustrato laminado. En una realización adicional, el sustrato es un producto de papel.

En una realización, el artículo se produce por revestimiento por extrusión o laminación por extrusión.

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

La invención también proporciona un revestimiento formado a partir de la composición de una o más realizaciones descritas en la presente memoria.

- 25 Un revestimiento de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en la presente memoria.

Procedimiento

- 30 Para producir un polímero a base de etileno de la invención, se usa típicamente un procedimiento de polimerización iniciado por radicales libres a alta presión. Se conocen dos tipos diferentes de procedimientos de polimerización iniciados por radicales libres a alta presión. En el primer tipo, se usa un recipiente de autoclave agitado que tiene una o más zonas de reacción. El reactor de autoclave tiene normalmente varios puntos de inyección para las alimentaciones de iniciador o monómero, o ambos. En el segundo tipo, se usa como un reactor un tubo encamisado, que tiene una o más zonas de reacción. Las longitudes de reactor adecuadas, pero no limitantes, pueden ser de 100 a 3.000 metros (m), o de 1.000 a 2.000 m. El inicio de una zona de reacción, para cualquier tipo de reactor, se define típicamente por la inyección lateral del iniciador para la reacción, etileno, agente de transferencia de cadenas (o telómero), comonómero(s), así como cualquier combinación de los mismos. Puede llevarse a cabo un procedimiento de alta presión en reactores de autoclave o tubulares que tienen una o más zonas de reacción, o en una combinación de reactores de autoclave y tubulares, cada uno de los cuales comprende una o más zonas de reacción.

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

- 45 El etileno usado para la producción del polímero a base de etileno puede ser etileno purificado, que se obtiene retirando los componentes polares de una corriente de reciclado en bucle, o usando una configuración de sistema de reacción tal que solo se use etileno fresco para preparar el polímero de la invención. No es típico que sólo se requiera etileno purificado para preparar el polímero a base de etileno. En tales casos, puede usarse etileno del bucle de reciclado.

Aditivos

- 50 Una composición de la invención puede comprender uno o más aditivos. Los aditivos incluyen, pero no se limitan a, estabilizantes, plastificantes, agentes antiestáticos, pigmentos, colorantes, agentes de nucleación, cargas, agentes deslizantes, retardantes de fuego, auxiliares de procesamiento, inhibidores de humo, agentes de control de la viscosidad y agentes antibloqueo. La composición polimérica puede comprender, por ejemplo, menos que 10 por

ciento (en peso combinado) de uno o más aditivos, en base al peso de la composición polimérica de la invención.

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

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

Aplicaciones

Un polímero de la invención puede usarse en diversas aplicaciones de revestimiento por extrusión, tales como bolsitas de azúcar, vasos de cartón para bebidas calientes y frías, cartones "gable top", sustratos no tejidos, tejidos, tubos de pastas de dientes, bolsas erguidas de fondo plano, o cualquier otro sustrato donde los polímeros de LDPE o LLDPE (o mezclas de ambos) tradicionales serían desventajosos debido a una adhesión inferior. El polímero de la invención también podría usarse en diversas laminaciones por extrusión, donde la ventaja sería una adhesión mejorada en las estructuras multicapa, tales como cajas para bebidas asépticas, envases para aperitivos, envoltorios para resmas, bolsas erguidas de fondo plano, tubos de pasta de dientes, envases para queso, películas de laminación o cualquier otra laminación por extrusión donde el LDPE o el LLDPE (o mezclas de ambos) serían desventajosos debido a una adhesión inferior.

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

Un polímero de la invención puede usarse en diversas películas, que incluyen, pero no se limitan a, películas de revestimiento por extrusión, envases para alimentos, para el consumidor, industriales, agrícolas (aplicaciones o películas), películas de laminación, películas para productos de corte en fresco, películas para carne, películas para queso, películas para caramelos, películas encogibles transparentes, películas encogibles para tentempiés, películas estirables, películas para forrajes, películas para invernaderos, películas para fumigación, películas para recubrimientos, cubiertas estirables, sacos para expedición de cargas pesadas, alimentos para mascotas, bolsas de emparedados, sellantes y láminas traseras de pañales.

Un polímero de la invención también es útil en otras aplicaciones de uso final directas. Un polímero de la invención

puede usarse para operaciones de revestimiento de alambres y cables, en extrusión de láminas para operaciones de formación a vacío, y formar artículos moldeados, que incluyen el uso de moldeo por inyección, procedimientos de moldeo por soplado o procedimientos de rotomoldeo.

Otras aplicaciones adecuadas para los polímeros de la invención incluyen películas y fibras elásticas; bienes de tacto suave, tales como asas de electrodomésticos; juntas y perfiles; piezas y perfiles interiores de automóviles; bienes de espuma (tanto de celda abierta como cerrada); modificadores del impacto para otros polímeros termoplásticos, tales como polietileno de alta densidad, u otros polímeros olefinicos; coberturas de tapones; y revestimientos de suelos.

Definiciones

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

- 5 El término "polímero", como se emplea en la presente memoria, se refiere a un compuesto polimérico preparado polimerizando monómeros, ya sean del mismo o diferente tipo. El término genérico polímero abarca así el término homopolímero (empleado para hacer referencia a polímeros preparados a partir de un solo tipo de monómero, entendiéndose que pueden incorporarse cantidades traza de impurezas a la estructura del polímero), y el término "interpolímero" como se define a continuación. Las cantidades traza de impurezas (por ejemplo, residuos del catalizador) pueden incorporarse en y/o dentro del polímero.

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

- 15 El término "polímero a base de etileno", como se emplea en la presente memoria, se refiere a un polímero que comprende una cantidad mayoritaria de monómero de etileno polimerizado (en base al peso del polímero) y, opcionalmente, puede contener al menos un comonómero.

- 20 El término "interpolímero de etileno/ α -olefina", como se emplea en la presente memoria, se refiere a un interpolímero que comprende una cantidad mayoritaria de monómero de etileno polimerizado (en base al peso del interpolímero) y al menos una α -olefina.

El término "copolímero de etileno/ α -olefina", como se emplea en la presente memoria, se refiere a un copolímero que comprende una cantidad mayoritaria de monómero de etileno polimerizado (en base al peso del copolímero), y una α -olefina, como únicos dos tipos de monómeros.

- 25 El término "polímero a base de propileno", como se emplea en la presente memoria, se refiere a un polímero que comprende una cantidad mayoritaria de monómero de propileno polimerizado (en base al peso del polímero) y, opcionalmente, puede comprender al menos un comonómero.

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

- 30 El término "mezcla" o la expresión "mezcla de polímeros", según se usan, se refieren a una mezcla de dos o más polímeros. Una mezcla puede ser miscible o no (no separada en fases a nivel molecular). Una mezcla puede estar separada en fases o no. Una mezcla puede contener o no una o más configuraciones de dominio, según lo determinado a partir de espectroscopia electrónica de transmisión, dispersión de la luz, dispersión de rayos X, y otros métodos conocidos en la técnica. La mezcla puede llevarse a cabo mezclando físicamente los dos o más polímeros en el nivel macro (por ejemplo, mezclando en masa fundida las resinas o formación de compuestos), o el nivel micro (por ejemplo, formación simultánea dentro del mismo reactor).

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

45 Métodos de ensayo

Densidad

- 50 Las muestras para medidas de densidad se prepararon según ASTM D 4703-10. Las muestras se prensaron a 190°C (374°F), durante cinco minutos, a 68 MPa (10.000 psi). La temperatura se mantuvo a 190°C (374°F) durante los cinco minutos anteriores, y después se aumentó la presión hasta 207 MPa (30.000 psi) durante tres minutos. Esto fue seguido de un mantenimiento de un minuto a 21°C (70°F) y 207 MPa (30.000 psi). Las medidas se hicieron dentro de una hora de prensado de la muestra usando ASTM D792-08, Método B.

Índice de fusión

El índice de fusión, o I2, se midió de acuerdo con ASTM D 1238-10, Condición 190°C/2,16 kg, Método A, y se reportó en gramos eluidos por 10 minutos.

Resonancia Magnética Nuclear (RMN de ^{13}C)

Las muestras se prepararon añadiendo aproximadamente "3 g" de una "mezcla 50/50 de tetracloroetano- d_2 /ortodichlorobenceno, que contenía $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$ 0,025 M", a una muestra de polímero de "0,25 a 0,40 g", en un tubo de RMN de 10 mm. El oxígeno se retiró de la muestra poniendo los tubos abiertos en un ambiente de nitrógeno durante al menos 45 minutos. Después se disolvieron las muestras, y se homogeneizaron, calentando el tubo y su contenido hasta 150°C , usando un bloque calentador y pistola de calor. Cada muestra disuelta se inspeccionó visualmente para asegurar la homogeneidad. Se mezclaron profusamente las muestras, inmediatamente antes del análisis, y no se dejaron enfriar antes de la inserción en los contenedores de muestras de RMN calentados.

Todos los datos se recogieron usando un espectrómetro Bruker 400 MHz. Los datos se adquirieron usando un retardo de repetición de pulsos de seis segundos, ángulos de inclinación de 90 grados, y desacoplamiento con barrera inversa, con una temperatura de muestra de 120°C . Todas las medidas se hicieron en muestras no giratorias en modo bloqueado. Las muestras se dejaron equilibrar térmicamente durante siete minutos antes de la adquisición de datos. Los desplazamientos químicos de RMN de ^{13}C se referenciaron internamente a la triada EEE a 30,0 ppm. El valor "C6+" es una medida directa de las ramificaciones C6+ en LDPE, donde las ramas largas no se distinguen de los "extremos de cadena". Se usa el pico de "32,2 ppm", que representa el tercer carbono desde el extremo de todas las cadenas o ramas de seis o más carbonos, para determinar el valor "C6+". Las unidades de CO por 1.000C se determinan como la integral del pico de 43 ppm dividido por 2. En el ECO, los valores de % en moles de CO y % en peso de CO son los mismos.

El % en moles de CO se calcula a partir de:

unidades de CO/1.000C = moles de CO por 1.000 carbonos totales

Moles de etileno = $(1.000 - \text{unidades de CO}/1.000\text{C})/2$

RMN de ^1H

Preparación de las muestras

Las muestras se prepararon añadiendo aproximadamente 130 mg de muestra a "3,25 g de 50/50, en peso, tetracloroetano- d_2 /percloroetileno" con $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$ 0,001 M, en un tubo de RMN de 10 mm NORELL 1001-7. Las muestras se purgaron burbujando N_2 a través del disolvente, por medio de una pipeta insertada en el tubo, durante aproximadamente cinco minutos, para impedir la oxidación. Se tapó cada tubo, se selló con cinta de TEFLON, y después se empapó a temperatura ambiente, durante una noche, para facilitar la disolución de las muestras. Las muestras se mantuvieron en una caja de purga de N_2 , durante el almacenamiento, antes, y después, de la preparación, para minimizar la exposición a O_2 . Las muestras se calentaron y se sometieron a vórtex a 115°C para asegurar la homogeneidad.

Parámetros de adquisición de datos

La RMN de ^1H se realizó en un espectrómetro Bruker AVANCE 400 MHz, equipado con una CryoProbe de alta temperatura Bruker Dual DUL, y una temperatura de muestra de 120°C . Se ejecutaron dos experimentos para obtener los espectros, un espectro de control para cuantificar los protones totales del polímero, y un experimento de presaturación doble, que suprimió los intensos picos de la cadena principal del polímero, y permitió espectros de alta sensibilidad para la cuantificación de los grupos terminales. El control se ejecutó con pulso ZG, 4 barridos, SWH 10.000 Hz, AQ 1,64s, D1 14s. El experimento de presaturación doble se ejecutó con una secuencia de pulsos modificada, TD 32768, 100 barridos, DS 4, SWH 10.000 Hz, AQ 1,64s, D1 1s, D13 13s.

Análisis de datos- Cálculos de RMN de ^1H

Se integró la señal del ^1H residual en TCE(Tetracloroetano)- d_2 (a 6,0 ppm), y se fijó a un valor de 100, y se usó la integral de 3 a -0,5 ppm como señal del polímero entero en el experimento de control. Para el experimento de presaturación, la señal TCE también se fijó a 100, y se obtuvieron las integrales correspondientes para insaturación (vinileno a aproximadamente 5,40 a 5,60 ppm, trisustituido a aproximadamente 5,16 a 5,35 ppm, vinilo a aproximadamente 4,95 a 5,15 ppm, y vinilideno a aproximadamente 4,70 a 4,90 ppm).

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

Las integrales de los grupos insaturados, divididas por el número correspondiente de protones que contribuyen a esa integral, representan los moles de cada tipo de insaturación por X miles de carbonos. Dividir los moles de cada tipo de insaturación por X, da entonces los moles de grupos insaturados por 1.000 moles de carbonos.

Resistencia del fundido

- Las medidas de la resistencia del fundido se realizaron en un Gottfert Rheotens 71.97 (Göettfert Inc.; Rock Hill, SC), acoplado a un reómetro de capilares Gottfert Rheotester 2000. La muestra fundida (aproximadamente 25 a 30 gramos) se alimentó con un reómetro de capilares Göettfert Rheotester 2000, equipado con un ángulo de entrada plana (180 grados) de una longitud de 30 mm, un diámetro de 2,0 mm, y una relación de aspecto (longitud/diámetro) de 15. Después de equilibrar las muestras a 190°C durante 10 minutos, se accionó el pistón a una velocidad de pistón constante de 0,265 mm/segundo. La temperatura de ensayo estándar fue 190°C. La muestra se estiró uniaxialmente hasta un conjunto de rodillos prensadores acelerantes, ubicados 100 mm por debajo de la boquilla, con una aceleración de 2,4 mm/s². La fuerza de tracción se registró como una función de la velocidad de enrollado de los rodillos prensadores. La resistencia del fundido se reportó como la fuerza constante (cN) antes de romperse la hebra. Se usaron las siguientes condiciones en las medidas de la resistencia del fundido: velocidad del émbolo = 0,265 mm/segundo; aceleración de la rueda = 2,4 mm/s²; diámetro del capilar = 2,0 mm; longitud del capilar = 30 mm; y diámetro del tambor = 12 mm.

Espectroscopía mecánica dinámica (DMS)

- Las resinas se moldearon por compresión hasta placas circulares de "3 mm de espesor x 2,54 cm (1 pulgada)" a 177°C (350°F), durante cinco minutos, bajo una presión de 10,5 MPa (1.500 psi), en aire. Después la muestra se extrajo de la prensa, y se colocó en una encimera para enfriar.

- Se realizó un barrido de frecuencias a temperatura constante usando un "Sistema de Expansión Reométrica Avanzada (ARES)" de TA Instruments, equipado con bandejas paralelas de 25 mm (diámetro), en una purga de nitrógeno. Se puso la muestra en la bandeja, y se dejó fundir durante cinco minutos a 190°C. Después se acercaron las bandejas hasta un espacio de "2 mm", se recortó la muestra (se retiró la muestra extra que se extendía más allá de la circunferencia de la bandeja de "25 mm de diámetro"), y después se inició el ensayo. El método tuvo un retraso acumulado de cinco minutos adicionales, para permitir el equilibrio de la temperatura. Los experimentos se realizaron a 190°C sobre un intervalo de frecuencias de 0,1 a 100 rad/s. La amplitud de esfuerzo fue constante a 10%. La viscosidad compleja η^* , $\tan(\delta)$ o $\tan \delta$, viscosidad a 0,1 rad/s ($V_{0,1}$), la viscosidad a 100 rad/s (V_{100}), y la relación de viscosidad ($V_{0,1}/V_{100}$) se calcularon a partir de estos datos.

Cromatografía de Permeación en Gel de Detector Triple (TDGPC) - GPC convencional, GPC con dispersión de luz, GPC con viscometría y gpcBR

- Para las técnicas GPC usadas en la presente memoria (GPC convencional, GPC con dispersión de luz y gpcBR), se usó un sistema de Cromatografía de Permeación en Gel de Detector Triple (3D-GPC o TDGPC). Este sistema consistió en un Cromatógrafo de Alta Temperatura Waters (Milford, Mass) modelo 150C (otros instrumentos de GPC de altas temperaturas incluyen Polymer Laboratories (Shropshire, UK) Modelo 210 y Model 220), equipados con un detector de dispersión de luz (LS) láser de 2 ángulos de Precision Detectors (Amherst, Mass.) Modelo 2040, un detector de infrarrojos de Polymer ChAR (Valencia, España), y un viscosímetro de disoluciones de 4 capilares de Viscotek (Houston, Texas) 150R (DP).

- Una GPC con estos dos últimos detectores independientes y al menos uno de los detectores primeros se denomina a veces "3D-GPC" o "TDGPC", mientras que el término "GPC" en solitario se refiere generalmente a GPC convencional. La recogida de datos se realizó usando el programa informático Viscotek TriSEC, Versión 3, y un Viscotek Data Manager DM400 de 4 canales. El sistema estaba equipado también con un dispositivo desgasificador de disolventes en línea de Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido).

- El eluyente del juego de columnas de GPC fluyó a través de cada detector dispuesto en serie, en el siguiente orden: detector LS, detector IR4, después detector DP. La estrategia sistemática para la determinación de compensaciones multidetector se realizó de una manera consistente con la publicada por Balke, Mourey, et al. (Mourey y Balke, *Chromatography Polym.*, Capítulo 12, (1992)) (Balke, Thitiratsakul, Lew, Cheung, Mourey, *Chromatography Polym.*, Capítulo 13, (1992)), optimizando los resultados del log de detector triple (MW y viscosidad intrínseca) usando un patrón de polietileno amplio, como se bosqueja en la sección sobre la GPC con Dispersión de Luz (LS) más adelante, en el párrafo que sigue a la Ecuación (5).

- Pueden usarse columnas de GPC de alta temperatura adecuadas, tales como cuatro columnas Shodex HT803 13 μm (micrómetros) de 30 cm de largo, cuatro columnas de Polymer Labs de 30 cm de relleno de tamaño de poro mixto de 20 μm (micrómetros) (MixA LS, Polymer Labs), o cuatro columnas Olexis-LS de 30 cm de relleno de tamaño de poro mixto de 13 μm (micrómetros) (Polymer Labs). Aquí, se usaron las columnas Olexis-LS. El compartimento del carrusel de muestras funcionó a 140°C, y el compartimento de la columna funcionó a 150°C. Las muestras se prepararon a una concentración de "0,1 gramos de polímero en 50 mililitros de disolvente". El disolvente cromatográfico y el disolvente de preparación de las muestras fue 1,2,4-triclorobenceno (TCB) que contenía "200 ppm de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT)". El disolvente se roció con nitrógeno. Las muestras de polímero se agitaron suavemente a 160°C durante cuatro horas. El volumen de inyección fue 200 microlitros. El caudal a través de la GPC se ajustó a 1 ml/minuto.

GPC convencional

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

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

donde M es el peso molecular de polietileno o poliestireno (como esté marcado), y B es igual a 1,0. Los expertos habituales en la técnica saben que A puede estar en un intervalo de aproximadamente 0,38 a aproximadamente 0,44, y se determina en el momento de la calibración usando un patrón de polietileno amplio, como se bosqueja en la sección sobre GPC con Dispersión de Luz (LS) a continuación en el párrafo que sigue a la Ecuación (5). El uso de este método de calibración con polietileno para obtener valores de peso molecular, tales como la distribución de pesos moleculares (MWD o Mw/Mn), y estadísticas relacionadas, se define aquí como el método modificado de Williams y Ward. El peso molecular medio numérico, el peso molecular medio ponderal y el peso molecular medio z se calculan a partir de las siguientes ecuaciones.

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

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

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

GPC con Dispersión de Luz (LS)

Para la GPC LS, se usó el detector PDI2040 de Precision Detectors Modelo 2040. Dependiendo de la muestra, se usa el ángulo de 15° o bien el ángulo de 90° del detector de dispersión de luz para fines de cálculo. Aquí, se usó el ángulo de 15°.

Los datos de peso molecular se obtuvieron de una manera consistente con la publicada por Zimm (Zimm, B.H., J. Chem. Phys., 16, 1099 (1948)) y Kratochvil (Kratochvil, P., Classical Light Scattering from Polymer Solutions, Elsevier, Oxford, NY (1987)). La concentración inyectada total, usada en la determinación del peso molecular, se obtuvo a partir del área del detector de masa, y la constante del detector de masa, derivada de un homopolímero de polietileno lineal adecuado, o uno de los patrones de polietileno de peso molecular medio conocido. Los pesos moleculares calculados se obtuvieron usando una constante de dispersión de luz, derivada de uno o más de los patrones de polietileno mencionados más adelante, y un coeficiente de concentración de índice de refracción, dn/dc, de 0,104. De manera general, la respuesta del detector de masa y la constante de dispersión de luz deben determinarse a partir de un patrón lineal con un peso molecular superior a aproximadamente 50.000 g/mol. La calibración del viscosímetro puede llevarse a cabo usando los métodos descritos por el fabricante, o, alternativamente, usando los valores publicados de patrones lineales adecuados, tales como los Materiales Estándar de Referencia (SRM) 1475a (disponible en el Instituto Nacional de Patrones y Tecnología (NIST)). Las concentraciones cromatográficas se suponen lo suficientemente bajas para eliminar el abordar los efectos del 2° coeficiente viral (efectos de la concentración sobre el peso molecular).

Con 3D-GPC, el peso molecular medio absoluto ("Mw, Abs") se determina usando la Ecuación (5) a continuación, usando el método del área de pico para una exactitud y precisión más altas. El "Área LS" y el "Área de conc." son generados por la combinación cromatógrafo/detectores.

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

Para cada perfil de LS, el eje x ($\log MW_{cc-GPC}$), donde cc se refiere a la curva de calibración convencional, se determina como sigue. Primero, se usan los patrones de poliestireno (véase anteriormente) para calibrar el volumen de retención en " $\log MW_{PS}$ ". Después, se usa la Ecuación 1 ($M_{polietileno} = A \times (M_{poliestireno})^B$) para convertir el " $\log MW_{PS}$ " en " $\log MW_{PE}$ ". La escala de " $\log MW_{PE}$ " sirve como eje x para los perfiles de LS de la sección experimental ($\log MW_{PE}$ se iguala al $\log MW_{(cc-GPC)}$). El eje y para cada perfil de LS es la respuesta del detector LS normalizada por la masa de muestra inyectada. Inicialmente, el peso molecular y la viscosidad intrínseca para una muestra estándar de polietileno lineal, tal como SRM1475a o un equivalente, se determinan usando las calibraciones convencionales ("cc") tanto para el peso molecular como la viscosidad intrínseca en función del volumen de elución.

- 10 En la región de peso molecular bajo de la curva de elución GPC, la presencia de un pico significativo que se sabe que es causado por la presencia de antioxidantes u otros aditivos, causará una infraestimación del peso molecular medio numérico (M_n) de la muestra polimérica, para dar una sobreestimación de la polidispersidad de la muestra, definida como M_w/M_n , donde M_w es el peso molecular medio ponderal. La distribución de pesos moleculares verdadera de la muestra polimérica puede calcularse por lo tanto a partir de la elución GPC excluyendo este pico extra. Este procedimiento se describe habitualmente como el rasgo de retirada de pico en procedimientos de procesamiento de datos en análisis cromatográficos líquidos. En este procedimiento, este pico de aditivo se retira de la curva de elución GPC antes de que se realice el cálculo del peso molecular de la muestra a partir de la curva de elución GPC.

Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC)

- 20 Se usó Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC) para medir el comportamiento de fusión y cristalización de un polímero sobre un amplio intervalo de temperaturas. Por ejemplo, se usó el Q1000 DSC de TA Instruments, equipado con un RCS (sistema de enfriamiento refrigerado) y un automuestreador para realizar este análisis. Durante el ensayo, se usó un flujo de gas nitrógeno de purga de 50 ml/min. Cada muestra se prensó en estado fundido hasta una película fina a aproximadamente 175°C; después la muestra fundida se enfrió al aire hasta la temperatura ambiente (aprox. 25°C). La muestra de película se formó prensando una muestra de "0,1 a 0,2 gramos" a 175°C a 10,5 MPa (1.500 psi), y 30 segundos, para formar una película de "2,54 a 5,08 μm (0,1 a 0,2 mil) de espesor". Se extrajo un espécimen de 3-10 mg, 6 mm de diámetro, del polímero enfriado, se pesó, se colocó en un cazo de aluminio ligero (aprox. 50 mg), y se cerró doblando los bordes. Después se realizó un análisis para determinar sus propiedades térmicas.
- 25
- 30 El comportamiento térmico de la muestra se determinó elevando y bajando la temperatura de la muestra para crear un perfil de flujo de calor frente a temperatura. Primero, se calentó rápidamente la muestra hasta 180°C, y se mantuvo isotérmica durante cinco minutos, a fin de retirar su historia térmica. A continuación, se enfrió la muestra hasta -40°C, a una velocidad de enfriamiento de 10 °C/minuto, y se mantuvo isotérmica a -40 °C durante cinco minutos. Después se calentó la muestra hasta 150°C (esta es el segundo aumento de calor) a una velocidad de calentamiento de 10°C/minuto. Se registraron las curvas de enfriamiento y segundo calentamiento. La curva de frío se analizó ajustando puntos extremos de línea de base desde el comienzo de la cristalización hasta -20°C. La curva de calor se analizó ajustando puntos extremos de línea de base desde -20°C hasta el fin de la fusión. Los valores determinados fueron la temperatura de fusión pico (T_m), temperatura de cristalización pico (T_c), calor de fusión (H_f) (en Julios por gramo), y el % de cristalinidad calculado para muestras de polietileno usando: % de cristalinidad = $((H_f)/(292 \text{ J/g})) \times 100$.
- 35
- 40

El calor de fusión (H_f) y la temperatura de fusión pico se reportaron a partir de la segunda curva de calor. La temperatura de cristalización pico se determina a partir de la curva de enfriamiento.

Parte experimental

Preparación de polímeros a base de etileno de la invención

- 45 Los Ejemplos 1 y 2, así como el Ejemplo Comparativo 1, se produjeron en el mismo sistema de reacción del procedimiento; por lo tanto, al hacer referencia al mismo equipo entre las ejecuciones, el procedimiento físico y sus unidades fueron análogos unos a otros. La Figura 1 es un diagrama de bloques del sistema de reacción del procedimiento usado para producir los Ejemplos 1 y 2 mencionados anteriormente y el Ejemplo Comparativo 1.
- 50 El sistema de reacción del procedimiento en la Figura 1 es un sistema de producción de polietileno de baja densidad a alta presión, de reciclado dual, de bucle parcialmente cerrado. El sistema de reacción del procedimiento está comprendido de una línea 1 de alimentación de etileno fresco; un compresor amplificador/primario "BP", un hipercompresor "Hyper", y un reactor tubular de tres zonas. El reactor tubular consiste en una primera zona de alimentación de reacción; una primera línea de iniciador 3 de peróxido conectada a una primera fuente 11 de iniciador de peróxido; una segunda línea 4 de iniciador de peróxido conectada a la segunda fuente 12 de iniciador de peróxido; una tercera línea 5 de iniciador de peróxido conectada a una tercera fuente 13 de iniciador de peróxido; están montadas camisas refrigeradoras (que usan agua a alta presión) alrededor de la corteza exterior del reactor tubular y el precalentador; un separador a alta presión "HPS"; una línea 7 de reciclado de alta presión; un separador a baja presión "LPS"; una línea 9 de reciclado de baja presión; y un sistema 13 de alimentación de CTA.
- 55

El reactor tubular comprende además tres zonas de reacción demarcadas por la ubicación de los puntos de inyección de peróxido. La alimentación de la primera zona de reacción está unida a la parte delantera del reactor tubular, y alimenta una porción del fluido del procedimiento a la primera zona de reacción. La primera zona de reacción empieza en el punto de inyección nº 1 (3), y termina en el punto de inyección nº 2 (4). El primer iniciador de peróxido está conectado al reactor tubular en el punto de inyección nº 1 (3). La segunda zona de reacción empieza en el punto de inyección nº 2 (4). La segunda zona de reacción termina en el punto de inyección nº 3 (5). La tercera zona de reacción empieza en el punto de inyección nº 3 (5), que está situado cerca del extremo del reactor tubular. Aunque el procedimiento es capaz de ejecutar tres zonas de reacción, la segunda zona de reacción no se utilizó.

Para los Ejemplos 1 y 2 y el Ejemplo Comparativo 1, se dirigió el 100% del etileno fresco y el etileno reciclado a la primera zona de reacción, por medio del conducto de alimentación de la primera zona de reacción. Esto se denomina reactor tubular de gas totalmente frontal.

Para los Ejemplos 1 y 2 y el Ejemplo Comparativo 1, se usó una mezcla, que contenía peroxi-2-etilhexanoato de t-butilo (TBPO), peróxido de di-t-butilo (DTBP), peroxipivalato de terc-butilo (PIV) y un disolvente hidrocarbonado isoparafínico (intervalo de ebullición >179°C), como mezcla iniciadora para el primer punto de inyección. Para el punto de inyección nº 3, se usó una mezcla que contenía DTBP, y TPO y el disolvente hidrocarbonado isoparafínico. La Tabla 1 muestra los flujos del iniciador de peróxido y disolución disolvente usados para cada una de las ejecuciones de ensayo.

Tabla 1: Flujos de iniciador de peróxido en kg por hora en cada punto de inyección para el Ejemplo 1 y Ejemplo 2 y el Ejemplo Comparativo 2.

Peróxido orgánico (PO)		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo Comparativo 1
Ubicación de inyección	Material	(kg/h)	(kg/h)	(kg/h)
Punto de inyección nº 1	TBPO	1,56	1,57	2,00
	DTBP	0,78	0,79	1,00
	PIV	3,74	3,77	4,80
	Disolvente	25,12	25,28	32,20
Punto de inyección nº 2	TBPO	0,00	0,00	0,00
	DTBP	0,00	0,00	0,00
	Disolvente	0,00	0,00	0,00
Punto de inyección nº 3	TBPO	0,65	0,66	0,84
	DTBP	1,30	1,32	1,68
	Disolvente	30,64	31,02	39,48

Para los Ejemplos 1 y 2 y el Ejemplo Comparativo 1, se usó isobutano como agente de transferencia de cadenas (CTA). El isobutano se inyectó en la corriente de etileno en el tambor de descarga del amplificador de la primera etapa. La composición de la alimentación de CTA al procedimiento se ajustó entre el Ejemplo Comparativo 1 y los Ejemplos 1 y 2 para las ejecuciones del procedimiento, para mantener el índice de fusión del producto.

Para los Ejemplos 1 y 2 y el Ejemplo Comparativo 1, se usó monóxido de carbono como comonomero. El monóxido de carbono se inyectó en la corriente de etileno en el tambor lateral de succión del amplificador de la primera etapa. Las condiciones de procedimiento del tubo reactor usadas para fabricar los Ejemplos 1 y 2 y el Ejemplo Comparativo 1 se dan en la Tabla 2.

Tabla 2: Condiciones de procedimiento para el Ejemplo 1 y 2 y el Ejemplo Comparativo 1.

Variables del procedimiento	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo Comparativo 1
Presión del reactor, MPa (psig)	268,1 (38.300)	268,1 (38.300)	268,4 (38.335)
Temperatura de iniciación de la zona 1 (°C)	132	132	134
Temperatura pico de la zona 1 (°C)	290	290	294
Temperatura de iniciación de la zona 2 (°C)	235	235	214
Temperatura pico de la zona 2 (°C)	284	284	294
Flujo de etileno fresco (kg/h) ((lb/h))	10.057 (22.171)	10.070 (22.200)	11.371 (25.068)
Rendimiento de etileno al reactor tubular (kg/h) ((lb/h))	45.314 (99.900)	45.314 (99.900)	45.813 (101.000)
Conversión de etileno (%)	21,3	21,8	24
Flujo de isobutano (kg/h) ((lb/h))	43 (95)	54 (120)	27 (60)
Flujo de purga de etileno (kg/h) ((lb/h))	680 (1.500)	680 (1.500)	422 (930)
Concentración de isobutano reciclado (% en peso)	2,1	2,4	1,29
Flujo de CO (kg/h) ((lb/h))	195 (430)	195 (430)	95 (209)

Los Ejemplos 3, 4 y 5, así como el Ejemplo Comparativo 2, se produjeron en el mismo sistema de reacción del procedimiento; por lo tanto, al hacer referencia al mismo equipo entre las ejecuciones, el procedimiento físico y sus unidades fueron análogos unos a otros. La Figura 2 es un diagrama de bloques del sistema de reacción del procedimiento usado para producir los Ejemplos 3, 4 y 5 mencionados anteriormente y el Ejemplo Comparativo 2.

El sistema de reacción del procedimiento en la Figura 2 es un sistema de producción de polietileno de baja densidad a alta presión, de reciclado dual, de bucle parcialmente cerrado. El sistema de reacción del procedimiento está comprendido de una línea 1 de alimentación de etileno fresco; un compresor amplificador/primario "BP", un hipercompresor "Hyper", un autoclave de dos zonas seguido de un reactor tubular de dos zonas. El reactor de autoclave/tubular consiste en una primera zona 1 de reacción; una primera línea 2 de iniciador de peróxido; una segunda zona 2 de reacción; una segunda línea 3 de iniciador de peróxido; una tercera zona 3 de reacción en tubo; una tercera línea 4 de iniciador de peróxido; una cuarta zona 4 de reacción en tubo; una cuarta línea 5 de iniciador de peróxido; están montadas camisas refrigeradoras (que usan agua a alta presión) alrededor de la corteza exterior de la porción del reactor tubular; un separador a alta presión "HPS"; una línea 6 de reciclado de alta presión; un separador a baja presión "LPS"; una línea 7 de reciclado de baja presión; una línea 8 de alimentación de CTA; y una línea 9 de alimentación de monóxido de carbono.

El reactor comprende además 4 zonas de reacción demarcadas por la ubicación de los puntos de inyección de peróxido. La alimentación de la primera zona de reacción está unida a la porción del autoclave, donde se introduce el 50% de la alimentación total del reactor. La primera zona de reacción empieza en el punto de inyección nº 1, y termina en el punto de inyección de peróxido nº 2. La segunda zona de reacción empieza en el punto de inyección de peróxido nº 2, donde se inyecta el otro 50% de la alimentación total. La segunda zona de reacción termina en el punto de inyección nº 3. La tercera zona de reacción empieza en el punto de inyección de peróxido nº 3, que está ubicado cerca del inicio del reactor tubular, y termina en el punto de inyección de peróxido nº 4. La cuarta zona de reacción empieza en el punto de inyección de peróxido nº 4 y termina justo antes de la válvula de control de la presión del reactor.

Para los Ejemplos 3, 4 y 5 y el Ejemplo Comparativo 2, se usó una mezcla que contenía peroxi-2-etilhexanoato de t-butilo (TBPO, peroxipivalato de terc-butilo (PIV) y un disolvente hidrocarbonado isoparafínico (intervalo de ebullición >179°C), como mezcla iniciadora para el primer y segundo puntos de inyección. Para el punto de inyección nº 3 y nº 4, se usó una mezcla que contenía peróxido de di-t-butilo (DTBP), y TPO y el disolvente hidrocarbonado isoparafínico. La Tabla 3 muestra los flujos del iniciador de peróxido y disolución disolvente usados para cada una de las

ejecuciones de ensayo.

Tabla 3: Flujos de iniciador de peróxido en litros por hora en cada punto de inyección para los Ejemplos 3, 4 y 5 y el Ejemplo Comparativo 2.

Peróxido orgánico (PO)		Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo Comparativo 2
Punto de inyección n° 1	Material	l/h	l/h	l/h	l/h
	PIV	4,1	6,8	6,7	3,8
	TPO	1,4	2,3	2,3	1,3
	DTBP	0,0	0,0	0,0	0,0
	Disolvente	15,5	26,0	25,5	14,4
	Total	21,0	35,2	34,5	19,5
Punto de inyección n° 2	PIV	4,9	7,2	6,8	4,9
	TPO	1,7	2,5	2,3	1,7
	DTBP	0,0	0,0	0,0	0,0
	Disolvente	18,9	27,5	25,9	18,8
	Total	25,5	37,2	35,0	25,4
Punto de inyección n° 3	PIV	0	0	0	0
	TPO	3,0	3,4	2,9	3,3
	DTBP	0,6	0,7	0,6	0,7
	Disolvente	17,8	20,0	17,1	19,5
	Total	21,4	24	20,5	23,4
Punto de inyección n° 4	PIV	0,00	0,00	0,00	0,00
	TPO	0,06	0,06	0,03	0,05
	DTBP	0,01	0,01	0,01	0,01
	Disolvente	0,34	0,37	0,20	0,32
	Total	0,41	0,45	0,24	0,38

- 5 Para los Ejemplos 3, 4 y 5 y el Ejemplo Comparativo 2, se usó una combinación de propileno y metiletilcetona como agente de transferencia de cadenas (CTA). La mezcla de CTA se inyectó en la corriente de etileno en el lado de succión del compresor amplificador/primario. La composición de la alimentación de CTA al procedimiento se ajustó entre el Ejemplo Comparativo 2 y los Ejemplos 3, 4 y 5 para las ejecuciones del procedimiento, para ajustar el índice de fusión del producto.
- 10 Para los Ejemplos 3, 4 y 5 y el Ejemplo Comparativo 2, se usó monóxido de carbono como comonomero. El monóxido de carbono se inyectó en la corriente de etileno en el lado de succión del compresor amplificador/primario.

Las condiciones de procedimiento del reactor usadas para fabricar los Ejemplos 3, 4 y 5 y el Ejemplo Comparativo 2 se dan en la Tabla 4.

Tabla 4: Condiciones de procedimiento para los Ejemplos 3, 4 y 5, y el Ejemplo Comparativo 2.

Variable del procedimiento	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo Comparativo 2
Presión, MPa ((bar))	242,3 (2.423)	199,0 (1.990)	199,0 (1.990)	242,8 (2.428)
Conversión de etileno (%)	25,7	25,7	25,7	25,7
Alimentación de etileno 1 (Mt/h)	17,07	17,08	17,06	17,14
Alimentación de etileno 2 (Mt/h)	17,05	17,06	17,05	17,12
Alimentación superior (°C)	47	44	44	46
Alimentación inferior (°C)	35	35	35	35
Temp. de la zona 1 (°C)	220	220	221	220
Temp. de la zona 2 (°C)	230	230	230	230
Temp. de reiniciación (°C)	229	230	230	230
Temp. de pico 1 de tubo (°C)	282	282	282	282
Temp. de reiniciación (°C)	216	215	226	205
Temp. de pico 2 de tubo (°C)	285	285	285	285
Flujo de CO (Kg/h)	160	160	160	0
Flujo de propileno (kg/h)	141	137	116	162
Flujo de MEC (kg/h)	0,26	0,89	0,25	0,14

- 5 Las propiedades de los Ejemplos y los Ejemplos Comparativos se enumeran en las Tablas 5-10. La Tabla 5 contiene el índice de fusión (I₂), la densidad, y los parámetros de GPC convencional de la TDGPC. El índice de fusión de los Ejemplos 1-5 está en un intervalo adecuado para su uso en revestimiento por extrusión. Las densidades de los Ejemplos 1-5 son altas, en parte, debido a la incorporación de monóxido de carbono (CO). Los ejemplos de la invención son útiles en aplicaciones tales como revestimiento por extrusión, especialmente el Ejemplo 3-5 con su distribución de pesos moleculares más amplia (Mw/Mn por cc-GPC). La Tabla 6 contiene las propiedades relacionadas con TDGPC derivadas de los detectores LS y de viscosidad, junto con el detector de concentración.

La Tabla 7 contiene los datos de viscosidad DMS, resumidos mediante lo siguiente: las viscosidades medidas a 0,1, 1, 10 y 100 rad/s; la relación de viscosidad o la relación de la viscosidad medida a 0,1 rad/s a la viscosidad medida a 100 rad/s, medidas cada una a 190°C; y el tan delta medido a 0,1 rad/s y 190°C.

- 15 La Tabla 8 contiene el contenido de CO (monóxido de carbono), y las ramas por 1.000C medido por RMN de ¹³C. Estos polímeros contienen amilo, o ramas C5, que no están contenidas en polietilenos sustancialmente lineales, tales como plastómeros de poliolefina AFFINITY, o LLDPE, tales como resinas de polietileno DOWLEX, ambos producidos por The Dow Chemical Company. Los Ejemplos de la invención 1-5 y el Ejemplo Comparativo 1-2 contenían más que, o igual a, 0,5 grupos amilo (ramas) por 1.000 átomos de carbono (los ejemplos de la invención contienen más que 1,0 grupos amilo (ramas) por 1.000 átomos de carbono). Los ejemplos de la invención también contienen CO en un nivel de 1 a 2% en moles de CO, o de 1 a 2% en peso de CO.

La Tabla 9 contiene los resultados de insaturación por RMN de ^1H . La Tabla 10 contiene los resultados de DSC, que incluyen el punto de fusión (T_m), el calor de fusión, el tanto por ciento de cristalinidad y el punto de cristalización. El punto de fusión para los ejemplos de la invención es relativamente bajo para sus altas densidades, como se muestra en la Figura 3.

5 Tabla 5: Índice de fusión (I_2), densidad, Resistencia del fundido (MS) y velocidad de resistencia del fundido a la rotura a 190°C y propiedades relacionadas con TDGPC (calibración convencional).

Muestra	I_2 (190°C)	Densidad (g/cm^3)	Resistencia del fundido (cN)	Velocidad a la rotura (mm/s)	Mn por cc-GPC (g/mol)	Mw por cc-GPC (g/mol)	Mz por cc-GPC (g/mol)	Mw/Mn por cc-GPC
Ej. 1	5,4	0,9342	2,5	384	15.570	79.540	238.280	5,11
Ej. 2	9,7	0,9354	1,3	342	14.509	72.341	221.481	4,99
EC 1	0,51	0,9294	16,1	129	18.656	112.287	337.486	6,02
Ej. 3	5,7	0,9260	8,6	363	14.468	134.234	508.683	9,28
Ej. 4	7,9	0,9251	7,6	394	13.091	141.568	566.131	10,81
Ej. 5	15,8	0,9236	3,5	346	11.599	117.814	487.064	10,16
EC 2	5,8	0,9198	5,7	384	13.749	105.335	402.006	7,66
EC 3	5,5	0,9214	7,7	370	14.323	135.455	544.281	9,46
EC 4	8,2	0,9182	5,9	332	14.603	145.124	558.810	9,94
EC 5	16,6	0,9179	2,2	317	13.570	129.120	517.526	9,51

Tabla 6: Propiedades relacionadas con TDGPC (derivadas de los detectores LS y de viscosidad junto con el detector de concentración).

Muestra	Mw-abs (g/mol)	Mz-abs (g/mol)	Mz-abs / Mw-abs	Mw(LS-abs) / Mw(cc-GPC)	IVw (dl/g)	gpcBR	IVcc (dl/g)	IVcc/IVw
Ej. 1	134.950	1.364.616	10,11	1,70	1,14	1,48	1,74	1,52
Ej. 2	120.248	1.057.269	8,79	1,66	0,94	1,16	1,38	1,47
EC 1	224.953	1.717.255	7,63	2,00	0,88	1,15	1,29	1,46
Ej. 3	297.184	1.934.313	6,51	2,21	0,99	2,43	1,91	1,27
Ej. 4	347.812	2.407.766	6,92	2,46	0,97	2,86	1,96	1,46
Ej. 5	267.131	1.996.863	7,48	2,27	0,88	2,54	1,72	1,48
EC 2	212.819	1.627.721	7,65	2,02	0,88	2,08	1,62	1,29
EC 3	336.852	2.450.682	7,28	2,49	0,92	2,97	1,91	1,56
EC 4	400.743	2.690.670	6,71	2,76	0,91	3,61	2,01	1,80
EC 5	357.494	2.598.656	7,27	2,77	0,84	3,60	1,84	1,96

ES 2 719 257 T3

Tabla 7: Viscosidades en Pa•s, relación de viscosidad y Tan Delta, todos a 190°C

Muestra	Visc. 0,1 rad/s	Visc. 1 rad/s	Visc. 10 rad/s	Visc. 100 rad/s	Relación Vis. V0,1 / V100	Tan Delta 0,1 rad/s
Ej. 1	3.727	2.328	1.070	367	10,2	3,6
Ej. 2	1.966	1.370	720	275	7,1	4,8
EC 1	23.433	9.602	2.920	716	32,7	1,9
Ej. 3	2.901	1.856	817	278	10,4	4,5
Ej. 4	2.167	1.414	644	229	9,5	4,8
Ej. 5	1.009	801	427	170	5,9	9,4
EC 2	2.676	1.833	849	296	9,0	6,0
EC 3	2.854	1.853	841	295	9,7	5,0
EC 4	1.803	1.287	634	237	7,6	6,7
EC 5	841	703	406	173	4,9	13,5

Tabla 8: Resultados de ramificación por RMN de ¹³C

Muestra	C1 (/1.000C)	ramas de 1,3 dietilo (/1.000C)	C2 en carbono cuat. (/1.000C)	C4 (/1.000C)	C5 (/1.000C)	C6+ (/1.000C)	% en moles o % en peso de CO***
Ej. 1	ND	2,66	0,92	5,19	1,65	3,30	1,57
Ej. 2	ND	2,57	0,80	5,26	1,82	3,50	1,55
EC 1	ND	2,88	0,97	5,63	1,88	3,10	0,75
Ej. 3	3,81	3,48	1,16	5,57	1,43	3,3	1,25
Ej. 4	2,96	4,07	1,66	6,27	1,54	3,4	1,25
Ej. 5	3,83	3,96	1,51	6,17	1,4	3,4	1,19
EC 2	4,94	3,43	1,33	5,46	1,68	3,2	ND
EC 3	ND	4,01	1,69	6,67	1,86	3	ND
EC 4	ND	4,65	1,9	7,52	2,14	3,2	ND
EC 5	ND	4,95	2,04	7,43	2,2	3,4	ND
EC 6	ND	ND	ND	ND	ND	19,5*	ND

EC 7	ND	ND	ND	ND	ND	11,4*	ND
------	----	----	----	----	----	-------	----

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

**ND = no detectado.

***En base al peso del polímero

Tabla 9: Resultados de insaturación por >RMN de ¹H

Muestra	vinilo / 1.000C	cis y trans / 1.000C	trisub / 1.000C	vinilideno / 1.000C	insaturación total / 1.000C
Ej. 1	0,036	0,023	0,035	0,091	0,19
Ej. 2	0,039	0,034	0,034	0,083	0,19
EC 1	0,052	0,045	0,051	0,130	0,28
Ej. 3	0,243	0,056	0,066	0,146	0,51
Ej. 4	0,187	0,054	0,078	0,185	0,50
Ej. 5	0,238	0,058	0,079	0,185	0,56
EC 2	0,283	0,050	0,045	0,126	0,50
EC 3	0,030	0,027	0,057	0,178	0,29
EC 4	0,039	0,035	0,083	0,217	0,37
EC 5	0,046	0,041	0,097	0,235	0,42
EC 6	0,040	0,064	0,123	0,043	0,27
EC 7	0,283	0,049	0,042	0,055	0,43

Tabla 10: Resultados de DSC.

Muestra	Tm (°C)	Calor de fusión (J/g)	% de cristalinidad	Tc (°C)
Ej. 1	110,6	151,2	51,8	99,1
Ej. 2	110,6	150,7	51,6	98,4
EC 1	111,4	146,0	50,0	99,1
Ej. 3	105,4	136,5	46,7	93,2
Ej. 4	104,9	133,6	45,8	93,2
Ej. 5	103,7	132,9	45,5	91,4
EC 2	106,9	138,6	47,5	93,6

EC 3	109,3	142,3	48,7	98,0
EC 4	107,0	133,1	45,6	95,3
EC 5	106,0	135,7	46,5	94,0

Revestimiento por extrusión - ensayo de adhesión con desgarro de fibras

Los Ejemplos 1 y 2 y el Ejemplo Comparativo 8 se revistieron por extrusión usando una Línea de Revestimiento por Extrusión Black-Clawson. El Ejemplo Comparativo 8 es un LDPE 722 con un "índice de fusión de 8,0 g/10 min", y una "densidad de 0,918 g/cm³", y está disponible en The Dow Chemical Company. La línea usada fue un husillo de vuelo único de "relación de compresión 4:1, de "8,9 cm (3 ½ pulgadas), L/D 30:1", con una sección de mezcla Mattock. El revestidor por extrusión se ejecutó a temperaturas de fusión que variaron de 299°C (570°F) a 316°C (600°F), como se muestra en la Tabla 11, y una velocidad de extrusión de 90 RPM, dando como resultado 113 kg/h (250 lb/h) de producción. Las velocidades de línea se ejecutaron a 134 m/min (440 ft/min), dando como resultado un "revestimiento de 25,4 µm (1 mil)" sobre un "papel Kraft de 23 kg (50 lb)/resma".

Se cortaron especímenes de ensayo en las dimensiones de "61 cm (24 pulgadas) por 91 cm (36 pulgadas)". Para cada espécimen de ensayo, se hicieron dos "cortes en X, aproximadamente 5,1 cm (2 pulgadas) en cada línea de la X", en la dirección transversal de la muestra. Cada "corte en X" se hizo aproximadamente 15 cm (6 pulgadas) desde un borde del revestimiento de polímero en cada espécimen de ensayo. El "corte en X" penetró sólo el revestimiento de polímero. El polímero en una porción del "corte en X" fue separado del papel usando un cuchillo multiusos. El polímero liberado fue agarrado con la mano por un operador, y el espécimen de ensayo fue sostenido con la otra mano del operador. Se tiró lentamente del polímero del papel en una distancia de aproximadamente 2,5 a 5,1 cm (1 a 2 pulgadas). El tiro lento lleva aproximadamente 5 a 10 segundos. Se registró un valor de "Pase" cuando la adhesión entre la capa del polímero y la superficie del papel fue más fuerte que la adhesión de la matriz interfibras del propio papel (o mayor que, o igual a, 5% de la superficie del papel se desgarró con el polímero). Se registró un valor de "Fallo" cuando la capa del polímero se retiró de la superficie del papel con pocas o ninguna fibras de papel (o menos que 5% de la superficie del papel se desgarró con el polímero). El porcentaje de la superficie del papel que se desgarró con el polímero se determinó por inspección visual del área total del revestimiento del polímero que fue retirado del sustrato de papel. Para cada polímero, se examinó un espécimen de ensayo, y se hicieron dos "cortes en X" en cada espécimen de ensayo.

Tabla 11: Resultados de la adhesión con desgarro de fibras (dos "cortes en X" por muestra)

(Temperatura de fusión (°F))	Temperatura de fusión (°C)	Ej. 1	Ej. 2	EC 8
(570)	299	Fallo; Fallo	Pase; Pase	Fallo; Fallo
(580)	304	Pase; Pase	Pase; Pase	Fallo; Fallo
(590)	310	Pase; Pase	Pase; Pase	Fallo; Fallo
(600)	316	Pase; Pase	Pase; Pase	Fallo; Fallo

La Tabla 11 muestra los resultados del ensayo de adhesión con desgarro de fibras de papel Kraft. Se demostró que el Ejemplo 1 "Pasa" a temperaturas de 304 a 316°C. El Ejemplo 2 "pasó" a temperaturas de 299 a 316°C. Se demostró que el Ejemplo Comparativo 8 "Falla" a temperaturas de 299 a 316°C. Por tanto, se prefiere la adhesión de ambos Ejemplos 1 y 2, en comparación con la del Ejemplo Comparativo 8. Los ejemplos de la invención también pueden revestirse por extrusión a velocidades altas y temperaturas altas.

Para los Ejemplos 3-5, la cantidad de "neck-in" (la diferencia en el ajuste de anchura de la boquilla menos la anchura de revestimiento real de la lámina fundida) es más baja, o más preferida, en comparación con los Ejemplos 1 y 2. Esto dará menos gasto en los bordes del sustrato debido a un recorte de los bordes más fino, menos derrochador.

Revestimiento por extrusión - Adhesión a MYLAR

El Ejemplo 1 y el Ejemplo Comparativo 8 se revistieron por extrusión usando una Línea de Revestimiento por Extrusión Black-Clawson. El revestidor por extrusión se ejecutó a una temperatura de fusión de 316°C (600°F), como se muestra en la Tabla 12, y una velocidad de extrusión de 90 RPM, dando como resultado 113 kg/h (250 lb/h) de producción. Las velocidades de línea se ejecutaron a 134 m/min (440 ft/min), dando como resultado un

"revestimiento de 25,4 μm (1 mil)" sobre un "papel Kraft de 23 kg (50 lb)/resma". Se dejaron caer láminas deslizantes (película de poliéster MYLAR de calibre 50), de aproximadamente 0,6 metros (2 pies) de largo y 30,5 cm (12 pulgadas) de ancho, sobre la lámina en movimiento del papel. Se retiró el papel después de aplicarse el revestimiento a la película de MYLAR.

- 5 Se cortaron especímenes de ensayo (2,5 cm (1 pulgada) por 15 cm (6 pulgadas)) del MYLAR revestido, y la película del polímero se separó parcialmente del MYLAR usando un cuchillo multiusos, dejando que las muestras fueran sujetadas en las mordazas del medidor de tracción (véase la Figura 4). Se usó un medidor de tracción MTS, Modelo Número Sintech 5/G, para ensayar la adhesión.

- 10 Se tiró de cada muestra de ensayo a una velocidad de tiro de 25,4 mm/min, y se midió la fuerza pico (fuerza de pelado), en gramos. Se tiró de tres especímenes para cada muestra, y se registró la fuerza de pelado promediada, como se muestra en la Tabla 12. Como se ve en la Tabla 12, el ejemplo de la invención tuvo mejor adhesión que el ejemplo comparativo. El ejemplo de la invención también puede revestirse por extrusión a velocidades altas y temperaturas altas.

Tabla 12 - Resultados de adhesión a 316°C (600°F)

	Fuerza de pelado media (gramos)
Ejemplo Comparativo 8	22
Ejemplo de la invención 1	96

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende un polímero a base de etileno, formado a partir de una polimerización por radicales libres a alta presión, y en donde el polímero a base de etileno tiene las siguientes propiedades:
 - a) un contenido de CO de "mayor que 0" a menos que 10 por ciento en peso de CO (monóxido de carbono), en base al peso del polímero;
 - b) un índice de fusión (I2) de 3 a 30 g/10 min; yen donde el polímero a base de etileno comprende, en forma polimerizada, etileno y CO como únicos tipos de monómeros.
2. La composición de la reivindicación 1, en donde la composición comprende además un segundo polímero a base de etileno.
3. La composición de la reivindicación 2, en donde el segundo polímero a base de etileno se selecciona de un LDPE, un copolímero de etileno/alfa-olefina, o una combinación de los mismos.
4. Un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de la composición de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
5. El artículo de la reivindicación 4, en donde el artículo es un sustrato revestido.
6. El artículo de la reivindicación 3 o la reivindicación 4, en donde el artículo se produce por revestimiento por extrusión o laminación por extrusión.

FIG. 1

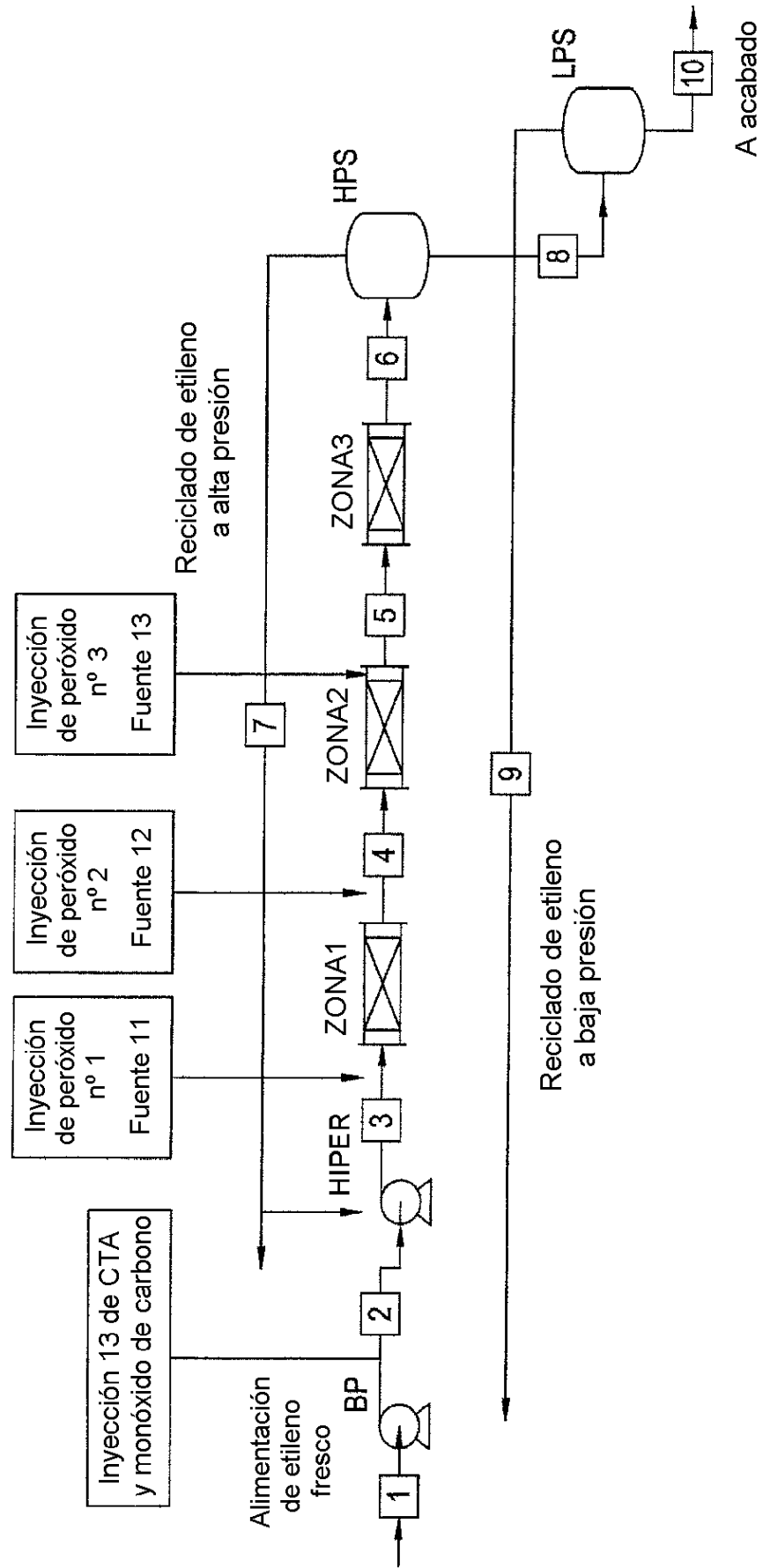


FIG. 2

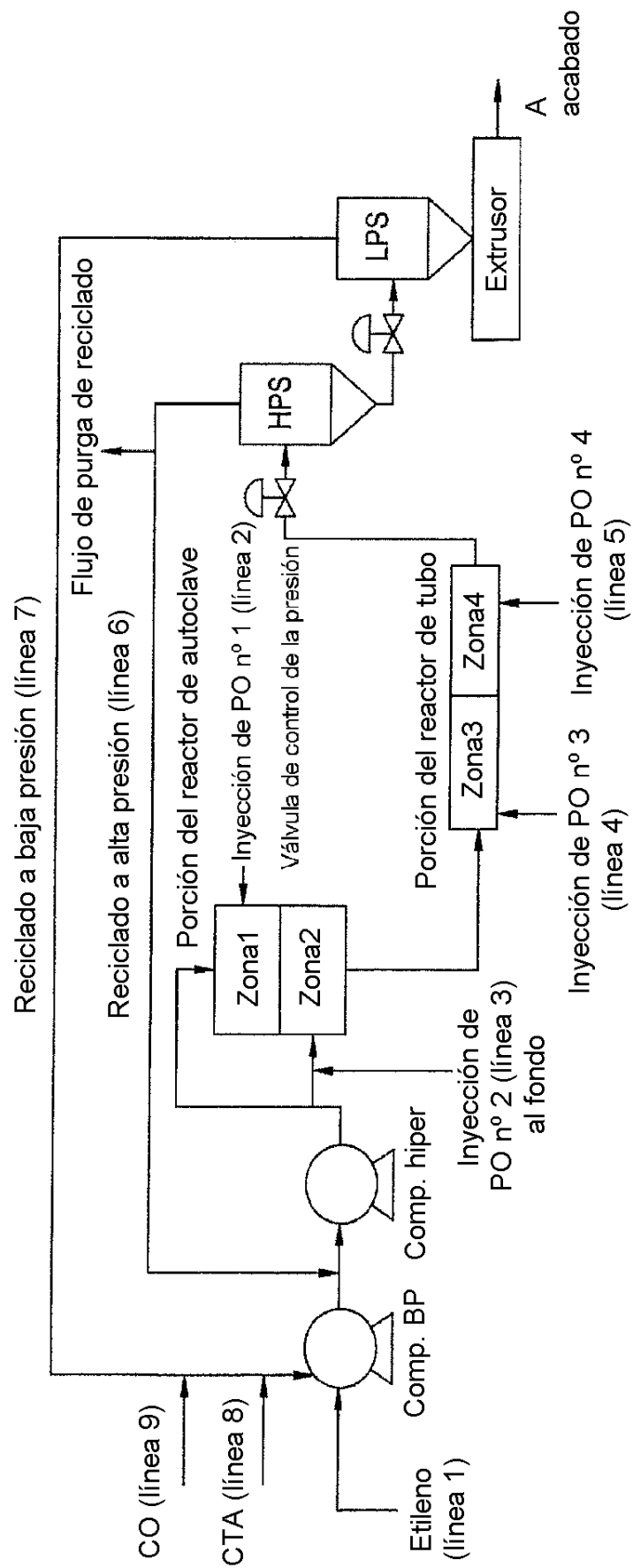


FIG. 3

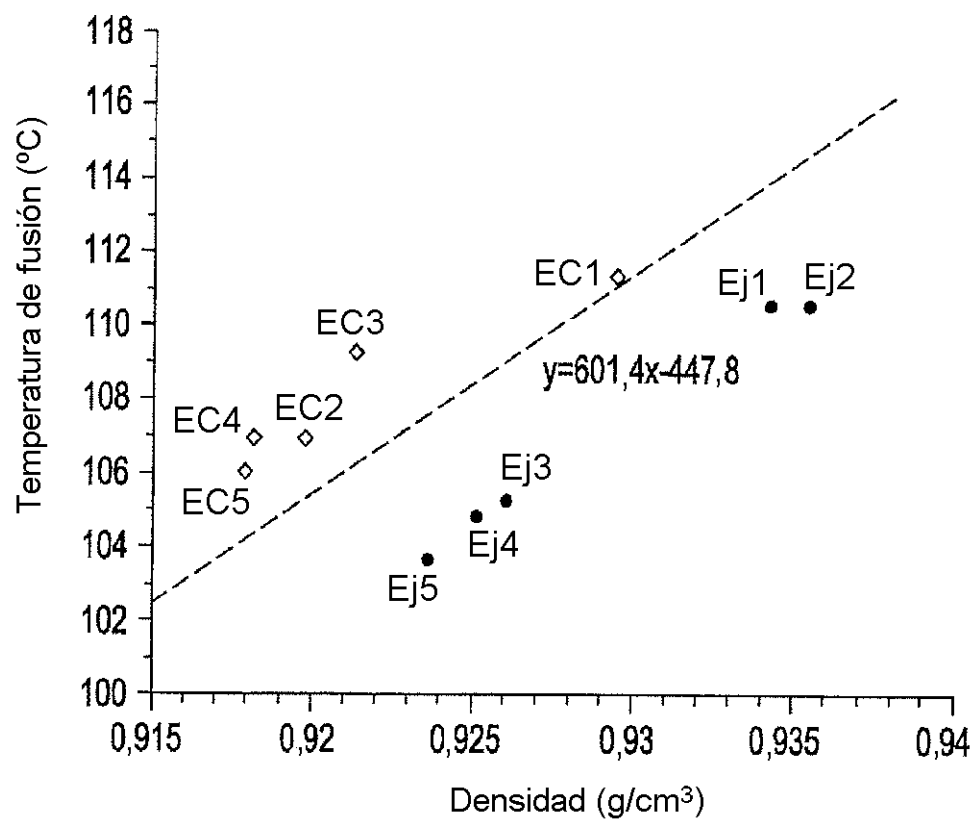


FIG. 4

