

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 765 649**

51 Int. Cl.:

C08F 210/16 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

C08L 23/04 (2006.01)

C08L 23/02 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

C08L 23/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.08.2010 PCT/US2010/044389**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.02.2011 WO11019563**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.08.2010 E 10740819 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.11.2019 EP 2464672**

54 Título: **LDPE para uso como un componente de mezcla en aplicaciones de películas retráctiles**

30 Prioridad:

10.08.2009 US 232528 P

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

10.06.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KARJALA, TERESA, P.;
TICE, COLLEEN, M.;
KARDOS, LORI, L.;
ORTEGA, JOSE;
YAU, WALLACE, W. y
WANG, JIAN**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 765 649 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

LDPE para uso como un componente de mezcla en aplicaciones de películas retráctiles

Antecedentes de la invención

5 Existen muchos tipos de polietileno que se producen y venden en la actualidad. Diversos proveedores producen un tipo en particular y se vende en grandes cantidades. Este polietileno se denomina polietileno de baja densidad por radicales libres de alta presión (comúnmente denominado LDPE) y se produce generalmente mediante un reactor tubular o un reactor autoclave o, a veces, una combinación. Ocasionalmente, los usuarios de polímeros mezclan LDPE con otros polímeros tal como el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) para tratar de modificar propiedades tales como la fluidez o la procesabilidad. Ahora los inventores han descubierto nuevos polímeros LDPE que, especialmente cuando se mezclan con LLDPE, pueden tener una retráctilidad mejorada en combinación con rigidez, resistencia a la tracción, resistencia en masa fundida y propiedades ópticas favorables, al tiempo que mantienen otros atributos de rendimiento.

15 El documento de patente WO 2007/061593 se refiere a copolímeros de etileno, que incluyen polietilenos lineales de baja densidad, y películas producidas a partir de los copolímeros. El documento de patente WO 2010/042390 se refiere a composiciones y procesos para conformar polímeros a base de etileno de baja densidad tales como resinas de polietileno de baja densidad y alta presión (LDPE). El documento de patente WO 2010/144784 se refiere a LDPE que permite un alto rendimiento y unas buenas propiedades ópticas cuando se combina con otros polímeros. El documento de patente WO 2006/049783 se refiere a homopolímeros y copolímeros de etileno, y más particularmente a resinas de tipo LDPE.

20 Compendio de la invención

En el primer aspecto de la presente invención, se proporciona el polímero a base de etileno de acuerdo con la reivindicación 1. En el segundo aspecto de la invención, se proporciona la composición de acuerdo con la reivindicación 5. En el tercer aspecto de la invención, se proporciona la capa de película de acuerdo con la reivindicación 9 o la capa de película de acuerdo con la reivindicación 13.

25 En una realización, la invención es un polímero a base de etileno, preferiblemente un homopolímero o un copolímero, caracterizado por tener una densidad de 0,923 a 0,94 gramos por centímetro cúbico, una distribución de peso molecular (M_w/M_n) de 4 a 6, un índice de fluidez en masa fundida (I_2) de 0,05 a menos de 0,5 gramos/10 minutos, un valor de gpcBR mayor que 0,05 según lo determinado por un índice de ramificación gpcBR y un valor Y de caracterización GPC-LS de 0,4 a 10, preferiblemente mayor que 0,5. Preferiblemente, el polímero a base de etileno tiene una resistencia en masa fundida a 190 °C en cN mayor que 9 cN. Se puede conformar al menos una capa de película que comprende el polímero a base de etileno, especialmente en donde la capa de película tiene una tensión de retracción en la dirección de la máquina (MD) mayor que 0,084 MPa (12 psi).

35 Preferiblemente, el polímero a base de etileno tiene una relación logarítmica del M_w ccGPC en g/mol y de la viscosidad a cizallamiento cero (η_0) (Pa*s) (η_0 (Pa*s a 190 °C)) $> 12,333 \cdot \log(M_w \text{ ccGPC en g/mol}) - 56,367$, especialmente en donde el un índice de fluidez en masa fundida del polímero a base de etileno es menor que 0,5 gramos/10 minutos, preferiblemente el $\log(M_w \text{ ccGPC en g/mol})$ es mayor que 4,88.

40 El polímero a base de etileno se puede usar en una composición que comprende el polímero a base de etileno y al menos otro polímero natural o sintético, especialmente en donde el polímero sintético se selecciona del grupo que consiste en polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), y un polietileno de baja densidad (LDPE), preferiblemente en donde el polímero sintético comprende LLDPE, más preferiblemente en donde el LLDPE comprende menos del 50 por ciento en peso de la composición.

Se puede conformar al menos una capa de película que comprenda las composiciones producidas usando los polímeros a base de etileno.

Breve descripción de los dibujos

45 La Figura 1 es un diagrama de un proceso que describe los elementos de un sistema reactor de tubo descrito 100;

La Figura 2 es el perfil de cromatografía de permeación en gel con dispersión de luz (LS-GPC) con un segmento de área positiva de tipo A1;

La Figura 3 es el perfil de cromatografía de permeación en gel con dispersión de luz (LS-GPC) con un segmento de área negativa de tipo A2;

50 La Figura 4 es el perfil de cromatografía de permeación en gel con dispersión de luz (LS-GPC) con segmentos de área de tipo A1 y A2;

La Figura 5 es un esquema del proceso utilizado para realizar los ejemplos de esta invención;

La Figura 6 es un esquema de las temperaturas y zonas de reacción en el proceso utilizado para realizar el Ejemplo 1;

La Figura 7 es el valor de caracterización GPC-LS (Y) frente a la distribución de peso molecular mediante calibración convencional de la TDGPC para los ejemplos de esta invención y ejemplos comparativos;

5 La Figura 8 es el logaritmo de la viscosidad a cizallamiento cero frente al peso molecular medio en peso mediante calibración convencional de la TDGPC para los ejemplos de esta invención y ejemplos comparativos;

La Figura 9 es la turbidez total de películas sopladas de la mezcla 1 a la mezcla 4;

La Figura 10 es el brillo a 45 grados y la transparencia de las películas sopladas de la mezcla 1 a la mezcla 4;

La Figura 11 es el desgarramiento en la dirección de la máquina (MD) y en la dirección transversal (CD) de la mezcla 1 a la mezcla 4.

10 Descripción detallada de la invención

Seria útil una resina de LDPE (polietileno de baja densidad) que permitiera a los convertidores de película mejorar la retracción de las películas procedentes de sus líneas de película soplada cuando se mezcla en una proporción del 5 al 90 % (en peso) con una resina de LLDPE (polietileno lineal de baja densidad) con retención general de propiedades mecánicas.

15 Mediante el uso de la tecnología tubular de LDPE de alta presión, se desarrolla una resina con una distribución de peso molecular (MWD) relativamente estrecha. Esta resina cuando se sopla para formar una película, muestra buenas propiedades óptica, buena tensión de retracción, alta rigidez, alto módulo de tracción, y alta resistencia a la tracción. Cuando esta resina se mezcla al 80 % (en peso) con un LLDPE en una línea de película soplada, se observan mejoras en la turbidez, el brillo, la transparencia, y el desgarramiento en MD y CD, en comparación con un LDPE comparativo.

20 El un índice de fluidez en masa fundida del polímero a base de etileno LDPE es de 0,05 a menos de 0,5 g/10 minutos. La densidad del polímero LDPE con base etilénica es de 0,923 a 0.94 g/cm³, preferiblemente de 0,923 a 0,935 g/cm³. El polímero a base de etileno LDPE puede tener una resistencia en masa fundida de 9 a 40 cN. Los polímeros a base de etileno LDPE tienen una MWD (Mw/Mn) de 4 a 6, un valor Y de 0,4 a 10, y pueden tener una tensión de retracción en MD de 10 a 40 cN.

25 El polímero a base de etileno de baja densidad puede ser un homopolímero de etileno. El polímero a base de etileno de baja densidad puede ser un interpolímero a base de etileno compuesto por etileno y al menos un comonomero. Los comonomeros útiles para su incorporación en un interpolímero a base de etileno, especialmente en un interpolímero de etileno/ α -olefina incluyen, pero no se limitan a, propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, y mezclas de los mismos. El etileno se copolimeriza a menudo con al menos una α -olefina C3-C20, tal como propeno, 30 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

Se describe un polímero a base de etileno de baja densidad que presenta una relación entre el valor de respuesta de dispersión de luz (LS) normalizado por concentración y la distribución de peso molecular según lo determinado por calibración convencional, que es diferente a la de otros polímeros a base de etileno de baja densidad. La diferencia se recoge en una relación denominada valor Y. El $Y = LSCDF3$ se determina mediante el método de caracterización GPC-LS, descrito más adelante en la sección Métodos de ensayo. ("CDF" es la fracción acumulativa del detector). El polímero a base de etileno de baja densidad tiene un valor Y de 0,4 a 10.

Los métodos son bien conocidos en la técnica para su uso en un reactor tubular para formar polímeros a base de etileno de baja densidad. El proceso es una reacción de polimerización en un tubo donde un fluido de proceso parcialmente compuesto por etileno es polimerizado por radicales libres creando una reacción altamente exotérmica. 40 La reacción se produce bajo alta presión de funcionamiento (100 MPa a 400 MPa (1.000 bares a 4.000 bares)) en un flujo turbulento de fluido de proceso (por lo tanto, los polímeros a base de etileno de baja densidad también se denominan polímeros de "alta presión") hasta temperaturas máximas en el reactor de 160 °C a 360 °C, mientras que la temperatura inicial de iniciación para la reacción está entre 120 °C y 200 °C. En ciertos puntos a lo largo del tubo, una parte del calor producido durante la polimerización por radicales libres se puede eliminar a través de la pared del tubo. Los valores típicos de conversión por etapa única para un reactor tubular varían del 20 al 40 por ciento. Los sistemas de reactor tubular también incluyen al menos un bucle de reciclado de monómero para mejorar la eficacia de la conversión.

Para los fines de describir el proceso, en la Figura 1 se muestra un sistema de reacción tubular de polimerización no limitante. El sistema de reactor de tubo 100 tiene un tubo 2 con una longitud típicamente de 250 a 2.000 metros. La longitud y el diámetro del tubo afectan al tiempo de residencia y la velocidad del fluido del proceso, así como la capacidad de adición/eliminación de calor del tubo 2. Las longitudes adecuadas, pero no limitantes, del reactor pueden ser de 100 a 3.000 metros, y algunas de 500 a 2.000 metros. El tubo 2 también tiene un diámetro interno de trabajo de 30 a 100 mm en función del rendimiento deseado del sistema, el intervalo de presión de funcionamiento, y el grado de flujo turbulento para el mezclado y la reacción. El diámetro interno de trabajo se puede ensanchar y estrechar 55 en puntos a lo largo del tubo 2 para acomodar diferentes partes del proceso, tales como el mezclado turbulento,

la inyección de iniciadores de reacción y alimentaciones, y el estrangulamiento del fluido de proceso (es decir, acelerar la velocidad del fluido de proceso a expensas de la pérdida de presión).

En referencia de nuevo a la Figura 1 y al sistema de reactor de tubo 100, un compresor primario 4, que puede ser un compresor multietapa o dos o más compresores que funcionan en paralelo, está conectado en su lado de admisión a una fuente de alimentación de monómero/comonómero de nueva aportación denominada conducto de alimentación de nueva aportación 6 y a un conducto de reciclado del sistema de baja presión 8. El conducto de reciclado del sistema de baja presión 8 es uno de los dos bucles de reciclado que alimentan de nuevo el fluido de proceso volatilizado desde la sección de refino del sistema de reactor de tubo 100 al frente del proceso. En los procesos descritos, el conducto de reciclado del sistema de baja presión 8 contiene principalmente etileno, pero también puede contener comonómero no utilizado y otros aditivos de proceso, tales como agentes residuales de transferencia de cadena. El compresor primario 4 eleva la presión del fluido de proceso hasta una presión de 2 MPa a 27,5 MPa (20 bares a 275 bares).

Volviendo a la Figura 1, un segundo compresor, en algunos casos denominado hipercompresor 5, que puede ser un compresor multietapa, está conectado en su admisión a la descarga del compresor primario 4, así como a la segunda de las dos corrientes de reciclado denominada conducto de reciclado del sistema de alta presión 26. El hipercompresor 5 eleva la presión del fluido de proceso hasta una presión de funcionamiento de 100 MPa a 400 MPa (1.000 bares a 4.000 bares).

El hipercompresor 5 de la descripción puede ser un compresor de émbolo alternativo debido a la alta relación de compresión entre la salida del compresor primario y el reactor, así como a la alta presión de funcionamiento del reactor del fluido del proceso. Los hipercompresores pueden ser un compresor de una única etapa para presiones de funcionamiento del reactor más bajas o compresores multietapa con enfriamiento entre etapas, entre algunas o todas las etapas para presiones de funcionamiento del reactor más altas.

El fluido de proceso que se descarga por el hipercompresor 5 no fluye de manera suave y continua, sino que más bien "pulsa" con cada carrera del compresor. Esto tiene lugar porque el émbolo dentro de cada etapa toma y descarga el fluido de proceso compresible de manera escalonada. Los pulsos de flujo de descarga resultantes pueden dar como resultado variaciones de presión del $\pm 10\%$ o más en la presión de funcionamiento. Un flujo de descarga cíclico que crea sobrecargas de presión en el sistema puede tener efectos negativos a largo plazo sobre la integridad mecánica de las unidades de proceso, tales como el hipercompresor, la(s) línea(s) de descarga, y el reactor. A su vez, la reducción en la integridad mecánica de estos subsistemas puede afectar a la estabilidad y fiabilidad operacional general en términos de operaciones en línea, mientras que la estabilidad del proceso puede verse influenciada por las pulsaciones de flujo y de la presión. Además, debido a la geometría de la línea de descarga, es posible que las carreras de descarga individuales de émbolos de descarga separados del mismo compresor (tales como los de un compresor multietapa con varios puntos de descarga) se puedan solapar (es decir, estar parcial o totalmente "en fase" entre sí) dando como resultado una amplificación en la fuerza de las pulsaciones de descarga después de combinarse en una corriente común de fluido de proceso. Es una buena práctica operativa, por lo tanto, utilizar dispositivos mecánicos estáticos y activos, tales como orificios y amortiguadores de pulsaciones en la(s) línea(s) de descarga del compresor para minimizar no sólo las sobrecargas de presión, sino también para minimizar el efecto de la amplificación de los pulsos de presión en las líneas de descarga comunes en el proceso y en el equipo del sistema de reactor.

Después de la presurización llevada a cabo por el hipercompresor 5, se alimenta el fluido de proceso al tubo 2 a través del conducto 12 como una corriente de alimentación de proceso aguas arriba. En algunos procesos descritos, el fluido de proceso se divide y alimenta al tubo 2 en diferentes sitios de alimentación. En estos procesos, parte del fluido de proceso se alimenta al tubo 2 a través del conducto 12 como una corriente de alimentación de proceso aguas arriba a la primera zona de reacción, y las otras partes (dependiendo del número de fracciones realizadas en el fluido de proceso) se alimentarán al tubo 2 como corrientes de alimentación del proceso aguas abajo a las otras zonas de reacción a través de varios conductos 14. Las otras zonas de reacción están situadas longitudinalmente a lo largo del tubo 2 aguas abajo de la primera zona de reacción. Como se indicó anteriormente, puede haber más de una zona de reacción.

En los procesos en los que hay más de una zona de reacción, uno o más conductos de iniciador de radicales libres o de catalizador 7 transportan el iniciador o el catalizador al tubo 2 cerca o al comienzo de cada zona de reacción. La inyección de iniciadores o de catalizadores, dependiendo del aducto polimérico a base de etileno deseado, en las condiciones de funcionamiento del proceso, inicia la reacción de los materiales de monómeros/comonómeros. En los procesos descritos, el producto principal de dicha reacción es un polímero a base de etileno y calor. Se puede añadir el iniciador o el catalizador a cada zona de reacción para mejorar la conversión del monómero (y del comonómero, si se incluye) en el fluido de proceso como se analizó anteriormente. En un proceso descrito, se pueden añadir diferentes iniciadores o catalizadores al fluido de proceso en diferentes zonas de reacción, para asegurar que se alcanza la temperatura máxima cerca del punto de inspección, y para alcanzar las diferentes temperaturas máximas objetivo.

Los ejemplos de iniciadores de radicales libres usados en los procesos incluyen iniciadores a base de oxígeno tales como peróxidos orgánicos (PO). Los iniciadores preferidos son peróxido pivalato de t-butilo, peróxido de di-t-butilo, peróxido acetato de t-butilo y peroxi-2-etilhexanoato de 1-butilo, y mezclas de los mismos. Estos iniciadores de peróxido orgánicos se usan en cantidades convencionales de entre 0,0001 y 0,01 por ciento en peso, basado en el peso de la alimentación de alta presión.

Los catalizadores adecuados para su uso para polimerizar otros polímeros que se pueden mezclar con el nuevo LDPE descrito en la presente memoria incluyen cualquier compuesto o combinación de compuestos que esté adaptado para preparar los polímeros de la composición o del tipo deseado. Se pueden emplear tanto catalizadores heterogéneos como homogéneos, y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, se pueden usar catalizadores heterogéneos, que incluyen las bien conocidas composiciones de Ziegler-Natta, especialmente haluros metálicos del Grupo 4 soportados sobre haluros metálicos del Grupo 2 o haluros mixtos y alcóxidos, y los bien conocidos catalizadores a base de cromo o vanadio. En algunas realizaciones, los catalizadores para usar pueden ser catalizadores homogéneos que comprenden un compuesto organometálico relativamente puro o complejo metálico, especialmente compuestos o complejos a base de metales seleccionados de los Grupos 3 a 10 o de la serie de los lantánidos. Si se utiliza más de un catalizador en un sistema, se prefiere que cualquier catalizador empleado no afecte perjudicialmente de manera significativa al rendimiento de otro catalizador en las condiciones de polimerización. Deseablemente, la actividad de ningún catalizador se reduce en más del 25 por ciento, más preferiblemente en más del 10 por ciento en las condiciones de la polimerización. Se pueden encontrar ejemplos de sistemas catalíticos preferidos en las patentes de EE.UU. n^{os} 5.272.236 (Lai, et al.); 5.278.272 (Lai, et al.); 6.054.544 (Finlayson, et al.); 6.335.410 (Finlayson, et al.); 6.723.810 (Finlayson, et al.); las solicitudes internacionales PCT publicadas n^{os} WO 2003/091262 (Boussie, et al.); 2007/136497 (Konze, et al.); 2007/136506 (Konze, et al.); 2007/136495 (Konze, et al.); y 2007/136496 (Aboeella, et al.). Se pueden encontrar otros catalizadores adecuados en la solicitud de patente de EE.UU. publicada n^o 2007/0167578 (Arriola, et al.).

La reacción de polimerización por radicales libres que da como resultado el aducto de polímero a base de etileno descrito, se produce en cada zona de reacción donde está presente el iniciador o el catalizador. La reacción es una reacción exotérmica que genera una gran cantidad de calor. Sin refrigeración, el aumento de la temperatura adiabática en el fluido de proceso y el aducto de polímero a base de etileno (que absorbe y retiene el calor) provocaría reacciones desfavorables. Dichas reacciones pueden incluir la descomposición del etileno (donde el etileno y el polietileno se descomponen en una reacción acompañada de rápidos aumentos de temperatura para formar productos base).

En algunos procesos, la temperatura del fluido de proceso se reduce eliminando calor a través de la pared del tubo 2 dando lugar a un flujo de calor con un medio de eliminación de calor. Un medio de eliminación de calor es un fluido utilizado para absorber calor y eliminarlo del sistema de reacción de tubo 100, tal como etilenglicol, agua o aire. Cuando el medio de eliminación de calor es un líquido, se puede usar un intercambiador de calor 30, que puede ser tan simple como una "camisa" de refrigeración 1-1 o un complejo sistema de refrigeración multietapa, para llevar a cabo la transferencia de calor y enfriar el fluido de proceso y el aducto polimérico a base de etileno. Los ejemplos no limitativos de intercambiadores de calor y técnicas para eliminar calor se describen en Perry, Robert H., ed., *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, capítulo 10, McGraw-Hill Book Co. (6^a ed., 1984) y McCabe, Warren L., et al., *Unit Operations of Chemical Engineering*, McGraw-Hill, Inc. (5^a ed., 1993). Cuando el medio de eliminación de calor es un gas, se pueden usar ventiladores para extraer el calor del tubo 2 del reactor. El medio de eliminación de calor tendrá un caudal másico, una temperatura de entrada, y una temperatura de salida. Cuando el medio de eliminación de calor se utiliza para eliminar el calor del sistema de reacción de tubo 100, la temperatura de entrada del medio de eliminación de calor en el intercambiador de calor 30 es menor que la temperatura de salida. La diferencia entre las temperaturas de entrada y de salida para un caudal másico específico, refleja el calor eliminado del proceso dada la capacidad calorífica del medio de eliminación de calor y la capacidad del tubo 2 para transferir calor al medio de eliminación de calor.

En algunos procesos, se añaden agentes de transferencia de cadena (CTA) para que se mezclen de la manera más homogénea posible con el fluido de proceso antes de su introducción en el tubo 2. Dependiendo de la disposición física del sistema de reactor de tubo 100 y las características químicas del fluido de proceso y de los CTA, dicho mezclado se puede lograr inyectando los CTA a la entrada del compresor de refuerzo 21 para el conducto de reciclado del sistema de baja presión 8, en la entrada del compresor primario 4, en la entrada del hipercompresor 5, a la salida del hipercompresor 5, a la entrada del tubo 2 o junto con la primera inyección de peróxido. Para el proceso que se muestra en la Figura 1, los CTA se inyectan en el sistema de reacción 100 a través de la fuente de CTA 23 a la entrada del compresor primario 4.

Aunque en la Figura 1 no se muestra con gran detalle el sistema de reactor de tubo 100, es posible la alimentación selectiva de los CTA al reactor de tubo 2. En algunos procesos, el fluido de proceso se divide en una corriente de alimentación de proceso aguas arriba y al menos una corriente de alimentación de proceso aguas abajo después de la presurización llevada a cabo por el hipercompresor 5. En estos casos, los CTA se pueden alimentar selectivamente al tubo 2 al inyectarlos en los conductos 12 o 14 en lugar de usar la fuente de CTA 23 como se muestra en la Figura 1. En casos específicos, los CTA se pueden inyectar desde la fuente de CTA 23 únicamente en la corriente de alimentación de proceso aguas arriba a través del conducto 12. En los procesos donde el hipercompresor 5 contiene múltiples etapas o trenes, el fluido de proceso se puede dividir en una alimentación de proceso aguas arriba y al menos una corriente de alimentación de proceso aguas abajo a la entrada del hipercompresor 5. En estos casos, los CTA se pueden alimentar selectivamente desde la fuente de CTA 23, o bien a la alimentación de proceso aguas arriba o la al menos una alimentación de proceso aguas abajo antes de la presurización mediante el hipercompresor 5, o bien, como se indicó anteriormente, a los conductos 12 o 14 después de la presurización. Esta flexibilidad en el proceso descrito con respecto a la inyección de los CTA desde la fuente de CTA 23 permite la inyección selectiva de CTA únicamente en la primera zona de reacción o únicamente en algunas o en todas de las al menos otras zonas de reacción. También permite la inyección de diferentes CTA, incluidos los CTA con diferentes características de constante de transferencia de cadena (Cs), que se inyectarán desde la fuente de CTA 23 a diferentes zonas para

optimizar el rendimiento del sistema de reacción y las propiedades de aducto polimérico basado en etileno.

En algunos procesos, la fuente de CTA 23 puede estar compuesta por varias fuentes individuales de agentes de transferencia de cadena. Aunque no se muestra en la Figura 1, las fuentes individuales de agentes de transferencia de cadena se pueden distribuir individualmente o combinar en una corriente común que se inyecta en un punto común.

5 En referencia de nuevo a la Figura 1 y al sistema de reactor de tubo 100, una mezcla de polímero a base de etileno formado a partir de la reacción, monómero (y comonómero) sin reaccionar, y alimentaciones no utilizadas, tales como disolventes y los CTA, o productos de degradación y subproductos, pasa desde la salida del tubo 16 a la parte de separaciones del proceso. La parte de separación y de reciclado del proceso del sistema de reactor de tubo 100, incluye un separador de alta presión (HPS) 18, que recibe el polímero producto y la mezcla de fluido de proceso
10 procedente de la salida del tubo 2. El HPS 18 separa la mayor parte del monómero del aducto polimérico a base de etileno. Las colas del HPS 18 transportan el aducto polimérico y cualquier resto de monómero/comonómero sin reaccionar y otras alimentaciones no utilizadas que se podrían disolver con el aducto de polímero, al separador de baja presión (LPS) 20. La corriente de componentes ligeros de alta presión pasa a través del conducto de reciclado del sistema de alta presión 26, que puede incluir un sistema de refino 24 para enfriar y purificar la corriente y purgar
15 los gases inertes, y se vuelve a unir al fluido de proceso que pasa del compresor primario 4 al hipercompresor 5.

En referencia a la Figura 1, el LPS 20 separa cualquier resto de monómero/comonómero y alimentaciones no utilizadas del aducto de polímero funcionando en condiciones de presión ligeramente por encima de la presión atmosférica o de vacío. El LPS 20 funciona en un intervalo de presión de 0,4 a 0,12 MPa (de 4 a 1,2 bares) absolutos para extraer los gases arrastrados. El aducto de polímero a base de etileno resultante, aún fundido procedente del procesamiento,
20 pasa por las colas del LPS 20 a las etapas de acabado, tales como extrusión, temple y granulación. Los ligeros procedentes del LPS 20 pasan a través del conducto de reciclado del sistema de baja presión 8, donde su presión aumenta desde aproximadamente la presión atmosférica hasta al menos la presión requerida para el funcionamiento adecuado del compresor primario 4. El compresor de refuerzo de baja presión 21 puede tener varias etapas. El polímero producto resultante se desgasifica de reactivos volátiles y se mejora la eficiencia general del sistema mediante el reciclado del monómero no utilizado al frente del sistema de reacción 100.
25

Las corrientes de reciclado, tanto en el conducto de reciclado del sistema de baja presión 8 como en el conducto de reciclado del sistema de alta presión 26, contienen típicamente una parte de los agentes de transferencia de cadena. La mayoría de las veces, el conducto de reciclado del sistema de alta presión 26 a menudo contendrá una concentración significativa de agente de transferencia de cadena de bajo Cs ya que no se consume por completo
30 durante el proceso de reacción. En algunos procesos descritos, al alcanzar la producción el estado estacionario, la cantidad de CTA de bajo Cs de nueva aportación añadida al proceso a través de la fuente de CTA 23 es relativamente pequeña en comparación con la cantidad presente en los conductos de reciclado de alta y baja presión 26 y 8, respectivamente.

Los productos de uso final fabricados con los polímeros a base de etileno descritos incluyen todo tipo de películas (por ejemplo, revestimientos por soplado, colada, y extrusión (monocapa o multicapa)), artículos moldeados (por ejemplo, artículos moldeados por soplado y rotomoldeados), revestimientos y formulaciones de alambre y cable, aplicaciones de reticulación, espumas (por ejemplo, sopladas con celdas abiertas o cerradas) y otras aplicaciones termoplásticas. Los polímeros a base de etileno descritos también son útiles como un componente de mezcla con otras poliolefinas,
35 tales como los polímeros descritos en el documento de patente provisional de EE.UU. con número de serie 61/165,065, polietileno lineal de baja densidad DOWLEX (LLDPE), elastómeros de poliolefina ENGAGE, plastómeros de poliolefina AFFINITY, copolímeros de bloque de olefinas INFUSE, plastómeros y elastómeros VERSIFY, todos fabricados por The Dow Chemical Company; y polímeros EXACT, polímeros EXCEED, polímeros VISTAMAXX, todos fabricados por ExxonMobil. ASTUTE y SCLAIR fabricados por Nova Chemicals también se pueden mezclar con el nuevo LDPE descrito en la presente memoria.
40

45 Los tipos de películas que se pueden producir como productos de uso final a partir de los polímeros a base de etileno descritos incluyen películas de laminación, películas de ensilaje, selladoras, bolsas de silo, películas estirables, polietileno orientado biaxialmente, empaque de exposición, películas retráctiles, envolturas, películas de enmascarado, material antiadherente y sacos de transporte de gran resistencia. Además, también se pueden producir revestimientos por soplado, colada y extrusión (monocapa o multicapa) usando los polímeros a base de etileno
50 descritos.

Definiciones

El término "mezcla" o la expresión "mezcla de polímeros" significan generalmente una mezcla de dos o más polímeros. Una mezcla puede o no ser miscible (no separada por fases a nivel molecular). Una mezcla puede o no estar separada por fases. Una mezcla puede contener o no una o más configuraciones de dominio, según lo determinado por
55 espectroscopía electrónica de transmisión, dispersión de luz, dispersión de rayos X, y otros métodos conocidos en la técnica.

El término "comparable" significa similar o análogo.

El término "composición" incluye una mezcla de materiales que comprende la composición, así como los productos

de reacción y los productos de descomposición formados a partir de la interacción y de la reacción entre los materiales de la composición.

5 La expresión "polímero a base de etileno" se refiere a un polímero que contiene más del 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. Un homopolímero de etileno es un polímero a base de etileno.

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

El término "homopolímero" es un polímero que contiene únicamente un solo tipo de monómero.

10 El término "interpolímero" se refiere a polímeros preparados mediante la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. El término interpolímero incluye copolímeros, generalmente empleado para referirse a polímeros preparados a partir de dos monómeros diferentes, y a polímeros preparados a partir de más de dos tipos diferentes de monómeros, tales como terpolímeros.

15 El término "LDPE" también se puede denominar "polímero de etileno a alta presión" o "polietileno altamente ramificado" y se define para significar que el polímero está parcial o totalmente homopolimerizado en autoclave o en reactores tubulares a presiones superiores a 91 MPa absolutos (13.000 psig) con el uso de iniciadores de radicales libres, tales como peróxidos (véase, por ejemplo, la patente de EE.UU. n° 4.599.392 (McKinney, et al.)).

20 El término "polímero" se refiere a un compuesto preparado mediante la polimerización de monómeros, ya sea del mismo tipo o de un tipo diferente de monómero. El término polímero abarca los términos "homopolímero" e "interpolímero".

La expresión "desviación estándar" es una cantidad que mide la amplitud o dispersión de la distribución a partir de un valor medio. Véase Perry, Robert H., ed., *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, McGraw-Hill Book Co. (6ª ed., 1984); también Miller, Irwin, *Probability and Statistics for Engineers*, Prentice Hall (4ª ed., 1990).

25 Las expresiones "estado estacionario" y "condición o condiciones de estado estacionario" son una condición en la que las propiedades de cualquier parte de un sistema son constantes durante un proceso. Véase Lewis, Richard J., Sr., *Hawley's Condensed Chemical Dictionary*, Wiley-Interscience (15ª ed., 2007); también Himmelblau, David M., *Basic Principles and Calculations in Chemical Engineering*, Prentice Hall (5ª ed., 1989).

La expresión "valor Y de caracterización por GPC-LS" se define igual que el término "LSCDF3" y se calcula matemáticamente en las ecuaciones 14 a 16 mostradas más adelante.

30 **Métodos de ensayo**

Densidad

Las muestras para la medición de la densidad se preparan de acuerdo con la norma ASTM D 1928. Las mediciones se realizan dentro de una hora del prensado de la muestra utilizando la norma ASTM D792, Método B.

Índice de fluidez en masa fundida

35 El índice de fluidez en masa fundida, o I_2 , se mide de acuerdo con la norma ASTM D 1238, condición 190 °C/2,16 kg. El I_{10} se mide de acuerdo con la norma ASTM D 1238, condición 190 °C/10 kg.

Resistencia en masa fundida

40 La resistencia en masa fundida se mide a 190 °C utilizando un Rheotens 71.97 de Göttfert (Göttfert Inc., Rock Hill, SC), alimentado con masa fundida mediante un reómetro capilar Rheotester 2000 de Göttfert provisto de un ángulo de entrada plano (180 grados) con una longitud de 30 mm y un diámetro de 2 mm. Los gránulos se introdujeron en el cilindro (L = 300 mm, diámetro = 12 mm), se comprimieron y se dejaron fundir durante 10 minutos antes de extruirlos a una velocidad constante del pistón de 0,265 mm/s, que corresponde a una velocidad de cizalla en la pared de 38,2 s⁻¹ a un diámetro específico de la boquilla. El extruido pasó a través de los rodillos de los Rheotens situados a 100 mm por debajo de la salida de la boquilla y fue arrastrado por los rodillos hacia abajo a una velocidad de aceleración de 2,4 mm/s². La fuerza (en cN) ejercida sobre los rodillos se registró en función de la velocidad de los rodillos (en mm/s). La resistencia en masa fundida se recoge como la fuerza de meseta (cN) antes de que se rompa el cordón.

Viscosidad a cizalladura cero

50 Las muestras para las mediciones de fluencia se prepararon en una prensa programable de banco de ensayo Tetrahedron. El programa mantuvo la masa fundida a 177 °C durante 5 minutos a una presión de 10⁷ Pa. Después, el molde se llevó al banco de ensayo para enfriar hasta temperatura ambiente. Las muestras de ensayo redondas se troquelaron de la placa utilizando una prensa punzonadora y un troquel manual con un diámetro de 25 mm. La muestra

tiene un espesor de aproximadamente 1,8 mm.

Las viscosidades a cizalladura cero se obtienen mediante ensayos de fluencia que se realizaron en un reómetro controlado por esfuerzo AR-G2 (TA Instruments; New Castle, Del) utilizando placas paralelas de 25 mm de diámetro a 190 °C. Se añaden dos mil ppm de antioxidante, una mezcla 2:1 de IRGAFOS 168 e IRGANOX 1010 (Ciba Specialty Chemicals; Glattbrugg, Suiza), para estabilizar cada muestra antes del moldeo por compresión. A la temperatura de ensayo, se inserta un disco de muestra moldeado por compresión entre las placas y se deja que alcance el equilibrio durante 5 minutos. La placa superior se baja hasta 50 µm por encima del espacio de ensayo deseado (1,5 mm). Se recorta cualquier material superfluo y se baja la placa superior hasta el espacio deseado. Las mediciones se realizan bajo purga de nitrógeno a un caudal de 5 l/min. El tiempo de fluencia predeterminado se establece en 5 horas.

Se aplica una baja tensión de cizalladura de 20 Pa para todas las muestras con el fin de garantizar que la velocidad de cizalladura en estado estacionario sea lo suficientemente baja como para estar en la región newtoniana. Las velocidades de cizalladura en estado estacionario resultantes están en el intervalo de 10^{-3} a 10^{-4} s⁻¹ para todas las muestras en este estudio. El estado estacionario se determina tomando una regresión lineal para todos los datos en la última ventana de tiempo del 10 % de la gráfica de log (J(t)) frente a log (t), donde J (t) es el cumplimiento de la fluencia y t es el tiempo de fluencia. Si la pendiente de la regresión lineal es mayor que 0,97, se considera que se alcanza el estado estacionario y, por lo tanto, se detiene el ensayo de fluencia. En todos los casos en este estudio, las muestras alcanzaron el estado estacionario dentro de las 5 horas. La velocidad a cizalladura en estado estacionario se determina a partir de la pendiente de la regresión lineal de todos los puntos de datos en la última ventana de tiempo del 10 % de la gráfica de ϵ frente a t, donde ϵ es la tensión. La viscosidad a cizalladura cero se determina a partir de la relación de la tensión aplicada (20 Pa) a la velocidad de cizalladura en estado estacionario.

Se realiza un ensayo de cizalladura oscilatoria de pequeña amplitud antes y después del ensayo de fluencia en la misma muestra de 0,1 a 100 rad/s al 10 % de tensión. Se comparan los valores de viscosidad compleja de los dos ensayos. Si la diferencia de los valores de viscosidad a 0,1 rad/s es superior al 5%, se considera que la muestra se ha degradado durante el ensayo de fluencia, y se descarta el resultado.

25 DSC

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) se puede utilizar para medir el comportamiento de fusión y de cristalización de un polímero en un amplio intervalo de temperaturas. Para realizar este análisis se utilizan, por ejemplo, el calorímetro Q1000 DSC de TA Instruments, provisto de un accesorio de refrigeración RCS (sistema de enfriamiento refrigerado) y un automuestreador. Durante el ensayo, se utiliza un flujo de gas de purga de nitrógeno de 50 ml/min. Cada muestra se prensa en masa fundida para conformar una película delgada a aproximadamente 175 °C; la muestra fundida se enfría luego al aire hasta la temperatura ambiente (~ 25 °C). Se extrae una muestra de 3 - 10 mg y de 6 mm de diámetro del polímero enfriado, se pesa, se coloca en una cazoleta de aluminio ligera (aprox. 50 mg), y se cierra por presión. Después, se realiza el análisis para determinar sus propiedades térmicas.

El comportamiento térmico de la muestra se determina aumentando gradualmente la temperatura de la muestra hacia arriba y hacia abajo para crear un perfil de flujo de calentamiento frente a temperatura. Primero, la muestra se calienta rápidamente hasta 180 °C y se mantiene en estado isotérmico durante 3 minutos con el fin de eliminar su historial térmico. A continuación, la muestra se enfría hasta -40 °C a una velocidad de enfriamiento de 10 °C/minuto y se mantiene en estado isotérmico hasta -40 °C durante 3 minutos. La muestra se calienta luego hasta 150 °C (esta es la rampa de "segundo calentamiento") a una velocidad de calentamiento de 10 °C/minuto. Se registran las curvas de enfriamiento y segundo calentamiento. La curva de enfriamiento se analiza estableciendo puntos finales de línea base desde el inicio de la cristalización hasta -20 °C. La curva de enfriamiento se analiza estableciendo puntos finales de línea base desde -20 °C hasta el final de la fusión. Los valores determinados son la temperatura máxima de fusión (T_m), la temperatura máxima de cristalización (T_c), el calor de fusión (H_f) (en julios por gramo) y el % de cristalinidad calculado para muestras de polietileno utilizando la Ecuación 1:

$$45 \quad \quad \quad \% \text{ de cristalinidad} = ((H_f)/(292 \text{ J/g})) \times 100 \quad \quad \quad (\text{Ec. 1}).$$

El calor de fusión (H_f) y la temperatura máxima de fusión se recogen de la curva de segundo calentamiento. La temperatura máxima de cristalización se determina a partir de la curva de enfriamiento.

Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Las insaturaciones se midieron por FTIR en un modelo Nexus 470 de Thermo Nicolet. Se siguieron los siguientes procedimientos:

- Metilos por 1.000 átomos de C: Norma ASTM D2238
- Trans por 1.000 átomos de C: Norma ASTM D6248
- Vinilos por 1.000 átomos de C: Norma ASTM D6248
- Vinilidenos por 1.000 átomos de C: Norma ASTM D3124

- Relación de carbonilo a espesor. La relación del área de carbonilo con respecto al espesor se determina como:

$$\text{Área de carbonilo} = \frac{\text{(área entre 1.710-1.730 cm}^{-1}\text{)}}{\text{Espesor}} \quad (\text{Ec. 2})$$

Espesor Espesor en mm x ((altura máxima a 2.665 cm⁻¹ - altura máxima a 2.445 cm⁻¹)/2,71))

5

Condiciones de ensayo de las películas

En las películas producidas se miden las siguientes propiedades físicas:

- Turbidez total (global), superficial e interna: las muestras para medir la turbidez interna y la turbidez global se muestrean y preparan de acuerdo con la norma ASTM D 1003. La turbidez interna se obtuvo por comparación del índice de refracción utilizando aceite mineral en ambos lados de las películas. Se utiliza un Hazegard Plus (BYK-Gardner USA; Columbia, MD) para los ensayos. La turbidez superficial se determina como la diferencia entre la turbidez global y la turbidez interna, como se muestra en la Ecuación 3. La turbidez superficial tiende a estar relacionada con la rugosidad superficial de la película, donde la turbidez superficial aumenta con el aumento de la rugosidad superficial. La relación de turbidez superficial con respecto a la turbidez interna es el valor de turbidez superficial dividido por el valor de turbidez interna, tal como se muestra en la Ecuación 4.

$$\text{Turbidez} = \text{Turbidez Interna} + \text{Turbidez superficial} \quad (\text{Ec. 3})$$

$$S/I = \text{Turbidez superficial} / \text{Turbidez Interna} \quad (\text{Ec. 4})$$

- Brillo a 45° y brillo a 60°: norma ASTM D-2457.
- Módulo secante al 1 % y módulo secante al 2 % en la MD (dirección de la máquina) y en la CD (dirección transversal): norma ASTM D-882.
- Resistencia al desgarro Elmendorf MD y CD: norma ASTM D-1922.
- Resistencia a la tracción MD y CD: norma ASTM D-882.
- Resistencia al impacto por dardo: norma ASTM D-1709.
- Resistencia a la perforación: la perforación se mide en un Modelo 4201 de Instron con un programa informático de Sintech Testworks versión 3.10. El tamaño de la muestra es de 15,24 cm x 15,24 cm (6" x 6") y se realizan 4 mediciones para determinar un valor medio de perforación. La película se acondiciona durante 40 horas después de la producción de la película, y durante al menos 24 horas en un laboratorio controlado según la norma ASTM. Se utiliza una celda de carga de 45,4 kg (100 lb) con un portamuestras redondo.

La muestra es una muestra redonda de 10,16 cm (4 pulg.) La sonda de perforación es una bola de acero inoxidable pulida de 1,27 cm (1/2 pulg.) de diámetro con una longitud máxima de recorrido de 19,05 cm (7,5 pulg.). No hay longitud de calibre; la sonda está lo más cerca posible, pero sin tocar la muestra. La velocidad de la cruceta utilizada es de 25,4 cm (10") por minuto. El espesor se mide en el medio de la muestra. El espesor de la película, la distancia recorrida por la cruceta, y la carga máxima se usan para determinar la perforación mediante el programa informático. La sonda de perforación se limpia con una "toallita Kim" después de cada muestra

- La tensión de retracción se mide de acuerdo con el método descrito en Y. Jin, T. Hermel-Davidock, T. Karjala, M. Demirors, J. Wang, E. Leyva, y D. Allen, "Retracción Force Measurement of Low Retracción Force Films", SPE ANTEC Proceedings, página 1264 (2008).

- % de retracción libre: una película cuadrada de una sola capa con una dimensión de 10,16 cm x 10,16 cm con una prensa punzonadora se corta a partir de una muestra de película a lo largo de los bordes de la dirección de la máquina (MD) y de la dirección transversal (CD). La película se coloca luego en un soporte de películas y el soporte de películas se sumerge en un baño de aceite caliente a 150 °C durante 30 segundos. A continuación, se retira el soporte del baño de aceite. Después de drenar el aceite, se mide la longitud de la película en múltiples sitios en cada dirección y se toma la media como la longitud final. El % de retracción libre se determina a partir de la Ecuación 5.

$$\frac{(\text{Longitud inicial}) - (\text{Longitud final})}{\text{Longitud inicial}} \times 100 \quad (\text{Ec. 5})$$

Cromatografía de Permeación en Gel con Detector Triple (TD-GPC)

El sistema de cromatografía de permeación en gel con detector triple (3D-GPC o TD-GPC) consiste en un cromatógrafo de alta temperatura 150C de Waters (Milford, Massachusetts) (otros instrumentos de GPC para altas temperaturas adecuados incluyen el Modelo 210 y el Modelo 220 de Polymer Laboratories (Shropshire, UK)) provistos de un refractómetro diferencial instalado (RI). Los detectores adicionales pueden incluir un detector de infrarrojos IR4 de Polymer ChAR (Valencia, España), un detector de dispersión de luz láser (LS) de 2 ángulos Modelo 2040 de Precision Detectors (Amherst, Massachusetts), y un viscosímetro de disolución de 4 capilares 150 R de Viscotek (Houston, Texas). Un GPC con estos dos últimos detectores independientes y al menos uno de los detectores anteriores se denomina a veces "3D-GPC" o "TD-GPC" mientras que el término "GPC" sólo se refiere generalmente al GPC convencional. Dependiendo de la muestra, se utiliza, o bien el ángulo de 15°, o bien el ángulo de 90° del detector de dispersión de luz para fines de cálculo. La recopilación de datos se realiza utilizando el programa informático TriSEC de Viscotek, Versión 3, y un gestor de datos de 4 canales DM400 de Viscotek. El sistema también está provisto de un dispositivo de desgasificación de disolvente en línea de Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido).

Se pueden utilizar columnas adecuadas de GPC de alta temperatura tales como cuatro columnas HT803 de 30 cm de largo y empaquetamiento de 13 µm (micrómetros) de Shodex o cuatro columnas de 30 cm de Polymer Labs con empaquetamiento con un tamaño de poro mixto de 20 µm (micrómetros) (MixA LS, Polymer Labs). El compartimiento del carrusel de muestras se hace funcionar a 140 °C y el compartimiento de columnas se hace funcionar a 150 °C. Las muestras se preparan a una concentración de 0,1 gramos de polímero en 50 mililitros de disolvente. El disolvente cromatográfico y el disolvente para la preparación de las muestras contienen 200 ppm de triclorobenceno (TCB). Ambos disolventes se burbujan con nitrógeno. Las muestras de polietileno se agitan suavemente a 160 °C durante cuatro horas. El volumen de inyección es de 200 microlitros. El caudal por todo el GPC se establece en 1 ml/minuto.

El conjunto de columnas del GPC se calibra haciendo pasar 21 patrones de poliestireno de estrecha distribución de peso molecular. El peso molecular (MW) de los patrones varía de 580 a 8.400.000, y los patrones están presentes en 6 mezclas "cóctel". Cada mezcla patrón tiene al menos una decena de separación entre pesos moleculares individuales. Las mezclas patrón se adquieren en Polymer Laboratories. Los patrones de poliestireno se preparan a 0,025 g en 50 ml de disolvente para pesos moleculares iguales o superiores a 1.000.000 y a 0,05 g en 50 ml de disolvente para pesos moleculares menores de 1.000.000. Los patrones de poliestireno se disolvieron a 80 °C con agitación suave durante 30 minutos. Las mezclas de patrones estrechos se analizaron primero y en orden decreciente desde el componente de mayor peso molecular para minimizar la degradación. Los pesos moleculares máximos de los patrones de poliestireno se convierten en el peso molecular de polietileno utilizando la Ecuación 6 (como se describe en Williams y Ward, *J. Polym. Sci., Polym. Letters*, 6, 621 (1968)).

$$M_{\text{Polietileno}} = A \times (M_{\text{Poliestireno}})^B \quad (\text{Ec. 6}),$$

donde M es el peso molecular del polietileno o del poliestireno (como se indica), y B es igual a 1,0. Los expertos en la técnica saben que A puede estar en el intervalo de 0,38 a 0,44, y se determina en el momento de la calibración utilizando un patrón de polietileno amplio, como se describe más adelante en el índice de ramificación gpcBR mediante el método 3D-GPC, y específicamente en las ecuaciones 11 a 13. El uso de este método de calibración de polietileno para obtener los valores de peso molecular, tales como la distribución del peso molecular (MWD o M_w/M_n), y las estadísticas relacionadas, se define en la presente memoria como el método modificado de Williams y Ward.

El enfoque sistemático para la determinación de las compensaciones de los múltiples detectores se realiza 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 el logaritmo del detector triple (peso molecular medio en peso M_w y viscosidad intrínseca) que resulta del poliestireno de distribución de peso molecular ancha Dow 1683 (American Polymer Standards Corp, Mentor, OH) o su equivalente a la calibración de las columnas de patrón estrecho que resulta de la curva de calibración de patrones de poliestireno estrecho. El dato del peso molecular se obtiene de una manera consistente con lo publicado por Zimm (Zimm, B. H., *J. Chem. Phys.*, 16, 1099 (1948) y Kratochvil (Kratochvil, P., *Classical Light Scattering of Polymer Solutions*, Elsevier, Oxford, NY (1987)). La concentración total inyectada utilizada en la determinación del peso molecular se obtiene a partir del área del detector de masas y de la constante del detector de masas derivada de un homopolímero de polietileno lineal adecuado, o de uno de los patrones de polietileno de peso molecular medio en peso conocido. Los pesos moleculares calculados se obtienen utilizando una constante de dispersión de luz derivada de uno o más de los patrones de polietileno mencionados y de un coeficiente de concentración del índice de refracción, dn/dc , de 0,104. En general, la respuesta del detector de masas y la constante de dispersión de la luz se deberían determinar a partir de un patrón lineal con un peso molecular superior a 50.000 daltons (91.144.419,5 Me). La calibración del viscosímetro se puede llevar a cabo utilizando los métodos descritos por el fabricante o alterativamente utilizando los valores publicados de patrones lineales adecuados, tales como los Materiales de Referencia Estándar (SRM) 1475a, 1482a, 1483, o 1484a. Las concentraciones cromatográficas se suponen lo suficientemente bajas como para eliminar los efectos del direccionamiento del 2º coeficiente viral (efectos de la concentración sobre el peso molecular).

Índice de ramificación gpcBR por 3D-GPC

En la configuración 3D-GPC, los patrones de polietileno y poliestireno se pueden usar para medir las constantes de Mark-Houwink, K y α , independientemente para cada uno de los dos tipos de polímeros, poliestireno y polietileno. Estos se pueden usar para refinar los pesos moleculares equivalentes de polietileno de Williams y Ward en la aplicación de los siguientes métodos.

El índice de ramificación gpcBR se determina calibrando primero los detectores de dispersión de luz, viscosidad, y concentración como se describió anteriormente. Las líneas de base se restan de los cromatogramas de dispersión de luz, viscosímetro, y concentración. Las ventanas de integración se configuran para garantizar la integración de todo el intervalo de volumen de retención de bajo peso molecular en los cromatogramas de dispersión de luz y viscosímetro que indican la presencia de polímero detectable del cromatograma de índice de refracción. Por lo tanto, los patrones lineales de polietileno se utilizan para establecer las constantes de Mark-Houwink de polietileno y poliestireno como se describió anteriormente. Al obtener las constantes, los dos valores se utilizan para construir dos calibraciones lineales convencionales de referencia para el peso molecular del polietileno y la viscosidad intrínseca del polietileno en función del volumen de elución, como se muestra en las ecuaciones 7 y 8:

$$M_{PE} = \left(\frac{K_{PS}}{K_{PE}} \right)^{1/\alpha_{PE}+1} \cdot M_{PS}^{\alpha_{PS}+1/\alpha_{PE}+1} \quad (\text{Ec. 7})$$

$$[\eta]_{PE} = K_{PS} \cdot M_{PS}^{\alpha+1} / M_{PE} \quad (\text{Ec. 8})$$

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

Con 3D-GPC, el peso molecular medio en peso absoluto (" $M_{w, Abs}$ ") y la viscosidad intrínseca también se obtienen de forma independiente utilizando las ecuaciones 9 y 10:

$$M_w = \sum_i w_i M_i = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) M_i = \frac{\sum_i C_i M_i}{\sum_i C_i} = \frac{\sum_i LS_i}{\sum_i C_i} = \frac{\text{Área de LS}}{\text{Área de Conc.}} \quad (\text{Ec. 9})$$

El cálculo del área en la Ecuación 9 ofrece más precisión porque como área de muestra global, ésta es mucho menos sensible a la variación producida por el ruido del detector y a la configuración del 3D-GPC en la línea base y en los límites de integración. Más importante aún, es que el cálculo del área del pico no se ve afectado por los desplazamientos del volumen del detector. De manera similar, la viscosidad intrínseca (IV) de la muestra de alta precisión se obtiene mediante el método del área mostrado en la Ecuación 10:

$$IV = [\eta] = \sum_i w_i IV_i = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) IV_i = \frac{\sum_i C_i IV_i}{\sum_i C_i} = \frac{\sum_i DP_i}{\sum_i C_i} = \frac{\text{Área de DP}}{\text{Área de Conc.}} \quad (\text{Ec. 10}),$$

en la que DP_i representa la señal de presión diferencial monitorizada directamente desde el viscosímetro en línea.

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

Inicialmente, el peso molecular y la viscosidad intrínseca para una muestra de patrón de polietileno lineal, tal como el SRM1475a o un equivalente, se determinan usando calibraciones convencionales ("cc") tanto para el peso molecular

como para la viscosidad intrínseca en función del volumen de elución, según las ecuaciones 11 y 12:

$$Mw_{cc} = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) M_i = \sum_i w_i M_{cc,i} \quad (\text{Ec. 11})$$

$$[\eta]_{cc} = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) IV_i = \sum_i w_i IV_{cc,i} \quad (\text{Ec. 12}).$$

La Ecuación 13 se utiliza para determinar el índice de ramificación gpcBR:

$$gpcBR = \left[\left(\frac{[\eta]_{cc}}{[\eta]} \right) \cdot \left(\frac{M_w}{M_{w,cc}} \right)^{\alpha_{PE}} - 1 \right] \quad (\text{Ec. 13}),$$

5 en la que $[\eta]$ es la viscosidad intrínseca medida, $[\eta]_{cc}$ es la viscosidad intrínseca medida a partir de la calibración convencional, M_w es el peso molecular medio en peso, y $M_{w,cc}$ es el peso molecular medio en peso obtenido de la calibración convencional. El peso molecular medio en peso por dispersión de luz (LS) usando la Ecuación (9) se denomina comúnmente "peso molecular medio en peso absoluto" o " $M_{w,Abs}$ ". El $M_{w,Abs}$ procedente de la Ecuación (11) utilizando la curva de calibración del peso molecular de GPC convencional ("calibración convencional") a menudo se denomina "peso molecular de la estructura de la cadena polimérica", "peso molecular medio en peso convencional" y " $M_{w,GPC}$ ".

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

20 Una vez que se han determinado los valores K y α utilizando el procedimiento previamente analizado, se repite el procedimiento utilizando las muestras ramificadas. Las muestras ramificadas se analizan utilizando las constantes Mark-Houwink finales a medida que se aplican los mejores valores de calibración "cc" y las ecuaciones 9 a 12.

25 La interpretación del gpcBR es sencilla. Para los polímeros lineales, el gpcBR calculado a partir de la Ecuación 13 será cercano a cero, ya que los valores medidos por el LS y por viscosimetría estarán próximos al patrón de calibración convencional. Para los polímeros ramificados, el gpcBR será superior a cero, especialmente con altos niveles de ramificación de cadena larga, porque el peso molecular del polímero medido será mayor que el del $M_{w,cc}$ calculado, y la IV_{cc} calculada será mayor que la IV del polímero medida. De hecho, el valor de gpcBR representa el cambio del IV fraccional debido al efecto de la contracción del tamaño molecular como resultado de la ramificación del polímero. Un valor de gpcBR de 0,5 o 2,0 significaría un efecto de la contracción del tamaño molecular de un IV al nivel del 50 % y del 200 %, respectivamente, frente a una molécula de polímero lineal de peso equivalente.

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

Caracterización por GPC-LS

El análisis de una curva respuesta de un cromatograma de LS de concentración normalizada para una muestra particular utilizando un intervalo de peso molecular predeterminado es útil para diferenciar los polímeros de realización de los polímeros a base de etileno de baja densidad análogos y comparativos disponibles comercialmente.

40 El parámetro "Caracterización por GPC-LS", Y, está diseñado para capturar la combinación única de la MWD y el perfil de GPC-LS para un material específico. Las figuras 2 a 4 proporcionan los ejemplos y la guía para el uso del método

de Caracterización por GPC-LS para identificar las realizaciones de la invención.

Un polímero a base de etileno que tiene ramificaciones de cadena larga, tal como los polímeros a base de etileno de baja densidad, se puede diferenciar utilizando una técnica de análisis denominada "Caracterización por GPC-LS". En el método de Caracterización por GPC-LS, la determinación se realiza utilizando la respuesta del detector de dispersión de luz para una muestra procesada por un 3D-GPC convencionalmente calibrado ("cc-GPC"), en un intervalo de pesos moleculares de la muestra. Los pesos moleculares de la muestra se convierten a valores de logaritmo para fines de escala. La respuesta del LS es de "concentración normalizada", de modo que la respuesta del LS se puede comparar entre muestras, ya que se sabe en la técnica que las señales del LS no normalizadas pueden variar mucho de una muestra a otra sin normalización. Cuando se trazan, los valores del logaritmo de un intervalo de pesos moleculares de cc-GPC y los valores del LS de concentración normalizada forman una curva de cromatograma de LS de concentración normalizada, tal como la que se muestra en las figuras 2 a 4.

Una vez que está disponible la curva del cromatograma de LS de concentración normalizada, la determinación del valor de caracterización por GPC-LS es sencilla. En el método de caracterización por GPC-LS, se determina un valor de caracterización por GPC-LS (Y) utilizando las siguientes ecuaciones:

$$Y = LSCDF3 \quad (\text{Ec. 14})$$

$$LSCDF3 = \text{Abs}((A/B) / SF) \quad (\text{Ec. 15})$$

$$SF = \text{una función de pendiente} = \text{Abs}(x) + 0,05 \quad (\text{Ec. 16})$$

en la que Abs () es la función matemática de valor absoluto.

Esencialmente, el valor de caracterización por GPC-LS es una relación entre dos áreas asociadas (A y B) y una pendiente indexada de una línea (x) entre dos puntos en la curva del cromatograma del LS de concentración normalizada en los valores logarítmicos de dos valores específicos de peso molecular por cc-GPC. Los valores específicos de peso molecular por cc-GPC intentan abarcar una fracción de peso molecular que se sabe que contiene las cadenas poliméricas con ramificación de cadena larga

La primera etapa en el análisis es la generación de la curva del cromatograma de LS de concentración normalizada que representa los valores de respuesta de LS de concentración normalizada frente a los valores logarítmicos de pesos moleculares por cc-GPC para el polímero que se está examinando.

La segunda etapa es dibujar una línea recta entre dos puntos en la curva del cromatograma del LS de concentración normalizada. La línea recta y los puntos proporcionarán la base para la determinación de las áreas A y B. Los dos puntos, un primer punto y un segundo punto, se sitúan en la curva del cromatograma del LS de concentración normalizada y representan los valores de la respuesta del LS de concentración normalizada (un primer y un segundo valores de respuesta del LS de concentración normalizada) a los valores logarítmicos para dos valores de peso molecular por cc-GPC (un primer y un segundo valores logarítmicos de peso molecular por cc-GPC). El primer punto (por ejemplo, el Punto 1 en la Figura 2) se define por estar en la curva de cromatograma del LS de concentración normalizada (que representa el primer valor de respuesta del LS de concentración normalizada) se corresponde con un valor logarítmico de peso molecular por cc-GPC de 200.000 gramos/mol (que representa el primer valor logarítmico de peso molecular por cc-GPC), que es un valor de aproximadamente 5,3010. El segundo punto (el Punto 2 en la Figura 2) que se define por estar en la curva del cromatograma de LS de concentración normalizada al valor de la respuesta del LS de concentración normalizada (que representa el segundo valor de respuesta de LS de concentración normalizada) se corresponde con un valor logarítmico de peso molecular por cc-GPC de 1.150.000 gramos/mol (que representa el segundo valor logarítmico de peso molecular por cc-GPC), que es un valor de aproximadamente 6,0607. En la técnica se sabe que la diferenciación en la ramificación de cadena larga se muestra típicamente alrededor de un peso molecular por cc-GPC de 1 M (1 X 10⁶) gramos/mol.

La tercera etapa es determinar el área A entre la línea recta y la curva del cromatograma de LS de concentración normalizada entre los dos valores logarítmicos de peso molecular por cc-GPC. El área A se define como el valor de A1 más A2. En realizaciones preferidas, el área A es definida por el intervalo de los valores entre el valor logarítmico del peso molecular por cc-GPC de 200.000 gramos/mol y el valor logarítmico del peso molecular por cc-GPC de 1.150.000 gramos/mol.

A1 se define como el área unida entre la línea recta y la curva del cromatograma de LS normalizada donde el valor de respuesta de LS de concentración normalizada de la línea recta es mayor que el valor de respuesta de LS de concentración normalizada para la curva del cromatograma de LS de concentración normalizada entre los dos valores logarítmicos de peso molecular por cc-GPC.

5 Como se puede ver en la Figura 2, el área definida como A1 llena todo el intervalo entre los dos pesos moleculares cc-GPC logarítmicos; por lo tanto, A = A1. En muchos casos, la línea recta estará "por encima" de la curva del cromatograma de LS de concentración normalizada para el intervalo de peso molecular cc-GPC logarítmico y no corta la curva del cromatograma de LS de concentración normalizada excepto en los puntos 1 y 2. En estos casos, A = A1 = un valor positivo, y A2 = 0.

10 A2 se define como la inversa de A1. A2 es el área unida entre la línea recta y la curva del cromatograma de LS de concentración normalizada donde la respuesta del LS de concentración normalizada de la línea recta es menor que la respuesta del LS de concentración normalizada para la curva del cromatograma del LS de concentración normalizada entre los dos valores logarítmicos de peso molecular cc-GPC. Para el ejemplo que se muestra en la Figura 3, A2 es el área entre la curva de respuesta del LS de concentración normalizada y la línea recta entre los puntos 1 y 2. En estos casos, A = A2 = un valor negativo, y A1 = 0.

15 En algunas realizaciones, como se puede ver en la Figura 4, la línea recta se puede intersecar con la curva del cromatograma del LS de concentración normalizada en al menos otro punto además de los Puntos 1 y 2 (véase, la Figura 4 en el "punto de intersección adicional"). En dichas situaciones, A1 se determina como se definió previamente. Para el ejemplo que se muestra en la Figura 4, A1 sería el área positiva entre la curva del cromatograma de LS de concentración normalizada y la línea recta entre el valor logarítmico del peso molecular cc-GPC de aproximadamente 5,8 al valor logarítmico del peso molecular cc-GPC de 200.000 gramos/mol. En dichas situaciones, A2 se determina como se definió previamente. Para el ejemplo que se muestra en la Figura 4, A2 es el área negativa entre la curva de respuesta del LS de concentración normalizada y la línea recta entre el valor logarítmico del peso molecular cc-GPC de aproximadamente 5,8 al valor logarítmico del peso molecular cc-GPC de 1.150.000 gramos/mol.

20 Al calcular un valor total de A, se define nuevamente A como el área A1 (valor positivo) más el área A2 (valor negativo). En algunas realizaciones, como se puede ver gráficamente en la Figura 4, el valor total de A puede ser nuevamente positivo o negativo.

25 La cuarta etapa es determinar el área B bajo la curva del cromatograma de LS de concentración normalizada para el intervalo de peso molecular cc-GPC logarítmico. B se define como el área bajo la curva del cromatograma de LS de concentración normalizada entre los dos valores logarítmicos de peso molecular cc-GPC. El área B no depende del análisis del área A.

30 La quinta etapa es determinar el valor de x, el valor de indexación de la pendiente. El valor de x es un factor de indexación que da cuenta de la pendiente de la línea recta establecida para determinar las áreas A y B. El valor de x no es la pendiente de la línea recta; sin embargo, representa un valor que refleja la diferencia entre los puntos 1 y 2. El valor de x se define mediante la Ecuación 17:

$$x = \frac{\text{respuesta } LS_{(\text{punto } 2, \text{ CN})} - \text{respuesta } LS_{(\text{punto } 1, \text{ CN})}}{\log MW_{(\text{punto } 2, \text{ ccGPC})} - \log MW_{(\text{punto } 1, \text{ ccGPC})}} \quad (\text{Ec. } 17),$$

35 en la que los términos "respuesta LS" son los valores de respuesta de LS de concentración normalizada para los Puntos 1 y 2, respectivamente, y los términos "log MW" son los valores logarítmicos de los pesos moleculares cc-GPC para los Puntos 1 y 2, respectivamente. En algunas realizaciones, la línea recta puede intersecar la curva del cromatograma de LS normalizada al menos al menos una vez entre los puntos 1 y 2.

Finalmente, una vez que se establecen x, A y B, se determina el valor de caracterización por GPC-LS (Y) utilizando las ecuaciones 14 a 16 anteriormente presentadas, y que se repiten a continuación

$$Y = \text{LSCDF3} \quad (\text{Ec. } 14)$$

$$\text{LSCDF3} = \text{Abs}((A/B) / \text{SF}) \quad (\text{Ec. } 15)$$

$$\text{SF} = \text{una función de pendiente} = \text{Abs}(x) + 0,05 \quad (\text{Ec. } 16)$$

40 en la que Abs () es la función matemática de valor absoluto.

Información del procedimiento relacionada con los ejemplos 1 a 6 (Ej. 1 a 6) y con el Ejemplo Comparativo 9 (EC 9)

Al analizar los ejemplos y los ejemplos comparativos, se definen varios términos. Hay seis composiciones de ejemplo

y conjuntos de información de procedimiento para su creación: Ejemplo 1, Ejemplo 1, Ejemplo 6. Hay una composición de ejemplo comparativo y conjunto de información de procedimiento. Se utilizó el mismo tipo de procedimiento para crear el Ejemplo comparativo 9 y el Ejemplo 1 - Ejemplo 6.

5 Cuando se analizan y comparan las condiciones de procedimiento, las condiciones de procedimiento se pueden denominar por su designación de producto (por ejemplo, las condiciones de procedimiento para producir el producto del Ejemplo 1 se pueden denominar "el procedimiento del Ejemplo 1").

10 Ejemplo 1 - Ejemplo 6 así como el Ejemplo Comparativo 9 se producen en el mismo sistema de reacción de procedimiento; por lo tanto, al referirse al mismo equipo entre ensayos, el procedimiento físico y sus unidades son análogas entre sí. La Figura 5 es un diagrama de bloques sencillo del sistema de reacción del procedimiento utilizado para producir los ejemplos y los ejemplos comparativos anteriormente mencionados.

15 El sistema de reacción del procedimiento en la Figura 5, es un sistema de producción de polietileno de baja densidad y alta presión, de doble bucle de reciclado parcialmente cerrado. El sistema de reacción del procedimiento está compuesto por un conducto de alimentación de etileno de nueva aportación 1; un compresor de refuerzo/primario "BP", un hipercompresor "Hiper", un reactor de tubo de tres zonas que se compone de 144 tubos de alta presión que
20 un conductor de iniciador de peróxido 3 conectado a una primera fuente de iniciador de peróxido nº 11, un segundo conductor de iniciador de peróxido 4 conectado a la segunda fuente de iniciador de peróxido 12; un tercer conductor de iniciador de peróxido 5 conectado a una segunda fuente de iniciador de peróxido 12; las camisas de refrigeración (que utilizan agua a alta presión) se montan alrededor de la carcasa externa del reactor de tubo y del precalentador; un
25 separador de alta presión "HPS"; una línea de reciclado de alta presión 7; un separador de baja presión "LPS"; una línea de reciclado de baja presión 9; y un sistema de alimentación de agente de transferencia de cadena (CTA) 13.

30 El reactor de tubo comprende además tres zonas de reacción demarcadas por la ubicación de los puntos de inyección del peróxido. El reactor de tubo tiene una longitud de aproximadamente 1.316 metros. La alimentación de la primera zona de reacción está unida a la parte delantera del reactor tubular a 0 metros y alimenta una parte del fluido de proceso a la primera zona de reacción. La primera zona de reacción comienza en el punto de inyección nº 1 (caja 3 de la Figura 5), que está situado a unos 120 metros aguas abajo de la parte delantera del reactor de tubo y termina en el punto de inyección nº 2 (caja 4 de la Figura 5). El primer iniciador de peróxido está conectado al reactor de tubo en el punto de inyección nº 1 (caja 3 de la Figura 5). La segunda zona de reacción comienza en el punto de inyección nº 2 (caja 4 de la Figura 5), que está a aproximadamente 520 metros aguas abajo desde la parte delantera del reactor de tubo. La segunda zona de reacción termina en el punto de inyección nº 3 (caja 5 de la Figura 5). La tercera zona de reacción comienza en el punto de inyección nº 3 (caja 5 de la Figura 5), que está situado a aproximadamente 890 metros aguas abajo desde la parte delantera del reactor de tubo.

35 El precalentador, que es los 13 primeros tubos que comienzan en 0 metros, y todas las zonas de reacción tienen un diámetro interno de tubo de 5 centímetros. Para todos los ejemplos y los ejemplos comparativos, 100 % del etileno de nueva aportación y reciclados de etileno se dirigen a la primera zona de reacción a través del conducto de alimentación de la primera zona de reacción. Esto es referido como la parte delantera de un reactor tubular de gas.

40 Para todos los ejemplos y los ejemplos comparativos, se utiliza una mezcla que contiene 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 la mezcla de iniciadores para el primer punto de inyección. Para los puntos de inyección nº 2 y nº 3, se utiliza una mezcla que contiene únicamente DTBP, TPO y el disolvente hidrocarbonado isoparafínico. La Tabla 1 muestra los flujos del iniciador de peróxido y la disolución de disolvente utilizados para cada una de los ejemplos y el ejemplo comparativo. Cabe señalar que, con el fin de mantener la estabilidad de la reacción para los ejemplos a bajas temperaturas de reacción, o temperaturas máximas inferiores a 290 °C, la mezcla de peróxido de la parte delantera (fuente 11 de la Figura 6) debe contener concentraciones más altas de TBPO y menos PIV como se muestra en la Tabla 1).

Tabla 1: El iniciador de peróxido fluye en kilogramos por hora en cada punto de inyección para los Ejemplos 1 - 6 (Ej. 1 - Ej. 6) y el Ejemplo comparativo 9 (EC 9).

Material	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	EC 9
Flujo de TBPO (Punto de inyección 1) (kg/h)	1,85	2,03	1,97	1,99	2,01	1,93	0,90
Flujo de DTBP (Punto de inyección 1) (kg/h)	0,62	0,68	0,66	0,66	0,67	0,64	0,78
Flujo de PIV (Punto de inyección 1) (kg/h)	0,62	0,68	0,66	0,66	0,67	0,64	2,69
Flujo de disolvente (Punto de inyección 1) (kg/h)	12,31	13,52	13,14	13,28	13,40	12,86	18,03
Flujo de TBPO (Punto de inyección 2) (kg/h)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,71
Flujo de DTBP (Punto de inyección 2) (kg/h)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,71
Flujo de disolvente (Punto de inyección 2) (kg/h)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	16,28

ES 2 765 649 T3

Flujo de TBPO (Punto de inyección 3) (kg/h)	0,60	0,63	0,62	0,69	0,66	0,62	0,39
Flujo de DTBP (Punto de inyección 3) (kg/h)	0,60	0,63	0,62	0,69	0,66	0,62	0,39
Flujo de disolvente (Punto de inyección 3) (kg/h)	13,74	14,55	14,26	15,82	15,16	14,26	9,02

5 Para todos los ejemplos y el ejemplo comparativo, el 1-buteno se utiliza como el CTA. El 1-buteno se inyecta en la corriente de etileno en el tambor de descarga del compresor de la primera etapa. La composición de la alimentación de CTA al procedimiento se ajusta entre el Ejemplo comparativo y el Ejemplo 1 - Ejemplo 6. Esto se hace para controlar el índice de fluidez en masa fundida del producto. El CTA de 1-buteno se selecciona en función de su capacidad para estrechar la distribución del peso molecular del producto final en comparación con otros CTA utilizados en esta tecnología.

10 Para Ejemplo 1 - Ejemplo 6, la inyección de peróxido n° 2 (Fuente 12 de la Figura 5) se detiene dando como resultado una configuración de reactor de dos picos. Las temperaturas máximas para el Ejemplo 1 - Ejemplo 6 para cada una de las dos zonas de reacción por ende se reducen para reducir la temperatura global del reactor. La menor temperatura global del reactor sirvió para estrechar la distribución del peso molecular y para aumentar la densidad del producto, dos propiedades que son clave en relación con las propiedades de la película de uso final de este LDPE en un caso como una resina retráctil en la que son importantes una buena óptica y una buena rigidez, respectivamente. La baja temperatura del reactor junto con la opción de CTA son clave para la producción de un producto de distribución de peso molecular estrecha de alta transparencia con una densidad más alta.

15 Las condiciones de procedimiento del tubo del reactor utilizadas para preparar el Ejemplo 1 - Ejemplo 6 y el Ejemplo Comparativo 9 se indican en la Tabla 2.

Tabla 2: Condiciones de procedimiento utilizadas para preparar el Ejemplo 1 - Ejemplo 6 (Ej. 1 - Ej. 6) y el Ejemplo Comparativo 9 (CE 9).

20 Cabe señalar que BW significa agua hirviendo.

Variables de procedimiento	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	CE 9
Presión de reactor (MPa, presión nanométrica) ((psig))	268,1 (38.300)	268,1 (38.300)	268,1 (38.300)	268,1 (38.300)	268,1 (38.300)	268,1 (38.300)	268,1 (38.300)
Temp. de iniciación de la Zona 1 (°C)	125	148	148	148	125	125	125
Temp. máxima de la Zona 1 (°C)	285	285	285	285	285	285	300
Temp. de iniciación de la Zona 2 (°C)	ninguno	ninguno	ninguno	ninguno	ninguno	ninguno	256
Temp. máxima de la Zona 2 (°C)	ninguno	ninguno	ninguno	ninguno	ninguno	ninguno	300
Temp. de iniciación de la Zona 3 (°C)	208	214	211	207	203	207	258
Temp. máxima de la Zona 3 (°C)	285	285	285	285	285	285	290
Flujo de etileno de nueva aportación (kg/h) ((lb/h))	10.205,8 (22.500)	9.661,5 (21.300)	9.162,6 (20.200)	10.205,8 (22.500)	10.568,7 (23.300)	10.341,9 (22.800)	11.793,4 (26.000)

ES 2 765 649 T3

Flujo total de etileno (kg/h) (lb/h)	45.812,8 (101.000)	45.313,9 (99.900)	45,4 (100)	45,4 (100)	45.812,8 (101.000)	45.812,8 (101.000)	45.812,8 (101.000)
Conversión de etileno (%)	20	20	21	21	21	21	25
Velocidad de producción de polietileno (kg/h) (lb/h)	9.117,2 (20.100)	9.196,6 (20.275)	9.602,6 (21.170)	9.696,9 (21.378)	9.742,3 (21.478)	9.451,1 (20.836)	11.385,2 (25.100)
Flujo de 1-Buteno (kg/h) (lb/h)	73,0 (161)	54,4 (120)	55,3 (125)	61,2 (135)	80,7 (178)	75,3 (166)	65,8 (145)
Flujo de purga de etileno (kg/h) (lb/h)	181,4 (400)	226,8 (500)	226,8 (500)	226,8 (500)	181,4 (400)	181,4 (400)	181,4 (400)
Conc. de 1- Buteno reciclado (% en peso)	1	0	0	1	1	1	0
Sistema BW 1 presión de tambor (MPa nanométrico) (psig)	0,98 (140)	0,98 (140)	0,98 (140)	0,98 (140)	0,98 (140)	0,98 (140)	0,98 (140)
Sistema BW 1 Temp. tambor (°C)	180	180	180	180	180	180	180
Sistema BW 2 presión de tambor (MPa nanométrico) (psig)	0,98 (140)	0,98 (140)	0,98 (140)	0,98 (140)	0,98 (140)	0,98 (140)	0,98 (140)
Sistema BW 2 Temp. tambor (°C)	180	180	180	180	180	180	180
Sistema BW 3 presión de tambor (MPa nanométrico) (psig)	1,86 (265)	1,68 (240)	1,68 (240)	1,68 (240)	1,86 (265)	1,86 (265)	1,89 (270)
Sistema BW 3 Temp. tambor (°C)	209	204	204	204	209	209	210

Cabe señalar que de la Tabla 2 y la Figura 6, el sistema BW 1 va a la zona 3, el sistema BW 2 va a las zonas 4, 5, y 6, y el sistema BW 3 va a las zonas 1 y 2. La Figura 6 muestra los perfiles de temperatura del reactor de tubo que muestra los detalles del reactor del Ejemplo 1 y las zonas de reacción con respecto a las inyecciones de peróxido. El eje x muestra la ubicación de la unión entre los tubos y el eje y es la temperatura para la reacción y para el agua hirviendo. Los termopares se utilizan para medir la temperatura de reacción por el tubo durante la producción. Los picos de reacción para cada zona se controlan ajustando los flujos de peróxido a cada una de las zonas de reacción. Por lo tanto, las temperaturas máximas se utilizan para controlar la distribución del peso molecular y la densidad del producto.

10 **Caracterización de Ejemplo 1 - Ejemplo 6 y Ejemplo Comparativo 9**

Las propiedades de caracterización de Ejemplo 1 - Ejemplo 6 y Ejemplo Comparativo 9 se muestran en la Tabla 3. De la Tabla 3, los ejemplos de esta invención son generalmente más bajos en índice de fluidez en masa fundida, más altos en densidad, más altos en punto de fusión, más altos en calor de fusión, más altos en cristalinidad, más altos en temperatura de cristalización, comparables o más altos en resistencia en masa fundida, y más altos en viscosidad a cizalla cero que el ejemplo comparativo. La mayor densidad es ventajosa en términos de mayor rigidez de este material

15

5 en una composición de película cuando la película necesita ser rígida con el fin de que la película pueda ser cortada, por ejemplo, para usarse en una película retráctil. La mayor densidad también mantiene la rigidez de la película, ya que se tira de ella en un estado semifundido después de pasar por un túnel de retracción. Los cambios en las propiedades térmicas son en muchos casos un reflejo de esta mayor densidad. El menor índice de fluidez en masa fundida de estas resinas es muy favorable en términos de aumento de la tensión de retracción en una película resultante, al igual que la mayor resistencia en masa fundida y la viscosidad a cizalladura cero.

Tabla 3: Índice de fluidez en masa fundida, densidad, propiedades DSC (térmicas) de temperatura de fusión máxima (T_m), calor de fusión, % de cristalinidad y temperatura máxima de enfriamiento (T_c), resistencia en masa fundida y viscosidad a cizalladura cero de Ejemplo 1 - 6 y Ejemplo Comparativo 9)

Descripción	Índice de fluidez en masa fundida (I_2 a 190 °C)	Densidad (g/cc)	T_m (°C)	Calor de fusión (J/g)	% de Cristalinidad	T_c (°C)	Resistencia en masa fundida 190 °C (cN)	Viscosidad a cizalladura cero y (Pa-s)
Ejemplo 1	0,43	0,9244	113,0	152,7	52,3	101,3	11,8	46.773
Ejemplo 2	0,37	0,9244	113,0	155,6	53,3	101,4	10,2	53.691
Ejemplo 3	0,44	0,9244	113,3	157,2	53,8	101,2	11,5	42.744
Ejemplo 4*	0,68	0,9245	113,3	156,6	53,6	101,0	9,6	25.272
Ejemplo 5*	0,72	0,9243	113,1	154,7	53,0	101,2	11,2	27.005
Ejemplo 6*	0,61	0,9241	113,1	154,8	53,0	101,3	11,5	30.788
EC 9	0,87	0,9232	112,2	150,8	51,6	99,0	10,8	23.680

10

La Tabla 4 muestra las propiedades de insaturación de Ejemplo 1 - Ejemplo 6 y Ejemplo Comparativo 9. Los ejemplos en general muestran trans ligeramente más altos, similares a niveles de vinilo ligeramente más bajos, niveles de metilo más bajos, niveles de vinilideno más bajos, y relaciones más bajas de carbonilo a espesor que el ejemplo comparativo

Tabla 4: Propiedades FTIR de Ejemplo 1 - Ejemplo 6 y Ejemplo Comparativo 9.

Descripción	Trans/ 1000C	Vinilos / 1000C	Metilos/ 1000C	Vinilidenos / 1000C	Relación carbonilo a espesor
Ejemplo 1	0,114	0,074	14,0	0,047	0,310
Ejemplo 2	0,089	0,062	14,1	0,044	0,433
Ejemplo 3	0,094	0,063	14,5	0,047	0,429
Ejemplo 4*	0,102	0,068	14,2	0,041	0,485
Ejemplo 5*	0,107	0,08	14,8	0,049	0,320
Ejemplo 6*	0,123	0,076	14,4	0,047	0,350
EC 9	0,079	0,073	17,7	0,057	0,590

15 * Este ejemplo está fuera del alcance de la invención actualmente reivindicada.

La Tabla 5 muestra el índice de fluidez en masa fundida, la densidad, la viscosidad a cizalladura cero y las propiedades de TDGPC de Ejemplo 1 - Ejemplo 6 y el Ejemplo comparativo 1 - Ejemplo comparativo 19. Para los resultados de TDGPC y de viscosidad a cizalladura cero, se han elegido ejemplos comparativos adicionales para mostrar la singularidad de los ejemplos en comparación con los ejemplos comparativos. Estos datos se muestran en la Tabla 5 y se representan en la Figura 7. Como se muestra en la Figura 7, los ejemplos de la invención muestran una relación excepcional con $Y = LSCDF3$ y también con M_w/M_n . En particular, los ejemplos de la invención tienen una Y mucho más alta que cualquiera de las muestras comparativas y, en general, tienen un M_w/M_n más bajo. La Y está entre 0,4 y 10. La estructura excepcional, como lo demuestran sus altos valores de Y por caracterización de GPC-LS de las realizaciones de la invención, se muestra claramente en la Tabla 5, donde se compara un gran número de resinas LDPE de un intervalo de MI similar. Los ejemplos comparativos en la Tabla 5 cubren un intervalo de MI de 0,17 a 0,87. Los ejemplos comparativos en la Tabla 5 también cubren un amplio intervalo de niveles de ramificación con valores de gpcBR que varían de 0,86 a 2,02. Los ejemplos comparativos en la Tabla 5 también cubren un amplio intervalo de pesos moleculares con valores de cc- M_w que varían de 75.000 a 140.000 g/mol.

20
25
30 Tabla 5: Un índice de fluidez en masa fundida (190 °C), densidad, resistencia de fusión, viscosidad a cizalladura cero (17 0) y propiedades TDGPC de los ejemplos y ejemplos comparativos utilizados en la Figura 7.

Tabla 5: Índice de fluidez en masa fundida (190°C), densidad, resistencia en masa fundida, viscosidad a cizalladura cero (η_0), y propiedades TDGPC de los ejemplos y ejemplos comparativos utilizados en la Figura 7

Nº	Índice de fluidez en masa fund.	Densidad (g/cc)	Resistencia en masa fundida (eN)	$\eta_0(190^\circ\text{C}; \text{Pa-s})$	cc-GPC M n (g/mol)	cc-GPC M w (g/mol)	cc-GPC M z (g/mol)	cc-GPC M w/M n	M w(LS-abs)/M w(cc-GPC)	IVw dl/g	LCBf	g'	gpeBR	y
Ej. 1	0,43	0,9244	11,8	46,773	16,650	84,700	270,300	5,09	2,10	1,009	1,560	0,640	1,354	0,755
Ej. 2	0,37	0,9244	10,2	53,691	17,170	87,290	285,700	5,08	2,12	1,008	1,654	0,637	1,406	0,502
Ej. 3	0,44	0,9244	11,5	42,744	17,520	83,640	253,900	4,77	2,16	1,023	1,437	0,650	1,340	0,531
Ej. 4*	0,68	0,9245	9,6	25,272	16,560	77,960	241,200	4,71	2,11	0,992	1,455	0,658	1,248	0,761
Ej. 5*	0,72	0,9243	11,2	27,005	16,520	80,570	277,700	4,88	2,07	0,967	1,643	0,648	1,336	0,829
Ej. 6*	0,61	0,9241	11,5	30,788	16,930	84,710	318,300	5,00	2,03	0,961	1,952	0,633	1,380	0,760
EC1	0,37	0,9276	12,6	46,130	17,980	90,540	292,400	5,04	2,45	1,054	1,420	0,642	1,705	0,363
EC2	0,24	0,9215	15,1	125,156	14,730	111,700	429,400	7,58	2,26	1,083	1,671	0,617	1,783	0,094
EC3	0,49	0,9274	11,8	54,010	17,210	100,010	368,800	5,81	1,94	1,091	0,979	0,684	1,147	-0,253
EC4	0,32	0,9251	11,5	67,069	17,530	97,740	352,100	5,58	2,51	1,061	1,745	0,622	1,861	0,168
EC5	0,63	0,9262	11,6	35,524	13,860	103,210	424,700	7,45	1,84	1,027	0,870	0,697	1,446	-0,145
EC6	0,70	0,9269	11,6	31,862	15,240	98,540	354,800	6,47	2,02	1,040	1,146	0,673	1,514	-0,111
EC7	0,64	0,9283	13,2	34,548	16,250	94,790	379,100	5,83	1,87	1,023	1,008	0,688	1,202	-0,341
EC8	0,47	0,9272	13,3	49,383	18,270	100,240	362,300	5,49	1,95	1,108	0,900	0,688	1,306	-0,355
EC9	0,87	0,9232	10,7	23,680	13,840	94,240	340,400	6,81	2,10	0,959	1,949	0,615	1,617	0,393
EC10	0,78	0,9232	11,9	15,625	17,920	85,740	259,900	4,78	1,87	1,006	1,207	0,656	1,184	0,106
EC11	0,75	0,9240	9,6	15,468	20,290	74,810	160,000	3,69	1,66	1,005	1,167	0,668	0,856	0,170
EC12	0,23	0,9189	21,8	129,786	15,390	130,530	474,600	8,48	2,59	1,167	2,024	0,561	2,016	-0,045
EC13	0,26	0,9179	25,8	134,228	14,850	140,380	477,100	9,45	2,47	1,174	2,261	0,545	2,016	-0,086
EC14	0,26	0,9251	18,6	88,928	18,490	111,420	346,000	6,03	1,83	1,114	1,446	0,612	1,372	-0,193
EC15	0,85	0,9240	13,1	25,355	13,720	94,170	380,500	6,86	2,26	0,964	1,841	0,624	1,867	0,239
EC16	0,71	0,9202	14,1	18,921	22,980	84,050	202,800	3,66	1,99	1,036	1,412	0,628	1,291	-0,005
EC17	0,17	0,9225	16,6	154,799	17,400	115,550	423,300	6,64	2,51	1,098	2,135	0,584	1,852	0,063
EC18	0,61	0,9269	13,37	39,393	14,300	96,890	347,100	6,78	2,07	1,051	1,274	0,651	1,504	-0,668
EC19	0,28	0,9276	15,6	94,652	14,690	108,330	363,600	7,37	2,13	1,103	1,346	0,636	1,575	-0,228

* Este ejemplo está fuera de la invención actualmente reivindicada.

La Tabla 5 también muestra las viscosidades a cizalladura cero de los ejemplos y ejemplos comparativos. La viscosidad a cizalladura cero se representa frente al peso molecular medio en peso según se determina mediante calibración convencional como se muestra en la Figura 8. Los ejemplos de esta invención tienen una mayor viscosidad a cizalladura cero para un peso molecular medio en peso dado según se determina mediante calibración convencional. Esto es ventajoso en términos de propiedades de retracción mejoradas para las resinas de ejemplo y, en general, para propiedades mejoradas de resistencia en masa fundida. Como se muestra en la Figura 8, los ejemplos de esta invención se encuentran por encima de una línea dada por la Ecuación (18):

$$\text{Log}(\eta_0, \text{Pa-s}, 190^\circ\text{C}) = 12,333\text{Log}(\text{ccGPCMw (g/mol)}) - 56,367 \quad (\text{Ec. 18})$$

en la que la viscosidad a cizalladura cero se obtiene mediante un ensayo de fluencia a 190 °C mediante el método descrito anteriormente, y el valor de Mw por ccGPC se determina mediante el método GPC convencional también como se describe anteriormente.

Películas de LDPE

Las películas de Ejemplo 1 - Ejemplo 6 y el Ejemplo comparativo 9 se realizan en una boquilla de 15 cm (6") con un tornillo de tipo LLDPE. No se utiliza enfriamiento interno por burbujas. Los parámetros generales de la película soplada utilizados para producir la película soplada se muestran en la Tabla 6. Las temperaturas muestran las temperaturas más cercanas a la tolva de granulos (Cilindro 1) y en orden creciente a medida que el polímero se extruye a través de la boquilla (temperatura de fusión). Las propiedades de la película se muestran en la Tabla 7. Los ejemplos de la invención muestran muy poca turbidez, especialmente el Ejemplo 2, que es un material de un índice de fluidez en masa fundida más bajo, en cuyo caso por lo general es difícil obtener buenas propiedades de turbidez. Además, las buenas propiedades ópticas de las películas se reflejan en los altos valores de brillo y transparencia. Los ejemplos de la invención muestran una turbidez interna baja, haciéndolos adecuados para capas internas de estructuras coextruidas para impartir buenas propiedades ópticas. Los ejemplos muestran buenas propiedades en los ensayos de resistencia a la perforación y al impacto por caída de dardo. Los valores del módulo secante son altos en general en comparación con el ejemplo comparativo.

Los ejemplos 1 y 3 muestran un porcentaje de retracción en CD muy alto, lo cual es especialmente ventajoso cuando este LDPE se utiliza en una película de tipo encogimiento por colación. Los valores de tensión de retracción en MD así como los valores de tensión de retracción en CD también son muy altos para los ejemplos de esta invención, lo que refleja nuevamente la utilidad de estos ejemplos en películas retráctiles.

Tabla 6: Condiciones de fabricación de película soplada para muestras de Ejemplo 1 - Ejemplo 6 y del Ejemplo comparativo 9 con resultados de propiedades físicas mostrados en la Tabla 7.

Parámetro	Ej. 1	Ej.2	Ej.3	Ej. 5*	Ej. 6*	CE 9
Relación de soplado (BUR)	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Producción (kg/h) ((lb/h))	85,5 (188,4)	85,2 (187,9)	85,5 (188,4)	86,1 (189,8)	85,7 (189)	85,2 (187,9)
Espesor de la película (µm) ((mil))	50,8 (2,0)	50,8 (2,0)	50,8 (2,0)	50,8 (2,0)	50,8 (2,0)	50,8 (2,0)
Abertura de boquilla (µm) ((mil))	1.016 (40)	1.016 (40)	1.016 (40)	1.016 (40)	1.016 (40)	1.016 (40)
Temperatura del aire (°C) (WF))	11,1 (52)	7,2 (45)	7,8 (46)	9,4 (49)	10,6 (51)	9,4 (49)
Perfil de temperatura (°C) (WF))						
Cilindro 1	154,4 (310)	190,6 (375)	190,6 (375)	154,4 (310)	154,4 (310)	154,4 (310)
Cilindro 2	165,6 (330)	218,3 (425)	218,3 (425)	165,6 (330)	165,6 (330)	165,6 (330)
Cilindro 3	176,7 (350)	215,6 (420)	198,9 (390)	176,7 (350)	176,7 (350)	176,7 (350)

ES 2 765 649 T3

Cilindro 4	193,3 (380)	215,6 (420)	215,6 (420)	193,3 (380)	193,3 (380)	193,3 (380)
Cilindro 5	192,8 (379)	215,6 (420)	215,6 (420)	193,3 (380)	193,3 (380)	192,8 (379)
Pantalla	216,1 (421)	226,7 (440)	215 (419)	216,1 (421)	215,6 (420)	215,6 (420)
Adaptador	215,6 (420)	226,7 (440)	226,7 (440)	215,6 (420)	215,6 (420)	215,6 (420)
Rotador	215,6 (420)	226,7 (440)	226,7 (440)	215,6 (420)	215,6 (420)	215,6 (420)
Boquilla inferior	219,4 (427)	232,2 (450)	232,2 (450)	216,1 (421)	217,2 (423)	215,6 (420)
Boquilla superior	216,1 (421)	232,2 (450)	233,9 (453)	215,6 (420)	216,1 (421)	217,2 (423)
Temperatura de la masa fundida	223,3 (434)	231,1 (448)	230,6 (447)	222,2 (432)	222,2 (432)	220,6 (429)

* Este ejemplo está fuera del alcance de la invención actualmente reivindicada

Tabla 7: Propiedades físicas de la película con las condiciones de procedimiento que se muestran en la Tabla 6.

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 5*	Ej. 6*	CE 9
Transparencia (%)	97	99	98	98	98	97
Brillo a 45 grados (%)	83	91	88	86	86	84
Brillo a 60 grados (%)	117	132	123	127	125	120
Turbidez (%)	5,72	4,81	5,54	5,11	5,12	5,64
Turbidez - interna (%)	1,56	1,55	1,54	1,81	1,82	2,29
Turbidez - superficial (%)	4,16	3,25	4,00	3,30	3,30	3,35
Turbidez superficial/interna	2,67	2,10	2,59	1,82	1,81	1,46
Dardo A (g)	112	124	109	103	109	115
Perforación (kN/m ²) ((pies-lb/pulg. ³))	55.180 (62)	58.740 (66)	55.180 (62)	48.060 (54)	52.510 (59)	53.400 (60)
Módulo secante al 1% CD (MPa) ((Psi))	244,64 (34.949)	275,91 (39.415)	285,84 (40.834)	172,80 (24.686)	143,61 (20.516)	201,12 (28.732)
Módulo secante al 2% CD (MPa) ((Psi))	210,68 (30.097)	233,14 (33.305)	240,79 (34.398)	194,36 (27.765)	187,31 (26.759)	180,75 (25.822)
Módulo secante al 1% MD (MPa) ((Psi))	230,22 (32.888)	253,83 (36.262)	257,59 (36.799)	174,10 (24.871)	138,76 (19.823)	188,42 (26.917)
Módulo secante al 2% MD (MPa) ((Psi))	200,49 (28.642)	222,27 (31.753)	221,66 (31.666)	187,76 (26.823)	174,94 (24.992)	168,13 (24.019)
Desgarro de Elmendorf CD (g)	421	566	507	478	471	335
Desgarro de Elmendorf MD (g)	260	283	334	364	352	349
Tracción última - CD (MPa) ((Psi))	24,25 (3.464)	25,75 (3.679)	26,15 (3.736)	20,42 (2.917)	24,80 (3.543)	22,38 (3.197)
Dureza - CD (kJ/m ³)	2.124,1	2.401,7	2.567,8	1.854,9	2.342,8	1.970,6

((pie*lb/pulg. ³))	(1.010)	(1.142)	(1.221)	(882)	(1.114)	(937)
Alargamiento último - CD (%)	583	603	626	554	633	576
Límite elástico - CD (%)	14	14	14	15	14	14
Resistencia a la fluencia - CD (MPa) ((Psi))	12,93 (1.847)	14,38 (2.054)	15,24 (2.177)	12,93 (1.847)	12,94 (1.849)	12,12 (1.732)
Tracción última- MD (MPa) ((Psi))	23,46 (3.351)	30,66 (4.380)	29,42 (4.203)	25,28 (3.612)	23,60 (3.371)	24,88 (3.554)
Dureza - MD (kJ/m ³) (pie*lb/pulg. ³)	1.640,4 (780)	2.412,2 (1.147)	2.193,5 (1.043)	2.002,1 (952)	1.735,0 (825)	1.751,8 (833)
Alargamiento último - MD (%)	366	442	406	448	399	379
Límite elástico - MD (%)	110	33	28	107	111	73
Resistencia a la fluencia - MD (MPa) ((Psi))	16,86 (2.408)	15,68 (2.240)	15,16 (2.166)	15,73 (2.247)	15,98 (2.283)	16,56 (2.366)
% retracción MD a 150 °C	79	72	72	77	72	79
% retracción CD a 150 °C	30	16	24	16	19	18
Tensión de retracción MD (MPa) ((Psi))	0,115 (16,4)	0,088 (12,6)	0,093 (13,3)	0,092 (13,1)	0,088 (12,6)	0,076 (10,9)
Tensión de retracción CD (MPa) ((Psi))	0,008 (1,2)	0,007 (1,0)	0,008 (1,2)	0,006 (0,8)	0,0077 (1,1)	0,005 (0,7)

* Este ejemplo está fuera del alcance de la invención actualmente reivindicada

Películas de LDPE en mezclas con LLDPE

5 Se hicieron mezclas de LDPE y LLDPE y se soplaron películas a partir de estas mezclas. La Tabla 8 muestra las dos resinas LLDPE usadas en estas mezclas, la Tabla 9 muestra las dos resinas LDPE usadas en estas mezclas, y la Tabla 10 muestra las 4 mezclas preparadas de las resinas de la Tabla 8 y de la Tabla 9.

Tabla 8: Descripciones de LLDPE 1 - LLDPE 2. DOWLEX y ELITE son marcas comerciales de The Dow Chemical Company.

LLDPE	Descripción	I ₂ objetivo (190 °C)	Densidad objetivo (g/cc)
LLDPE 1	DOWLEX XUS 61528,58	0,50	0,9274
LLDPE2	ELITE 5111G	0,85	0,9255

10

Tabla 9: Descripciones de LDPE del Ejemplo 1 y del Ejemplo comparativo 2.

LDPE	I ₂ (190 °C)	Densidad (g/cc)
Ejemplo 1	0,43	0,9244
EC 2	0,24	0,9215

Tabla 10: Descripciones de mezclas convertidas en películas sopladas.

Mezcla	Descripción
Mezcla 1	80 % EC 2 / 20 % LLDPE 1
Mezcla 2	80 % Ejemplo 1 / 20 % LLDPE 1
Mezcla 3	80 % EC 2 / 20 % LLDPE 2
Mezcla 4	80 % Ejemplo 1 / 20 % LLDPE 2

5 Películas de Mezcla 1 - Mezcla 4 se producen mediante una boquilla de 15,24 cm (6") con un tornillo de tipo LLDPE. No se utiliza refrigeración interna por burbujas. Los parámetros generales de la película soplada utilizados para producir la película soplada se muestran en la Tabla 11. Las temperaturas muestran las temperaturas más cercanas a la tolva de gránulos (Cilindro 1) y en orden creciente a medida que el polímero se extruye a través de la boquilla (temperatura de fusión). Las propiedades de la película se muestran en la Tabla 12. Tanto la Mezcla 2 como la Mezcla 4, que contiene cada una el Ejemplo 1, en comparación con la Mezcla 1 y la Mezcla 3, respectivamente, muestran buenas propiedades ópticas (baja turbidez, alto brillo y transparencia) La turbidez de estas muestras se muestra en la Figura 9 y el brillo y la transparencia a 45 grados se muestran en la Figura 10. La Figura 11 muestra mejoras en el desgarro en MD y en el desgarro en CD de las mezclas de la invención en comparación con las mezclas comparativas.

Tabla 11: Condiciones de fabricación de película soplada para Mezcla 1 - Mezcla 4 con resultados de propiedades físicas que se muestran en la Tabla 12.

Parámetro	Mezcla 1	Mezcla 2	Mezcla 3	Mezcla 4
Relación de soplado (BUR)	2,5	2,5	2,5	2,5
Producción (kg/h) (lb/h))	68,4 (150,8)	68,2 (150,4)	68,3 (150,5)	68,0 (150,0)
Espesor de la película (µm) ((mil))	50,8 (2,0)	50,8 (2,0)	50,8 (2,0)	50,8 (2,0)
Abertura de boquilla (µm) ((mil))	1.778 (70)	1.778 (70)	1.778 (70)	1.778 (70)
Temperatura del aire (°C) ((°F))	7,2 (45)	7,2 (45)	7,8 (46)	7,8 (46)
Perfil de temperatura (°C) ((°F))				
Cilindro 1	190,6 (375)	190,6 (375)	190,6 (375)	190,6 (375)
Cilindro 2	218,3 (425)	218,3 (425)	218,3 (425)	218,3 (425)
Cilindro 3	215,6 (420)	215,6 (420)	215,6 (420)	215,6 (420)
Cilindro 4	216,1 (421)	215,6 (420)	215,6 (420)	215,6 (420)
Cilindro 5	216,1 (421)	215,6 (420)	226,7 (440)	215,6 (420)
Pantalla	226,1 (439)	226,7 (440)	227,2 (441)	226,7 (440)
Adaptador	226,7 (440)	226,1 (439)	222,2 (432)	226,7 (440)
Rotador	228,3 (443)	232,8 (451)	232,2 (450)	231,7 (449)
Boquilla inferior	231,7 (449)	232,2 (450)	232,2 (450)	232,2 (450)
Boquilla superior	231,1 (448)	232,2 (450)	232,2 (450)	232,2 (450)
Temperatura de la masa fundida	245 (473)	243,3 (470)	241,1 (466)	239,4 (463)

15 Tabla 12: Propiedades físicas de películas producidas con condiciones de procedimiento que se muestran en la Tabla 11.

	Mezcla 1	Mezcla 2	Mezcla 3	Mezcla 4
Transparencia (%)	86	94	91	97
Brillo a 45 grados (%)	62	77	64	80
Brillo a 60 grados (%)	74	102	81	111
Turbidez (%)	11,76	8,26	10,96	7,71

ES 2 765 649 T3

Turbidez - interna (%)	1,48	3,75	1,79	2,76
Turbidez - superficial (%)	10,28	4,51	9,17	4,95
Turbidez superficial/Interna	6,95	1, 20	5,13	1,79
Dardo A (g)	202	136	217	142
Perforación (kN/m ²) ((pie*lb/pulg. ³))	45.390 (51)	44.500 (50)	74.760 (84)	70.310 (79)
Módulo secante al 1% CD (MPa) ((Psi))	372,3 (53.178)	360,4 (51.486)	334,1 (47.730)	354,3 (50.611)
Módulo secante al 2% CD (MPa) ((Psi))	299,6 (42.794)	294,3 (42.043)	272,5 (38.922)	283,3 (40.473)
Módulo secante al 1% MD (MPa) ((Psi))	306,2 (43.741)	316,1 (45.150)	293,1 (41.866)	312,6 (44.659)
Módulo secante al 2% MD (MPa) ((Psi))	262,3 (37.470)	264,7 (37.819)	244,2 (34.879)	257,5 (36.785)
Desgarro de Elmendorf CD (g)	335	601	423	637
Desgarro de Elmendorf MD (g)	149	201	159	266
Tracción última- CD (MPa) ((Psi))	25,12 (3.588)	26,67 (3.810)	30,81 (4.402)	27,64 (3.949)
Dureza - CD (kJ/m ³) ((pie*lb/pulg. ³))	2.090,4 (994)	2.473,2 (1.176)	2.738,2 (1.302)	2.582,5 (1.228)
Alargamiento último - CD (%)	597	663	691	680
Límite elástico - CD (%)	10	13	12	15
Resistencia a la fluencia- CD (MPa) ((Psi))	12,28 (1.754)	12,82 (1.832)	11,98 (1.712)	12,78 (1.825)
Tracción última- MD (MPa) ((Psi))	28,69 (4.099)	28,69 (4.098)	30,49 (4.355)	29,34 (4.191)
Dureza - MD (kJ/m ³) ((pie*lb/pulg. ³))	1.295,5 (616)	2.002,1 (952)	2.212,4 (1.052)	2.195,6 (1.044)
Alargamiento último - MD (%)	222	363	377	396
Límite elástico - MD (%)	109	114	116	111
Resistencia a la fluencia - MD (MPa) ((Psi))	26,05 (3.721)	21,45 (3.064)	22,65 (3.235)	20,64 (2.949)
% de retracción MD a 150 °C	81,3	78,3	79,3	77,4
% de retracción CD a 150 °C	26,2	19,3	26,2	22,2
Tensión de retracción MD (MPa)((Psi))	0,254 (36,3)	0,164 (23,4)	0,195 (27,8)	0,141 (20,2)
Tensión de retracción CD (MPa) ((Psi))	0,0077 (1,1)	0,0063 (0,9)	0,0042 (0,6)	0,0035 (0,5)
Densidad (g/cc)	0,9234	0,9256	0,9231	0,9249
l ₂ (190 °C)	0,2	0,33	0,26	0,40
l ₁₀ 190 °C	3,35	4,72	4,42	5,64
l ₁₀ /l ₂ (190 °C)	16,46	14,37	17,25	14,09

REIVINDICACIONES

1. Un polímero a base de etileno caracterizado por tener una densidad de 0,923 a 0,94 gramos por centímetro cúbico determinada como se define en la descripción, una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 4 a 6 determinada como se define en la descripción, un índice de fluidez en masa fundida (I_2) de 0,05 a menos de 0,5 gramos por 10 minutos, medido de acuerdo con la norma ASTM D 1238, condición 190 °C/2,16 kg, un valor de gpcBR mayor que 0,05 según lo determinado por un índice de ramificación gpcBR, medido por 3D-GPC, y un valor Y de caracterización GPC-LS de 0,4 a 10, en donde el valor Y de caracterización GPC-LS se determina según la siguiente fórmula:

$$Y = \text{Abs} (A/B/(\text{Abs}(x)+0,05))$$

- en la que A es el área entre (a) una línea recta entre un primer punto de intersección y un segundo punto de intersección en los dos valores de peso molecular cc-GPC logarítmico ubicados en la curva de cromatograma LS de concentración normalizada, y (b) la curva de cromatograma LS de concentración normalizada, entre los dos valores de peso molecular cc-GPC logarítmico, y en donde B es el área bajo la curva de cromatograma LS de concentración normalizada entre los dos valores de peso molecular cc-GPC logarítmico; y en la que x se determina de acuerdo con la siguiente fórmula:

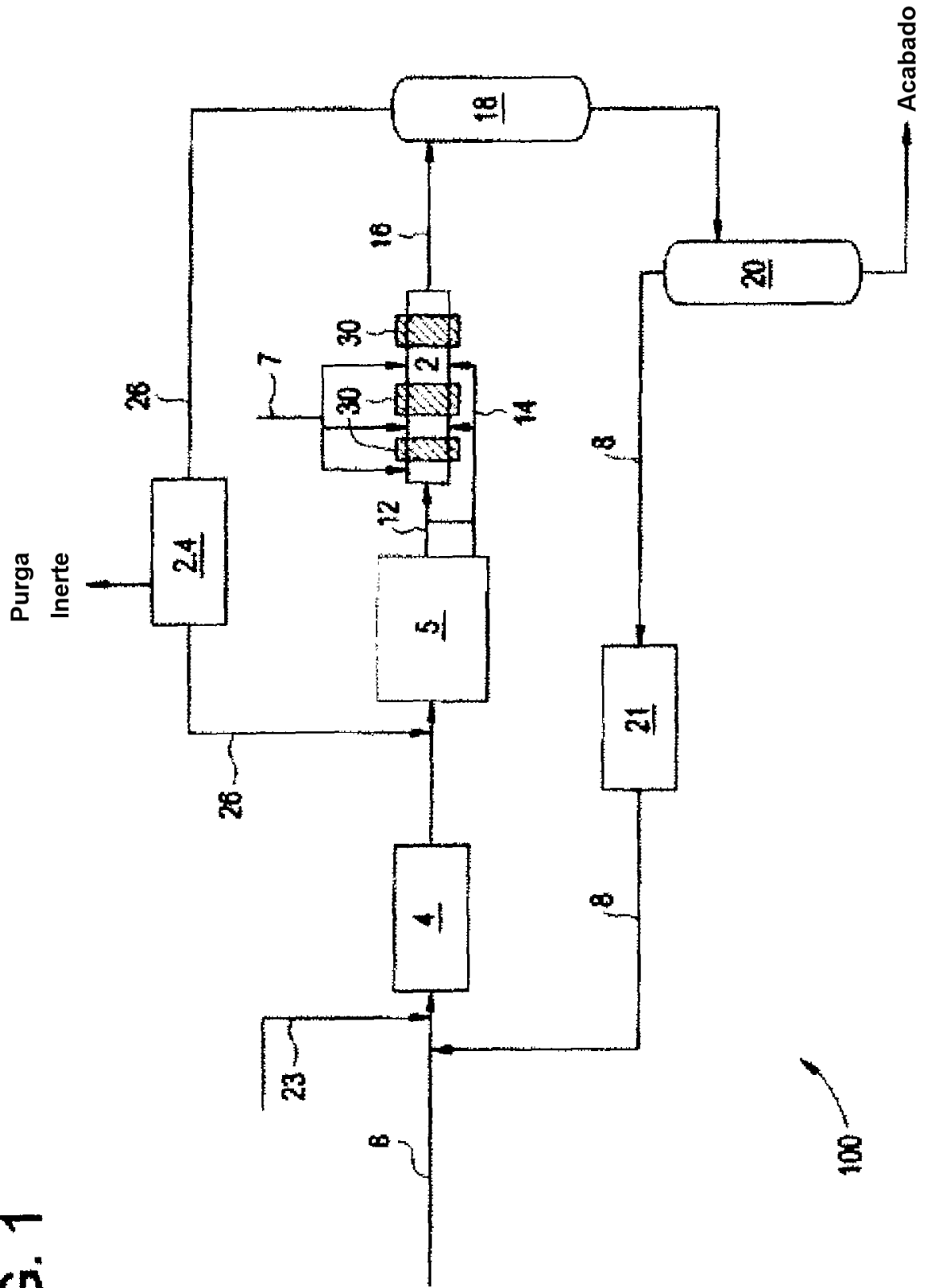
$$x = \frac{\text{respuesta } LS_{(\text{punto } 2, \text{CN})} - \text{respuesta } LS_{(\text{punto } 1, \text{CN})}}{\text{respuesta } LS_{(\text{punto } 2, \text{CN})}} \\ \log MW_{(\text{punto } 2, \text{ccGPC})} - \log MW_{(\text{punto } 1, \text{ccGPC})}$$

- en donde $\text{respuesta } LS_{(\text{Punto } 2, \text{CN})}$ es el valor de respuesta LS de concentración normalizada (CN) para el Punto 2, correspondiente al valor logarítmico de peso molecular cc-GPC de 6,0607, $\text{respuesta } LS_{(\text{Punto } 1, \text{CN})}$ es el valor de respuesta LS de concentración normalizada (CN) para el Punto 1, correspondiente al valor logarítmico de peso molecular cc-GPC de 5,3010, y $\log MW_{(\text{Punto } 2, \text{ccGPC})}$, ccGP es el peso molecular cc-GPC logarítmico para el Punto 2, correspondiente al valor logarítmico de peso molecular cc-GPC de 6,0607, $\log MW_{(\text{Punto } 1, \text{ccGPC})}$, es el peso molecular logarítmico cc-GPC para el Punto 1 correspondiente al valor de peso molecular cc GPC logarítmico de 5,3010; y en donde Abs () es la función matemática de valor absoluto.

2. El polímero a base de etileno de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el polímero a base de etileno es un homopolímero.
3. El polímero a base de etileno de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el polímero a base de etileno es un copolímero.
4. El polímero a base de etileno de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el valor Y es mayor que 0,5.
5. Una composición que comprende el polímero a base de etileno de acuerdo con la reivindicación 1 y al menos un otro polímero natural o sintético.
6. La composición de acuerdo con la reivindicación 5, en donde el polímero sintético se selecciona del grupo que consiste en polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de alta densidad (HDPE) y polietileno de baja densidad (LDPE).
7. La composición de acuerdo con la reivindicación 6, en donde el polímero sintético comprende LLDPE.
8. La composición de acuerdo con la reivindicación 7, en donde el LLDPE comprende menos del 50 por ciento en peso de la composición.
9. Al menos una capa de película que comprende la composición de acuerdo con la reivindicación 7.
10. El polímero de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el polímero tiene un Mw por ccGPC en g/mol, medido como se describe en la descripción, y una viscosidad a cizalladura cero, medida como se describe en la descripción, (η_0)(Pa*s) relación $\log(\eta_0)(\text{Pa*s})$ a 190 ° C) > 12,333*log (Mw ccGPC en g/mol) – 56,367.
11. El polímero de acuerdo con la reivindicación 10, en donde el log (Mw ccGPC en g/mol) es mayor que 4,88.
12. El polímero de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el polímero tiene una resistencia en masa fundida a 190 °C en cN mayor que 9 cN, medida como se describe en la descripción.
13. Al menos una capa de película que comprende el polímero a base de etileno de acuerdo con la reivindicación 1.
14. La capa de película de acuerdo con la reivindicación 13, en donde la capa de película tiene una tensión de retracción en la dirección de la máquina (MD) mayor que 82,7 kPa (12 psi), medida de acuerdo con el método descrito en Y. Jin, T. Hermel-Davidock, T. Karjala, M. Demirors, J. Wang, E. Leyva y D. Allen, "Shrink Force Measurement of Low Shrink Force Films", SPE ANTEC Proceedings, pág. 1264 (2008).

15. El polímero a base de etileno de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el polímero a base de etileno tiene una densidad de 0,923 a 0,935 g/cm³.

FIG. 1



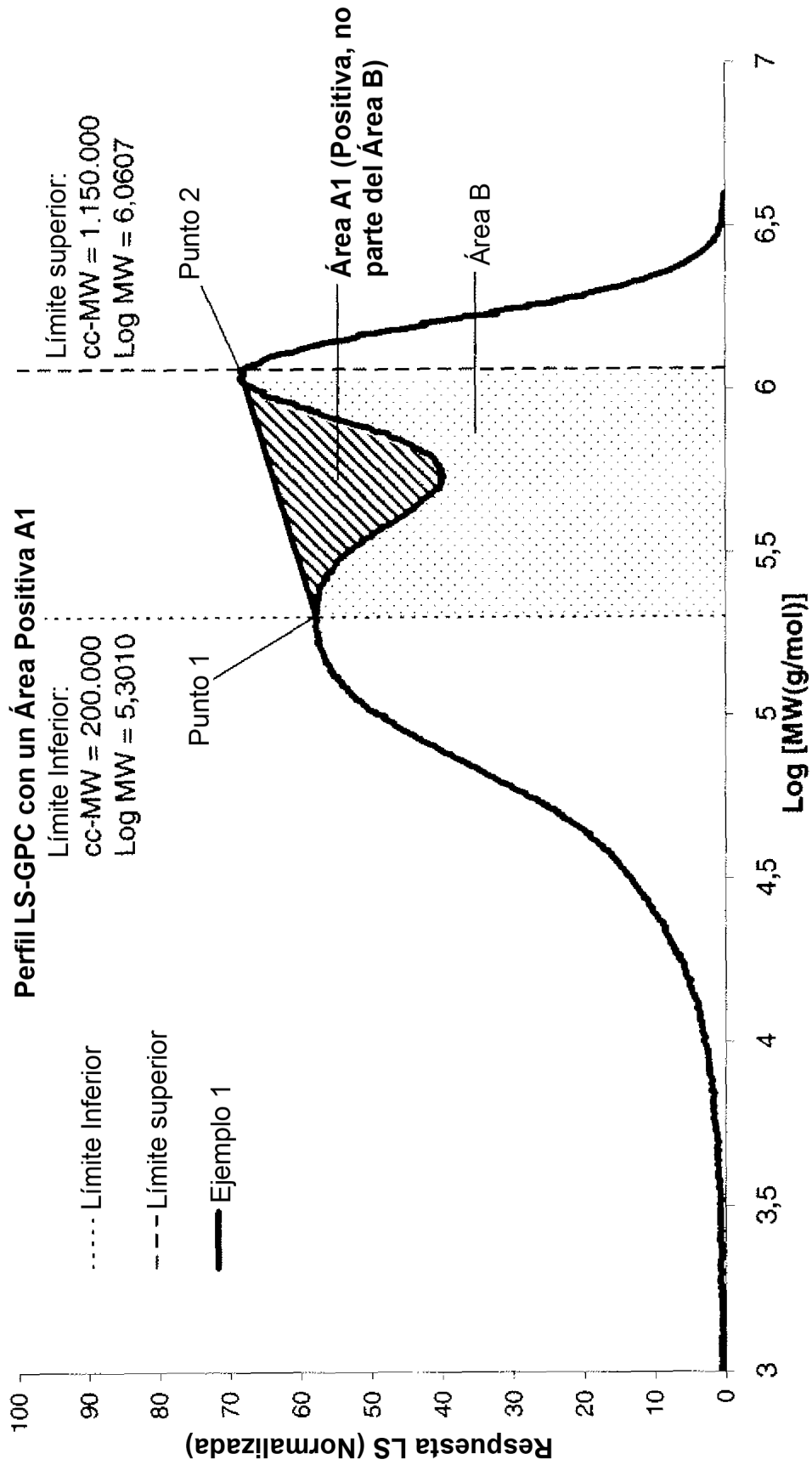


FIG. 2

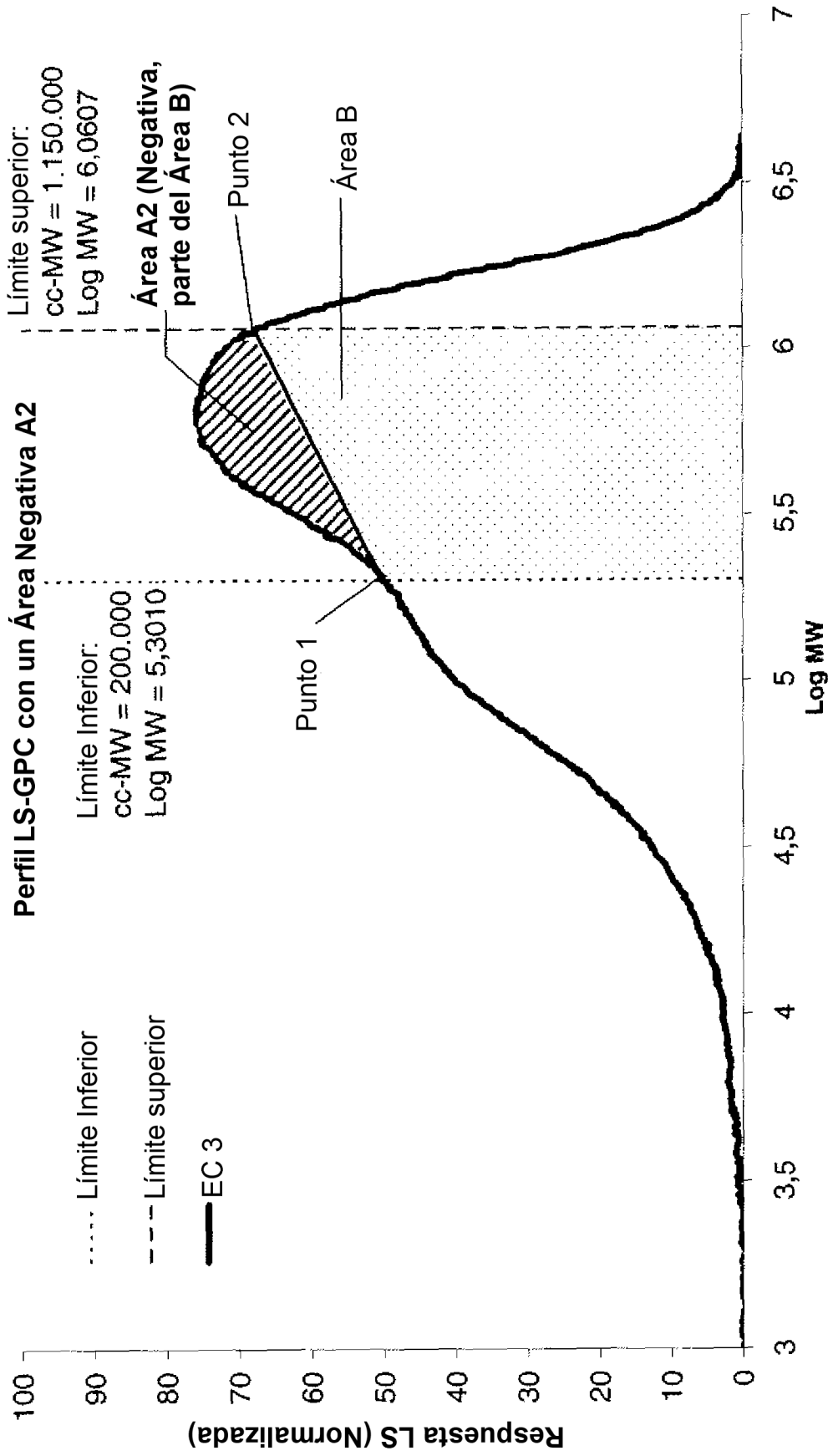


FIG. 3

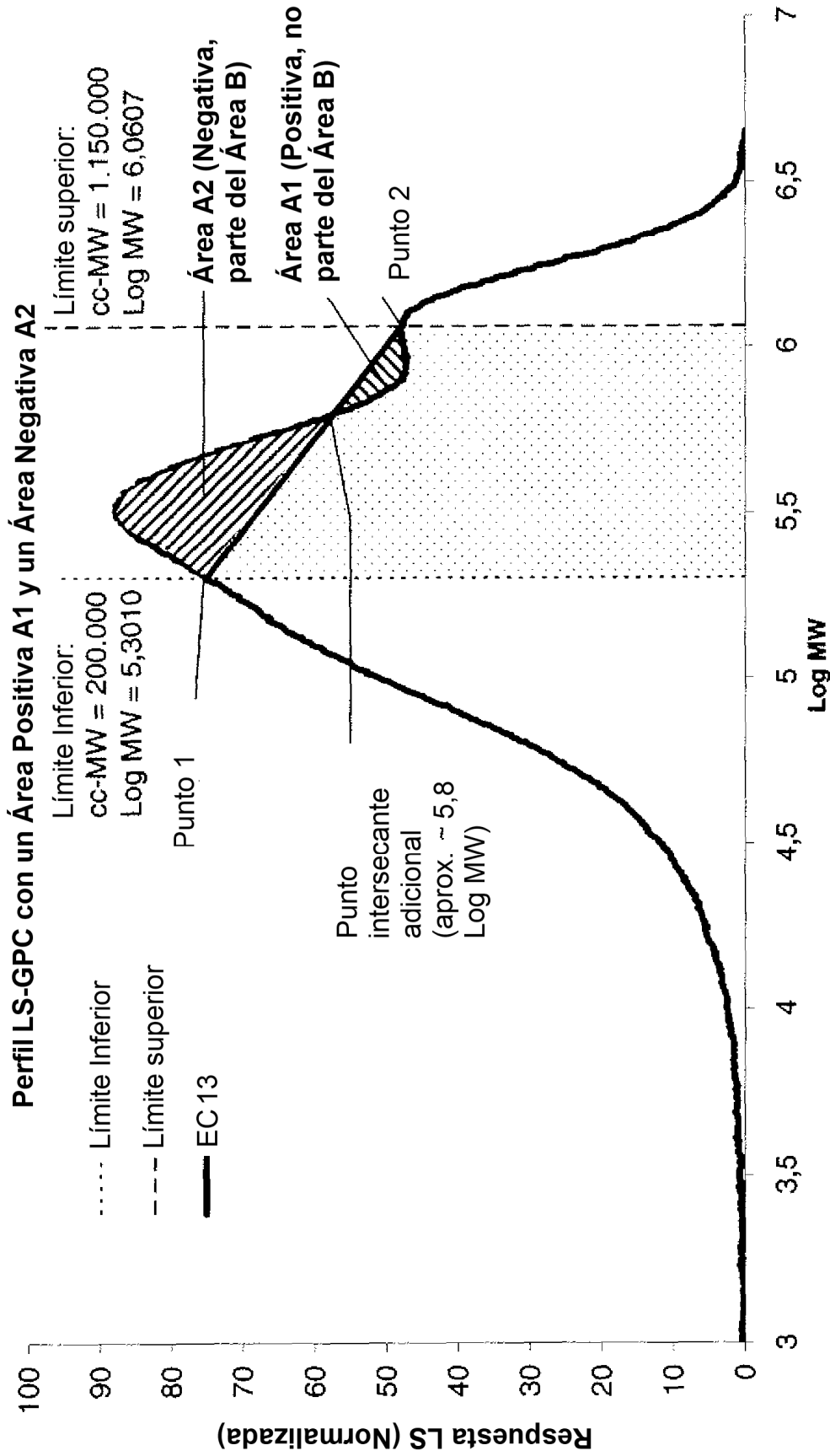


FIG. 4

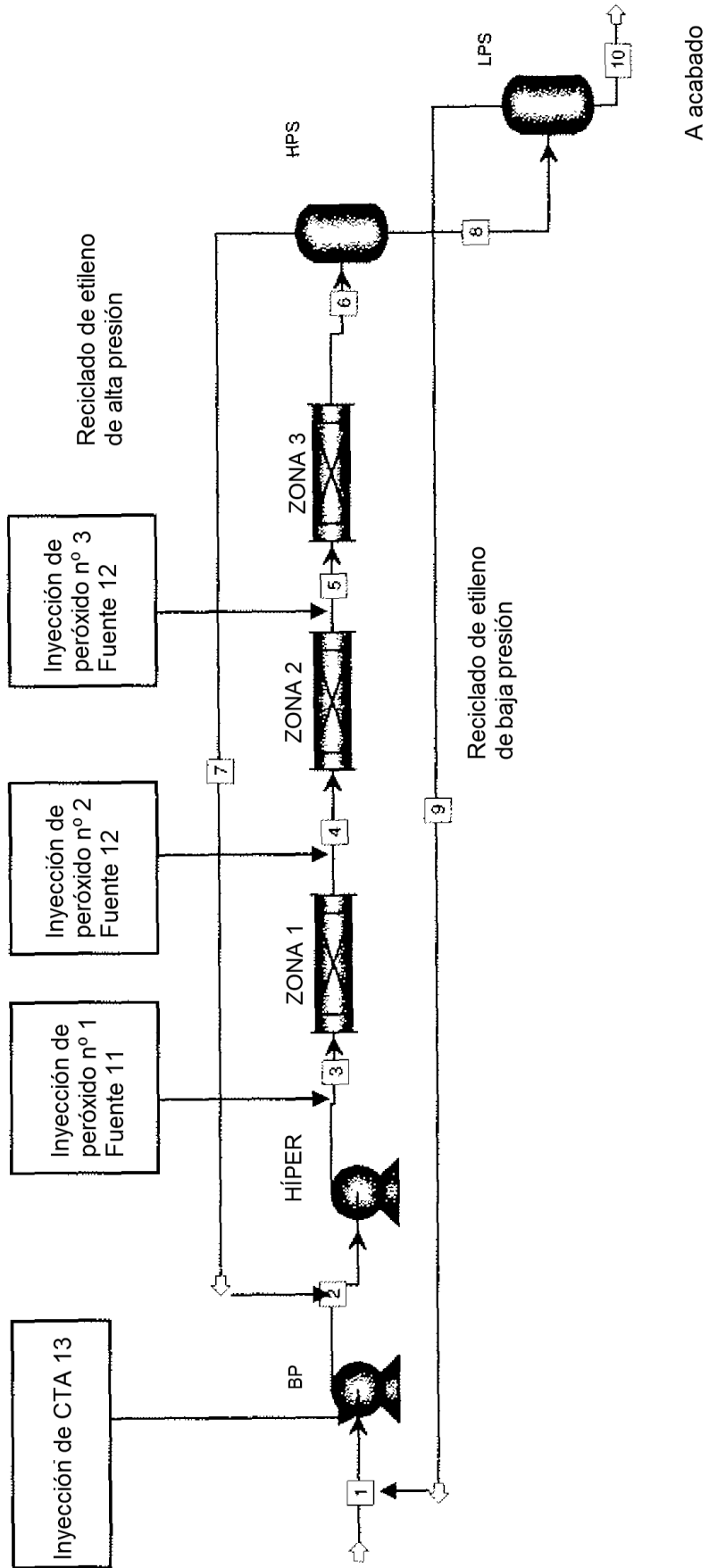


FIG. 5

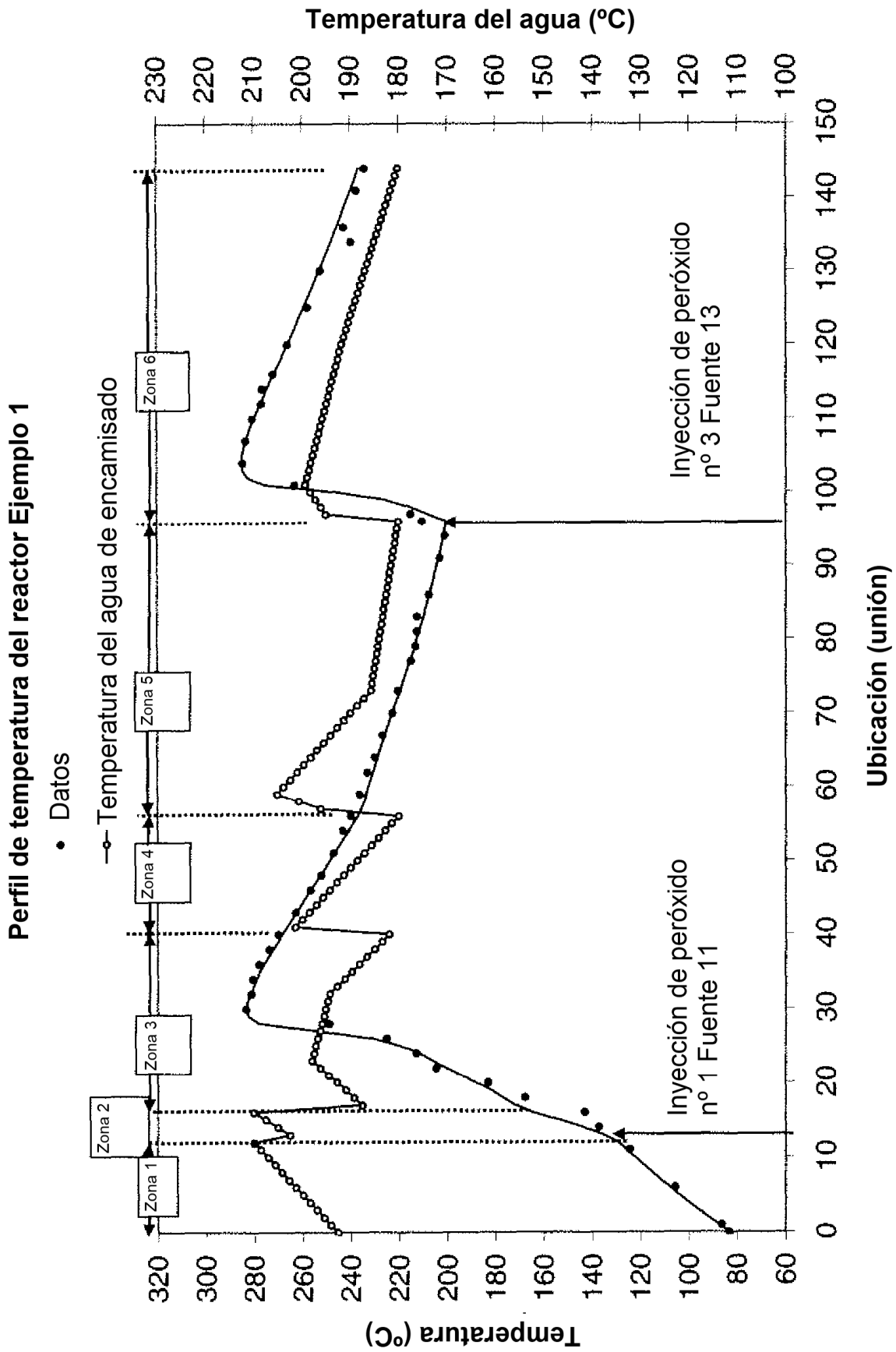


FIG. 6

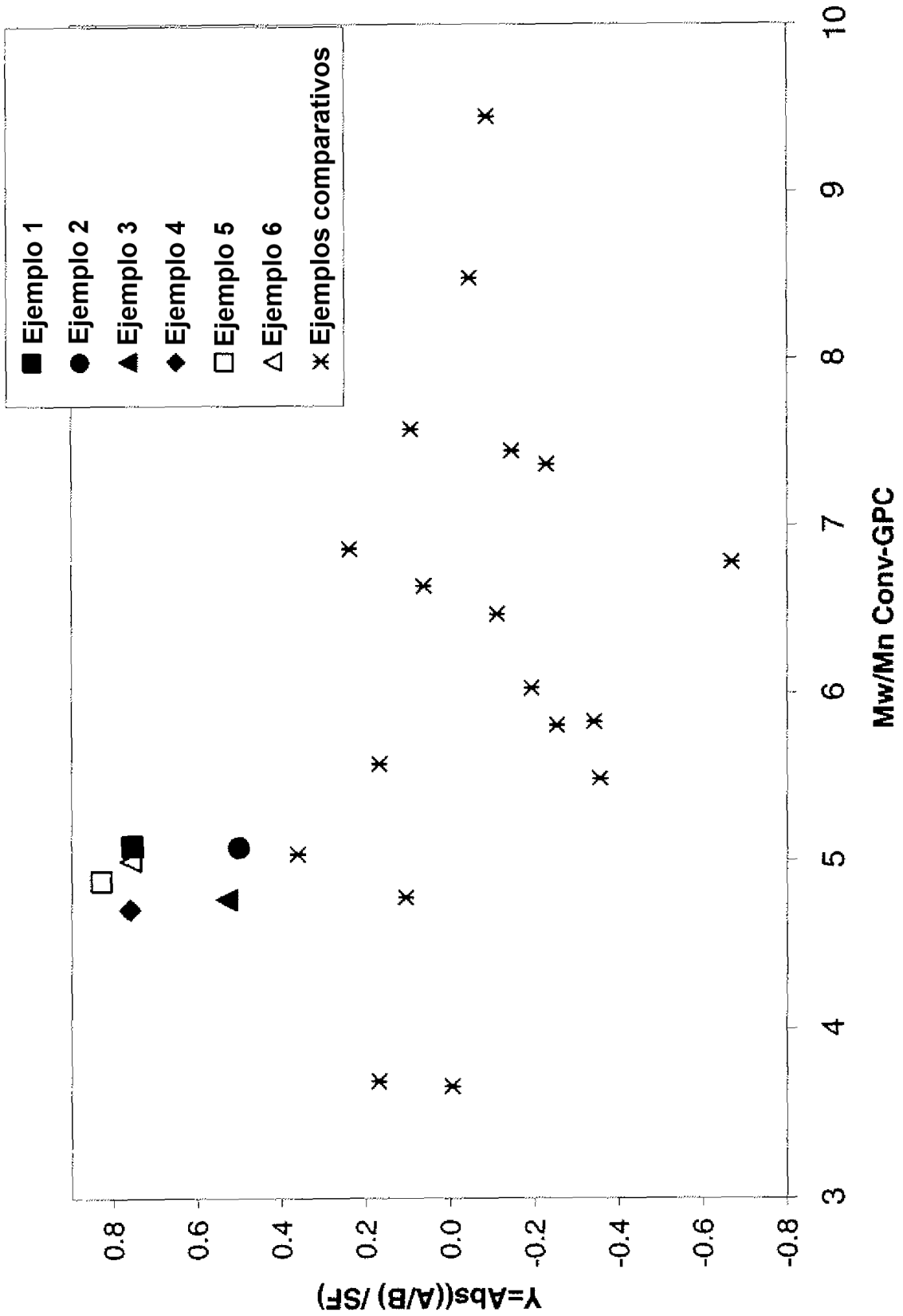


FIG. 7

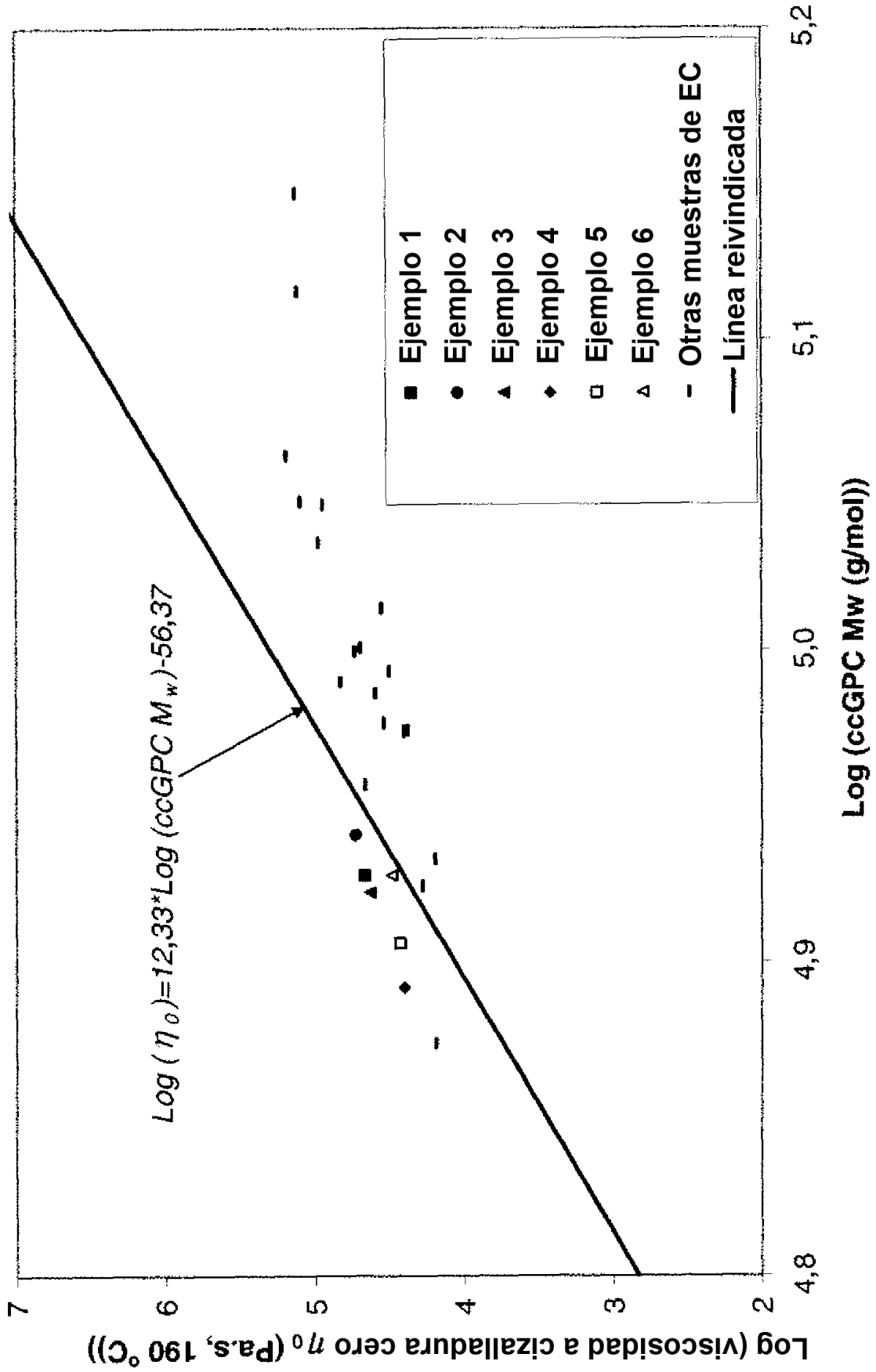


FIG. 8

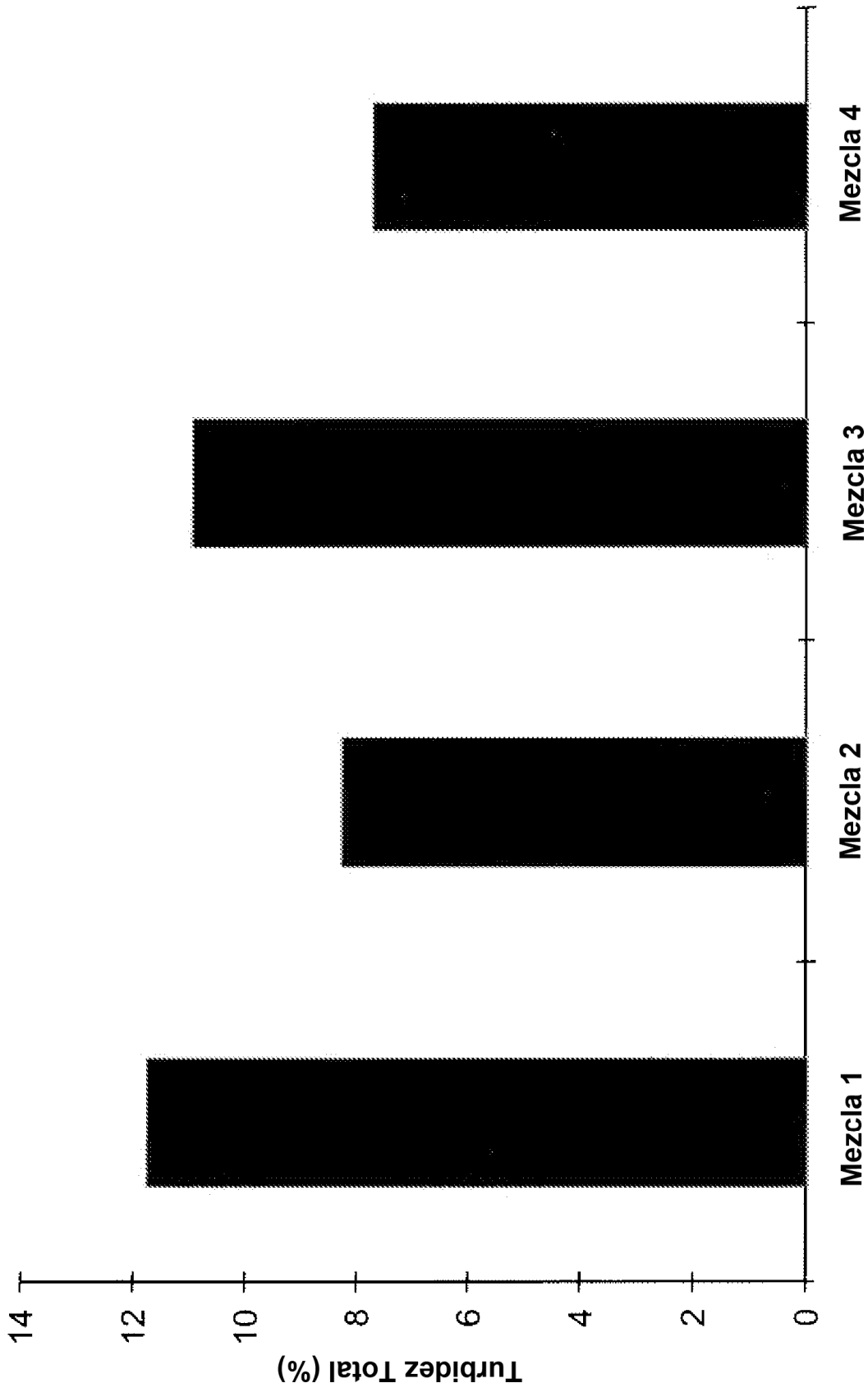


FIG. 9

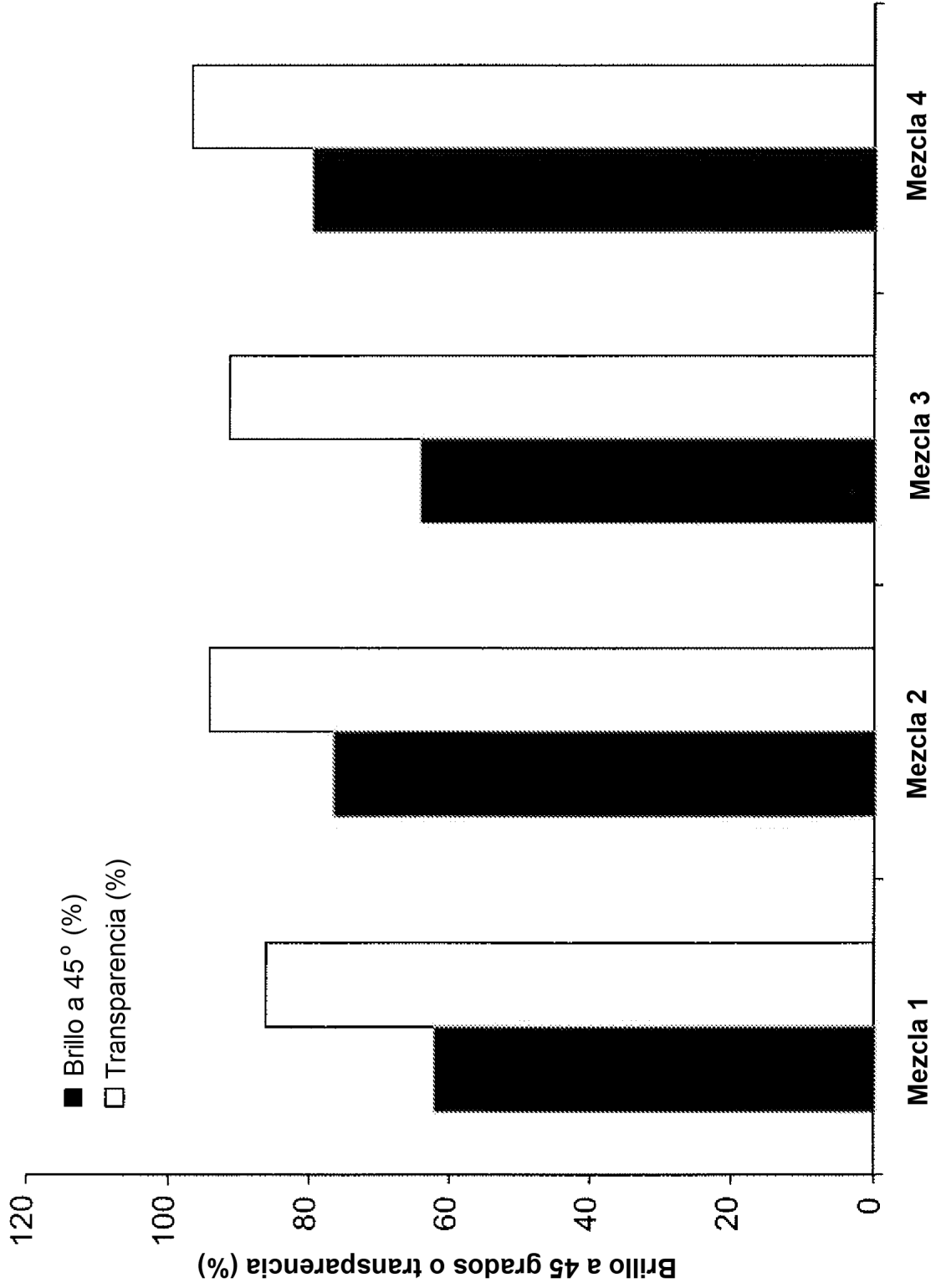


FIG. 10

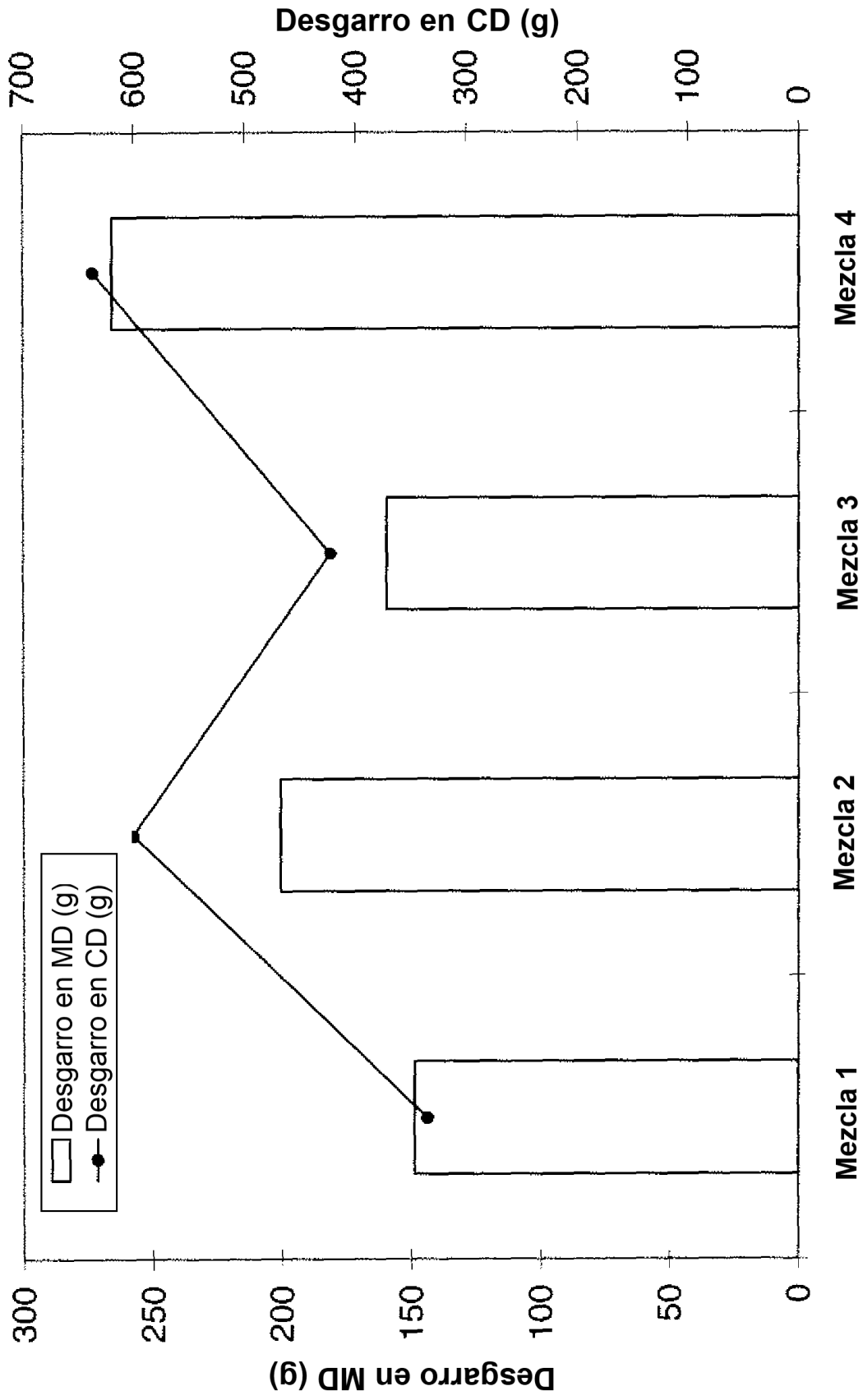


FIG. 11