(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 767 367**

(51) Int. Cl.:

C08L 23/06	(2006.01)
C08L 23/08	(2006.01)
C09D 123/06	(2006.01)
C09D 123/08	(2006.01)
C08F 2/00	(2006.01)
C08F 10/02	(2006.01)
C08F 218/08	(2006.01)
C08F 220/18	(2006.01)
C08L 23/04	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.11.2012** **E 15165718 (6)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2019** **EP 2918634**

(54) Título: **Polímeros a base de etileno de baja densidad con distribuciones amplias de pesos moleculares y contenido de extraíbles bajo**

(30) Prioridad:

23.11.2011 US 201161563186 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.06.2020

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

BERBEE, OTTO J.;
DEN DOELDER, CORNELIS F. J.;
HINRICHS, STEFAN y
KARJALA, TERESA P.

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 767 367 T3

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

DESCRIPCIÓN

Polímeros a base de etileno de baja densidad con distribuciones amplias de pesos moleculares y contenido de extraíbles bajo

Antecedentes

Las resinas para revestimiento por extrusión sobre papel, tablero, aluminio, etc., se diseñan con DPM (distribución de pesos moleculares) amplia y contenido de extraíbles bajo. En la aplicación de revestimiento por extrusión, el polímero se procesa en condiciones de temperatura alta, típicamente por encima de 280 ºC y por debajo de 350 ºC. La DPM amplia (fracción de peso molecular alto) es necesaria para la buena procesabilidad durante el revestimiento (equilibrio entre estrechamiento y velocidad de extrusión), mientras que el contenido de extraíbles bajo es necesario para la formación de humo baja durante el revestimiento, en condiciones de temperatura alta, y/o para la aptitud para contacto alimentario. El PEBD (polietileno de baja densidad) con DPM amplia está caracterizado por moléculas de polímero de peso molecular bajo y alto, y un peso molecular promedio determinará el índice de fluidez. La fracción extraíble aumenta a medida que aumenta la fracción de moléculas de peso molecular bajo, y se mejora aumentando la frecuencia de ramificación de cadena corta en moléculas de peso molecular bajo. En vista de esta combinación de características, hay típicamente un compromiso entre prestaciones del revestimiento y nivel de extraíbles.

Típicamente, las resinas de PEBD con DPM amplia se fabrican en autoclave o combinación de autoclave y reactores tubulares. Las resinas con DPM amplia se pueden conseguir en sistemas de reactor de autoclave favoreciendo la ramificación de cadena larga y a través de la distribución inherente de tiempos de residencia mediante la que las moléculas experimentarán rutas de crecimiento más cortas (peso molecular bajo) o más largas (peso molecular alto).

Los sistemas de reactor de autoclave y tubular difieren entre sí en lo que respecta a la distribución de tiempos de residencia, típicamente uniforme para el tubular y dispersa para las zonas de reactor de autoclave, mientras que las condiciones de polimerización como la temperatura, la presión y las concentraciones de polímero varían ampliamente en los sistemas de reactor tubular y son uniformes o están menos diferenciadas para los sistemas de reactor de autoclave. El tiempo de residencia uniforme en las condiciones del reactor tubular conduce a una DPM más estrecha, por lo tanto, la DPM amplia solo se puede conseguir en reactores tubulares aplicando condiciones de polimerización extremadamente diferenciadas. Estas condiciones de polimerización extremadamente diferenciadas conducen a un nivel de extraíbles superior mediante la formación de moléculas de polímero con peso molecular inferior y/o nivel de ramificación de cadena corta aumentado en la fracción de peso molecular bajo. Sin embargo, un procedimiento de autoclave típicamente funciona a niveles de conversión inferiores, y requiere más capital/energía que un procedimiento tubular.

Por tanto, hay una necesidad de nuevos polímeros a base de etileno con DPM amplia y contenido de extraíbles bajo, adecuados para la aplicación de revestimiento por extrusión, y que se puedan fabricar en un procedimiento tubular. Hay una necesidad adicional de tales polímeros que se puedan preparar sin ninguna modificación química, por ejemplo, el uso de agentes de reticulación en reactores, separadores, extrusoras, etc., o el uso de operaciones de mezcla.

La publicación internacional n.º WO 2007/110127 describe una composición de revestimiento por extrusión que comprende un copolímero de etileno. El copolímero de etileno se obtiene mediante una polimerización que tiene lugar en un reactor tubular a una temperatura máxima entre 300 ºC y 350 ºC. El comonómero es un α,ω-alcadieno bifuncional, que es capaz de actuar como agente de reticulación.

La publicación internacional n.º WO 2006/094723 describe un procedimiento para la preparación de un copolímero de etileno y un monómero copolimerizable con el mismo. La polimerización tiene lugar en un reactor tubular a una temperatura máxima entre 290 ºC y 350 ºC. El comonómero es un (met)acrilato difuncional o superior, y el comonómero se usa en una cantidad entre 0,008 % molar y 0,200 % molar, con respecto a la cantidad de copolímero de etileno. El (met)acrilato difuncional o superior es capaz de actuar como agente de reticulación.

La patente europea EP 0928797B1 describe un homo- o copolímero de etileno que tiene una densidad de entre 0,923 y 0,935 g/cc, y una distribución de pesos moleculares Mp/Mn entre 3 y 10, y que comprende de 0,10 a 0,50 % en peso de unidades derivadas de un compuesto que contiene grupos carbonilo, basado en el peso total del homopolímero o copolímero.

El documento DD276598A3 (traducción inglesa) describe un procedimiento para ajustar y regular las corrientes de gas de entrada para reactores tubulares multizona, con al menos dos corrientes de entrada laterales, para la producción de polímeros de etileno mediante polimerización en masa por radicales libres. La polimerización tiene lugar a presiones por encima de 80 MPa, temperaturas de 373 a 623 K, y en presencia de 10 a 50 ppm de oxígeno, como iniciador de la polimerización.

La patente de EE. UU. 3,334,081 describe un procedimiento continuo para la producción de polímeros de etileno como se lleva a cabo en un reactor tubular, mediante el que el polímero se obtiene a una tasa de conversión superior. En una realización, esta patente describe un procedimiento continuo para la polimerización de etileno en un reactor tubular a una presión de al menos aproximadamente 103,4 MPa (15 000 p.s.i.g), y una temperatura de aproximadamente 90

ºC a aproximadamente 350 ºC, en presencia de un iniciador de radicales libres.

La patente de EE. UU. 3,657,212 describe una producción de homopolímeros de etileno que tienen una densidad específica, mediante polimerización de etileno, bajo la acción de peróxidos orgánicos y oxígeno como iniciadores de la polimerización que generan radicales libres, y de modificadores de la polimerización, a temperatura elevada y presión superatmosférica, en un reactor tubular que tiene dos zonas de reacción sucesivas. Una mezcla de etileno, iniciador de la polimerización y modificador de la polimerización se introduce continuamente al principio de cada zona de reacción. Los homopolímeros de etileno tienen una distribución amplia de pesos moleculares, y se dice que están prácticamente desprovistos de constituyentes de peso molecular muy alto.

DD120200 (traducción inglesa) describe un procedimiento para producir homopolímeros de etileno con una densidad aparente de 0,912 a 0,922 g/cc, en reactores tubulares, mediante polimerización de etileno con iniciadores que forman radicales libres. La polimerización se lleva a cabo en ausencia de reguladores de cadena, y a temperaturas de reactor máximas de 250 a 340 ºC, y presiones de 101,3 MPa a 202,6 MPa (1000 a 2000 atm), y sin peróxidos multifuncionales.

El documento CA2541180 describe mezclas de polímero compuestas por de 25 a 75 % en peso de homopolímero producido en un reactor tubular, y 75 a 25 % en peso de homopolímero de etileno en un reactor de autoclave de alta presión, siempre que cada homopolímero se retire de la zona de reacción antes de mezclarlos. Las mezclas así formadas se dice que tienen una buena combinación de propiedades de estrechamiento y adherencia.

Los sistemas de reactor tubular de dos zonas, habitualmente usados en la técnica anterior, conducen a polímeros con indistintamente DPM demasiado estrecha o nivel de extraíbles demasiado alto (véase también PEBD 160C en la Tabla 4, que también se produce en reactor tubular de dos zonas). La obtención de resinas con DPM amplia, con estos sistemas de reactor requiere típicamente temperaturas máximas extremadamente altas y/o presiones de entrada al reactor bajas, lo que conduce a la formación de material de peso molecular inferior con nivel de ramificación de cadena corta aumentado, lo que conduce a contenidos de extraíbles altos.

Polimerizaciones y/o resinas adicionales se describen en los siguientes documentos: patentes de EE. UU. n.º 2,153,553; 2,897,183; 2,396,791; 3,917,577; 4,287,262; 6,569,962; 6,844,408; 6,949,611; publicaciones de EE. UU. n.º 2007/0225445; 2003/0114607; US2009/0234082; publicaciones internacionales n.º WO 2012/044504; WO 2011/075465; WO 2008/112373; WO 2006/096504; WO 2007/110127; GB1101763; GB1196183; DE2107945 (Resumen); EP0069806A1; EP1777238B1; EP0792318B1; EP2123707A1; y J. Bosch, “The Introduction of Tubular LDPE to the Extrusion Coating Market and the Specifics of the Product,” 12ª conferencia de la división europea PLACE de la TAPPI, 2009, 1-20.

Los procedimientos de polimerización tubular convencionales de la técnica típicamente producen polímeros con DPM amplia con niveles altos de extraíbles. Por tanto, sigue habiendo una necesidad de nuevos polímeros a base de etileno, tales como resinas de PEBD, con DPM amplia y contenido de extraíbles bajo. Estas y otras necesidades han sido satisfechas por la invención siguiente.

Compendio de la invención

La invención proporciona un polímero a base de etileno que comprende las propiedades siguientes:

a) un índice de fluidez (I2) > 2,0 dg/min;

b) una relación de G’ (a G” = 500 Pa, 170ºC) frente a I2: G’ > C + D(I2), donde C = 127,5 Pa y D = - 1,25 Pa/(dg/min) y

c) una relación de extraíble en cloroformo (Clext) frente a G’: Clext. < E + FG’, donde E = 0,20 % en peso y F = 0,060 % en peso/Pa; y

d) una “fracción en peso (p) de peso molecular mayor que 10^6 g/mol, basada en el peso total de polímero, y como se determina mediante CEM(abs),” que cumple la relación siguiente: p < I + J(I2), donde I = 0,080 y J = -4,00 x 10^{-3} min/dg.

Breve descripción de los dibujos

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

La Figura 2 es un esquema de un diagrama de flujo de polimerización.

La Figura 3 representa “Mp(abs) frente a índice de fluidez (I2)” para polímeros comparativos e inventivos.

La Figura 4 representa “extraíble en cloroformo frente a (G’)” para polímeros comparativos e inventivos.

La Figura 5 representa “(G’) frente a índice de fluidez (I2)” para polímeros comparativos e inventivos.

La Figura 6 representa cromatogramas de CEM para un PEBD inventivo y PEBD comparativo.

Descripción detallada

La invención proporciona un polímero a base de etileno que comprende las propiedades siguientes:

a) un índice de fluidez (I2) > 2,0 dg/min;

b) una relación de G' (a G" = 500 Pa, 170ºC) frente a I2: G' > C + D(I2), donde C = 127,5 Pa y D = - 1,25 Pa/(dg/min) y

c) una relación de extraíble en cloroformo (Clext) frente a G': Clext. < E + FG', donde E = 0,20 % en peso y F = 0,060 % en peso/Pa; y

e) una "fracción en peso (p) de peso molecular mayor que 10^6 g/mol, basada en el peso total de polímero, y como se determina mediante CEM(abs)," que cumple la relación siguiente: p < I + J(I2), donde I = 0,080 y J = -4,00 x 10^{-3} min/dg.

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

Como se emplea en la presente memoria, el valor de G' indicado anteriormente es G' para G" = 500 Pa (a 170 ºC).

El polímero a base de etileno comprende una relación de extraíble en cloroformo (Clext) frente a G': Clext. < E + FG', donde E = 0,20 % en peso y F = 0,060 % en peso/Pa. El extraíble en cloroformo se determina mediante el método de ensayo clásico descrito en la presente memoria.

En una realización, el polímero a base de etileno comprende además un nivel de extraíble en cloroformo (Clext) < 7,8 % en peso (% en peso = porcentaje en peso).

El polímero tiene una "fracción en peso (p) de peso molecular mayor de 10^6 g/mol, basada en el peso total de polímero, y como se determina mediante CEM(abs)" que cumple la relación siguiente: p < I + J(I2), donde I = 0,080 y J = -4,00 x 10^{-3} min/dg.

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

En una realización, el polímero a base de etileno se selecciona entre un homopolímero de polietileno o un copolímero a base de etileno; y en donde el comonómero del copolímero a base de etileno se selecciona entre acetato de vinilo, un acrilato de alquilo, CO, ácido acrílico, un comonómero que contiene ácido carboxílico o una monoolefina, o se selecciona entre acetato de vinilo, un acrilato de alquilo, ácido acrílico o una monoolefina. En una realización adicional, el comonómero está presente en una cantidad de 0,5 a 10 % en peso de comonómero, basado en el peso de copolímero.

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

Se entiende que se pueden incorporar trazas de impurezas en la estructura del polímero; por ejemplo, componentes acetilénicos con contenido en trazas bajo (menos de 20 ppm molares en el polímero) pueden estar presentes en la alimentación de etileno según las especificaciones típicas para el etileno (por ejemplo, acetileno en un máximo de 5 ppm molares en el suministro de etileno).

En una realización, el polímero a base de etileno comprende menos de 10 ppm molares de propileno incorporado, basadas en los moles totales de unidades monoméricas en el polímero a base de etileno.

Deseablemente, el polímero inventivo a base de etileno tiene un contenido de geles bajo. Por tanto, la adición directa de agentes de reticulación o comonómeros con capacidad de reticulación no se desea en las polimerizaciones de los polímeros inventivos a base de etileno descritos en la presente memoria.

En una realización, el polímero basado en etileno tiene un nivel de extraíble en n-hexano ≤ 4,5 % en peso. El extraíble en hexano se determina mediante el método de ensayo clásico descrito en la presente memoria.

En una realización, el polímero tiene un nivel de extraíble en n-hexano ≤ 3,7 % en peso.

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

En una realización, el polímero a base de etileno es un copolímero a base de etileno; y en donde el comonómero del copolímero a base de etileno se selecciona entre acetato de vinilo, un acrilato de alquilo, CO, ácido acrílico, un comonómero que contiene ácido carboxílico o una monoolefina. En una realización adicional, el comonómero se

selecciona entre acetato de vinilo, un acrilato de alquilo, ácido acrílico o una monoolefina.

En una realización, el comonómero está presente en una cantidad de 0,5 a 10 % en peso de comonómero, basado en el peso de copolímero.

En una realización, el polímero a base de etileno tiene una relación de Mp(abs) frente a I2: Mp(abs) ≤ A + B(I2), donde A = 2,30 x 10^5 g/mol y B = -8,00 x 10^3 (g/mol)/(dg/min).

En una realización, el polímero a base de etileno tiene un peso molecular medio ponderado Mp(abs) ≤ 200 000 g/mol.

En una realización, el polímero a base de etileno tiene un peso molecular medio ponderado Mp(abs) ≥ G + H(I2), donde G = 1,60 x 10^5 g/mol y H = -8,00 x 10^3 (g/mol)/(dg/min).

En una realización, el polímero a base de etileno tiene un peso molecular medio ponderado Mp(abs) ≥ G + H(I2), donde G = 1,70 x 10^5 g/mol y H = -8,00 x 10^3 (g/mol)/(dg/min).

En una realización, el polímero a base de etileno tiene un peso molecular medio ponderado Mp(abs) ≥ G + H(I2), donde G = 1,80 x 10^5 g/mol y H = -8,00 x 10^3 (g/mol)/(dg/min).

En una realización, el polímero a base de etileno tiene un peso molecular medio ponderado Mp(abs) ≥ 140 000 g/mol.

En una realización, el polímero a base de etileno tiene una relación de G' frente a I2: G' ≥ E + F(I2), donde E = 130 Pa y F = -1,25 Pa/(dg/min).

En una realización, el polímero a base de etileno tiene un I2 ≥ 2,5 g/10 min.

En una realización, el polímero a base de etileno tiene un I2 ≥ 3,0 g/10 min.

En una realización, el polímero a base de etileno tiene un I2 ≤ 40 g/10 min.

En una realización, el polímero a base de etileno tiene un I2 ≤ 30 g/10 min.

En una realización, el polímero a base de etileno tiene un I2 ≤ 20 g/10 min.

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

En una realización, el polímero a base de etileno tiene un G' ≥ 120 Pa.

En una realización, el polímero a base de etileno tiene una densidad de 0,910 a 0,940 g/cc (1 cc = 1 cm^3).

En una realización, el polímero a base de etileno tiene una densidad mayor de, o igual a, 0,9185 g/cc, o mayor de, o igual a, 0,9190 g/cc.

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

La invención también proporciona una composición que comprende un polímero inventivo a base de etileno, como se describe en la presente memoria.

En una realización, la composición comprende más de, o igual a, 90 por ciento en peso, adicionalmente más de, o igual a, 95 por ciento en peso, y adicionalmente más de, o igual a, 98 por ciento en peso de un polímero inventivo a base de etileno, como se describe en la presente memoria.

En una realización, la composición tiene un valor de "estrechamiento" ≤ 150 mm, a una temperatura = 290 ºC, un peso de revestimiento = 25 g/m^2 y una velocidad de línea = 300 m/min.

En una realización, la composición tiene un valor de "estrechamiento" ≤ 145 mm, a una temperatura = 290 ºC, un peso de revestimiento = 25 g/m^2 y una velocidad de línea = 300 m/min.

En una realización, la composición tiene un valor de "estrechamiento" ≤ 140 mm, a una temperatura = 290 ºC, un peso de revestimiento = 25 g/m^2 y una velocidad de línea = 300 m/min.

En una realización, la composición comprende además otro polímero a base de etileno.

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

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

En una realización, el artículo es un revestimiento por extrusión. En otra realización, el artículo es una película.

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

Polimerizaciones

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

La presión en cada zona del reactor de autoclave y tubular del procedimiento es típicamente de 100 a 400, más típicamente de 120 a 360, e incluso más típicamente de 150 a 320 MPa.

La temperatura de polimerización en cada zona del reactor tubular del procedimiento es típicamente de 100 a 400, más típicamente de 130 a 360, e incluso más típicamente de 140 a 330 ºC.

La temperatura de polimerización en cada zona del reactor de autoclave del procedimiento es típicamente de 150 a 300, más típicamente de 165 a 290, e incluso más típicamente de 180 a 280 ºC. Un experto en la técnica entiende que las temperaturas en el autoclave son considerablemente inferiores y menos diferenciadas que las del reactor tubular y, por tanto, típicamente se observan niveles de extraíbles más favorables en los polímeros producidos en sistemas de reactor a base de autoclave.

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

Iniciadores

El procedimiento de la presente invención es un procedimiento de polimerización por radicales libres. El tipo de iniciador de radicales libres que se va a usar en el presente procedimiento no es crítico, pero preferiblemente uno de los iniciadores aplicados debe permitir el funcionamiento a temperatura alta en el intervalo de 300 ºC a 350 ºC. Los iniciadores de radicales libres que se usan generalmente incluyen peróxidos orgánicos, tales como perésteres, percetales, peroxicetonas, percarbonatos y peróxidos multifuncionales cíclicos. Estos iniciadores peroxi orgánicos se usan en cantidades convencionales, típicamente de 0,005 a 0,2 % en peso, basado en el peso de monómeros polimerizables. Los peróxidos se inyectan típicamente como soluciones diluidas en un disolvente adecuado, por ejemplo, en un disolvente hidrocarbonado.

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

En una realización, se añade un iniciador a al menos una zona de reacción de la polimerización, y en donde el iniciador tiene una “temperatura de semivida a un segundo” mayor de 255 ºC, preferiblemente mayor de 260 ºC. En una realización adicional, tales iniciadores se usan a una temperatura de polimerización máxima de 320 ºC a 350 ºC. En una realización adicional, el iniciador comprende al menos un grupo peróxido incorporado en una estructura de anillo.

Los ejemplos de tales iniciadores incluyen, pero no se limitan a, TRIGONOX 301 (3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxonano) y TRIGONOX 311 (3,3,5,7,7-pentametil-1,2,4-trioxepano), ambos comercializados por Akzo Nobel, y HMCH-4-AL (3,3,6,6,9,9-hexametil-1,2,4,5-tetroxonano) comercializado por United Initiators. Véanse también las publicaciones internacionales n.º WO 02/14379 y WO 01/68723.

Agentes de transferencia de cadena (ATC)

Los agentes de transferencia de cadena o telógenos se usan para controlar el índice de fluidez en un procedimiento de polimerización. La transferencia de cadena implica la terminación de cadenas de polímero en crecimiento, por tanto, limita el peso molecular final del material de polímero. Los agentes de transferencia de cadena son típicamente donantes de átomos de hidrógeno que reaccionarán con una cadena de polímero en crecimiento y detendrán la reacción de polimerización de la cadena. Estos agentes pueden ser de muchos tipos diferentes, desde hidrocarburos saturados o hidrocarburos insaturados hasta aldehídos, cetonas o alcoholes. Controlando la concentración del agente de transferencia de cadena seleccionado, se puede controlar la longitud de las cadenas de polímero y, por tanto, el peso molecular, por ejemplo, el peso molecular medio numérico, Mn. El índice de fluidez (IF o I_2) de un polímero, que está relacionado con Mn, se controla de la misma manera.

Los agentes de transferencia de cadena usados en el procedimiento de esta invención incluyen, pero no se limitan a, hidrocarburos alifáticos, tales como, por ejemplo, pentano, hexano, ciclohexano, propeno, penteno o hexeno; cetonas tales como acetona, dietil cetona o diamil cetona; aldehídos tales como formaldehído o acetaldehído; y alcoholes de aldehídos alifáticos saturados tales como metano, etanol, propanol o butanol.

Una manera adicional de influir en el índice de fluidez incluye la acumulación y el control, en las corrientes de reciclado de etileno, de impurezas de etileno entrantes, como metano y etano, productos de la disociación de peróxidos, como

terc-butanol, acetona, etc., y/o componentes del disolvente usados para diluir los iniciadores. Estas impurezas de etileno, productos de la disociación de peróxidos y/o componentes del disolvente de dilución pueden actuar como agentes de transferencia de cadena.

Polímeros

En una realización, los polímeros a base de etileno de esta invención tienen una densidad de 0,914 a 0,940, más típicamente de 0,916 a 0,930 e incluso más típicamente de 0,918 a 0,926 gramos por centímetro cúbico (g/cc o g/cm^3). En una realización, los polímeros a base de etileno de esta invención tienen un índice de fluidez (I_2) de 2 a 20, más típicamente de 2 a 15 e incluso más típicamente de 2 a 10 gramos por 10 minutos (g/10 min) a 190 ºC/2,16 kg.

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

Monómero y comonómeros

El término interpolímero de etileno, como se emplea en la presente descripción y las reivindicaciones, se refiere a polímeros de etileno y uno o más comonómeros. Los comonómeros adecuados para ser usados en los polímeros de etileno de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, monómeros etilénicamente insaturados y especialmente alfa-olefinas C_{3-20}, monóxido de carbono, acetato de vinilo y acrilatos de alquilo C_{2-6}. En una realización, el polímero a base de etileno no contiene comonómeros capaces de reticular cadenas de polímero, por ejemplo, que contienen múltiples insaturaciones o que contienen una funcionalidad acetilénica.

Mezclas

Los polímeros inventivos se pueden mezclar con uno o más polímeros distintos, tales como, pero no limitados a, polietileno lineal de baja densidad (PELBD), copolímeros de etileno con una o más alfa-olefinas, tales como, pero no limitadas a, propileno, buteno-1, penteno-1, 4-metil-penteno-1, penteno-1, hexeno-1 y octeno-1; polietileno de alta densidad (PEAD), tal como los grados de PEAD HD 940-970 comercializados por The Dow Chemical Company. La cantidad de polímero inventivo en la mezcla puede variar ampliamente, pero típicamente es de 10 a 90, o de 15 a 85, o de 20 a 80 por ciento en peso, basado en el peso de los polímeros en la mezcla. Las mezclas de PEBD(inventivo)/PELBD típicamente proporcionan buena óptica, y/o son útiles en la preparación de láminas, y/o son útiles en aplicaciones tales como películas, revestimientos por extrusión, espumas y alambre y cables.

Aditivos

Se pueden añadir uno o más aditivos a una composición que comprende un polímero inventivo. Los aditivos adecuados incluyen estabilizantes; cargas, tales como partículas orgánicas e inorgánicas, que incluyen arcillas, talco, dióxido de titanio, zeolitas, metales pulverulentos, fibras orgánicas e inorgánicas, que incluyen fibras de carbono, fibras de nitruro de silicio, alambre o malla de acero, y cordones de nailon o poliéster, nanopartículas, arcillas, etc.; agentes conferidores de pegajosidad, aceites diluyentes, que incluyen aceites parafínicos o naftalénicos.

Aplicaciones

Una composición inventiva se puede emplear en un abanico de procedimientos convencionales de fabricación de termoplásticos para producir artículos útiles, que incluyen revestimientos por extrusión; películas; y artículos moldeados, tales como moldeados, por soplado, moldeados por inyección o artículos rotomoldeados; espumas; alambre y cable, fibras y tejidos y tejidos no tejidos.

Definiciones

A menos que se indique lo contrario, resulte implícito a partir del contexto, o sea habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes están basados en peso, y todos los métodos de ensayo están vigentes a fecha de presentación de esta divulgación.

El término “composición”, como se emplea en la presente memoria, se refiere a una mezcla de materiales que comprende la composición, así como productos de reacción y productos de descomposición formados a partir de los materiales de la composición.

Los términos “mezcla” o “mezcla de polímeros”, como se emplean, significan una mezcla física íntima (es decir, sin reacción) de dos o más polímeros. Una mezcla puede o no ser miscible (sin separación de fases a nivel molecular). Una mezcla puede o no presentar separación de fases. Una mezcla puede o no contener una o más configuraciones de dominio, como se determinan a partir de espectroscopía electrónica de transmisión, dispersión de la luz, dispersión de rayos X y otros métodos conocidos en la técnica. La mezcla se puede realizar mezclando físicamente los dos o más polímeros a nivel macro (por ejemplo, resinas de mezcla en fundido o composición) o a nivel micro (por ejemplo,

formación simultánea dentro del mismo reactor).

El término “polímero” se refiere a un compuesto preparado polimerizando monómeros, ya sean del mismo o diferente tipo. El término genérico polímero, por tanto, abarca el término homopolímero (que se refiere a polímeros preparados a partir de un solo tipo de monómero y entendiendo que se pueden incorporar trazas de impurezas en la estructura del polímero) y el término “interpolímero” como se define a continuación.

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

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

El término “interpolímero a base de etileno” o “interpolímero de etileno” se refiere a un interpolímero que comprende una cantidad mayoritaria de etileno polimerizado, basada en el peso del interpolímero, y comprende al menos un comonómero.

El término “copolímero a base de etileno” o “copolímero de etileno” se refiere a un interpolímero que comprende una cantidad mayoritaria de etileno polimerizado, basada en el peso del copolímero, y solo un comonómero (por tanto, solo dos tipos de monómero).

Los términos “productos a base de autoclave” o “polímeros a base de autoclave”, como se emplea en la presente memoria, se refiere a polímeros preparados en un autoclave, una combinación autoclave/autoclave o reactor de autoclave/tubular.

Los términos “que comprende”, “que incluye”, “que tiene” y sus derivados, no están destinados a excluir la presencia de cualquier componente, etapa o procedimiento adicional, ya sea o no el mismo que se describe específicamente. Con el fin de evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas mediante el uso del término “que comprende” pueden incluir cualquier aditivo, adyuvante o compuesto adicional, ya sea o no polimérico, a menos que se indique lo contrario. Por el contrario, el término “que consiste esencialmente en” excluye del alcance de cualquier mención posterior cualquier otro componente, etapa o procedimiento, excepto aquellos que no sean esenciales para el funcionamiento. El término “que consiste en” excluye cualquier componente, etapa o procedimiento no delimitado o enumerado específicamente.

Métodos de ensayo

Densidad: las muestras para medición de la densidad se preparan según la ASTM D 1928. Las muestras de polímero se prensan a 190 ºC y 206,8 MPa (30 000 psi) durante tres minutos, y a continuación a 21 ºC y 207 MPa durante un minuto. Las mediciones se realizan en un plazo de una hora a partir del prensado de la muestra usando el Método B de la ASTM D792.

Índice de fluidez: el índice de fluidez, o I_2, (gramos/10 minutos o dg/min) se mide según la condición de 190 ºC/2,16 kg de la ASTM D 1238. I_{10} se mide con la condición de 190 ºC/10 kg de la ASTM D 1238.

Cromatografía de exclusión molecular con detector triple (CEM-DT): El análisis por CEM-DT a alta temperatura se realiza en un instrumento ALLIANCE GPCV2000 (Waters Corp.) ajustado a 145 ºC. El caudal para la CEM es 1 mL/min. El volumen de inyección es 218,5 µL. El conjunto de columnas consiste en cuatro columnas A mezcladas (partículas de 20 µm; 7,5 x 300 mm; Polymer Laboratories Ltd).

La detección se consigue usando un detector IR4 de PolymerChAR, equipado con un sensor de CH; un detector de difracción de la luz multiángulo (MALS) Dawn DSP de Wyatt Technology (Wyatt Technology Corp., Santa Bárbara, CA, EE. UU.), equipado con un láser de iones argón de 30 mW que funciona a λ = 488 nm; y un detector de viscosidad de tres capilares de Waters. El detector MALS se calibra midiendo la intensidad de difracción del disolvente TCB. La normalización de los fotodiodos se realiza inyectando SRM 1483, un polietileno de alta densidad con peso molecular medio ponderado (Mp) de 32 100 y polidispersidad (distribución de pesos moleculares) de 1,11. Se usa un incremento del índice de refracción específico (*dn*/*dc*) de -0,104 mL/mg, para polietileno en 1,2,4-triclorobenceno (TCB).

La calibración convencional de la CEM se realiza con 20 patrones de PS estrechos (Polymer Laboratories Ltd.) con pesos moleculares en el intervalo 580-7 500 000 g/mol. Los pesos moleculares máximos del patrón de poliestireno se convierten a pesos moleculares de polietileno usando la ecuación siguiente:

$$M_{polietileno} = A \times (M_{poliestireno})^{\backslash B},$$

con A = 0,39 y B = 1. El valor de A se determina usando un homopolímero de polietileno de alta densidad (PEAD) lineal con Mp de 115 000 g/mol. El material de referencia de PEAD también se usa para calibrar el detector IR y el viscosímetro suponiendo 100 % de recuperación de masa y una viscosidad intrínseca de 1,873 dL/g.

Se usa 1,2,4-triclorobenceno destilado de grado “Baker Analyzed” (J.T. Baker, Deventer, Países Bajos), que contiene 200 ppm de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (Merck, Hohenbrunn, Alemania), como disolvente para la preparación de muestras, así como para el experimento de CEM-3Det. El PEAD SRM 1483 se obtiene del Instituto Nacional de Normas y Tecnología de EE. UU. (Gaithersburg, MD, EE. UU.).

Las soluciones de PEAD se preparan disolviendo las muestras con agitación suave durante tres horas a 160 ºC. Los patrones de PS se disuelven en las mismas condiciones durante 30 minutos. La concentración de la muestra es 1,5 mg/mL, y las concentraciones de poliestireno son 0,2 mg/mL.

Un detector MALS mide la señal dispersada a partir de polímeros o partículas en una muestra bajo diferentes ángulos de difracción θ. La ecuación básica de dispersión de la luz (de M. Anderson, B. Wittgren, K.-G. Wahlund, Anal. Chem. 75, 4279 (2003)) se puede expresar como se indica a continuación:

$$\sqrt{\frac{Kc}{R_\theta}} = \sqrt{\frac{1}{M} + \frac{16\pi^2}{3\lambda^2}\frac{1}{M}Rg^2 \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)} \ ,$$

donde R_θ es la relación Rayleigh de exceso, K es una constante óptica que es dependiente, entre otras cosas, del incremento del índice de refracción específico *(dn/dc),* c es la concentración del soluto, M es el peso molecular, R_g es el radio de giro y λ es la longitud de onda de la luz incidente. El cálculo del peso molecular y radio de giro a partir de los datos de dispersión de la luz requiere la extrapolación a ángulo cero (véase también P.J. Wyatt, Anal. Chim. Acta 272, 1 (1993)). Esto se hace representando gráficamente $(Kc/R_\theta)^{1/2}$ en función de $\sin^2(\theta/2)$ en la denominada representación gráfica de Debye. El peso molecular se puede calcular a partir de la intersección con la ordenada, y el radio de giro a partir de la pendiente inicial de la curva, El segundo coeficiente virial se supone que es despreciable. Las cifras de viscosidad intrínseca se calculan a partir de las señales del detector de viscosidad y concentración tomando la relación de la viscosidad específica y la concentración en cada fracción de elución.

El programa ASTRA 4.72 (Wyatt Technology Corp.) se usa para recoger las señales del detector IR, el viscosímetro y el detector MALS, y para realizar los cálculos.

Los pesos moleculares calculados, p. ej., el peso molecular medio ponderado absoluto Mp(abs) y las distribuciones de pesos moleculares absolutos (p. ej., Mp(abs)/Mn(abs)) se obtienen usando una constante de dispersión de la luz obtenida a partir de uno o más de los patrones de polietileno mencionados y un coeficiente de concentración del índice de refracción, dn/dc, de 0,104. Generalmente, la respuesta del detector de masas y la constante de dispersión de la luz se deben determinar a partir de un patrón lineal con un peso molecular en exceso de aproximadamente 50 000 Daltons. La calibración del viscosímetro se puede lograr usando los métodos descritos por el fabricante o, alternativamente, usando los valores publicados de patrones lineales adecuados tales como los Materiales de Referencia Certificados (MRC) 1475a, 1482a, 1483 o 1484a. Las concentraciones cromatográficas se suponen lo suficientemente bajas como para no tener que abordar los efectos del 2º coeficiente virial (efectos de la concentración sobre el peso molecular).

La curva de DPM(abs) a partir de CEM-DT se resume con tres parámetros característicos: el peso molecular medio ponderado absoluto Mp(abs), el peso molecular medio numérico absoluto Mn(abs) y p, donde p se define como “fracción en peso de peso molecular mayor de 10^6 g/mol, basada en el peso total de polímero, y como se determina mediante CEM(abs).”

La Figura 6 presenta la DPM(abs) para el ejemplo comparativo PT7007 y el ejemplo inventivo 3. Además, una línea vertical, como se muestra en esta figura, indica el límite de integración inferior para determinar “p”. Por tanto, en la práctica, “p” es el área bajo la curva a la derecha de esta línea vertical.

En forma de ecuación, los parámetros se determinan como se indica a continuación. La integración numérica a partir de la tabla de “logM” y “dp/dlogM” se realiza típicamente con la regla trapezoidal

$$Mp(abs) = \int_{-\infty}^{\infty} M \frac{dp}{dlogM}\, dlogM \ ,$$

$$Mn(abs) = \frac{1}{\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{M}\frac{dp}{dlogM}\, dlogM} \ , \ y$$

$$w = \int_{6}^{\infty} \frac{dp}{dlogM}\, dlogM \, .$$

G' reológico

La muestra usada en la medición de G' se preparó a partir de una placa de moldeo por compresión. Una pieza de hoja delgada de aluminio se colocó sobre una contraplaca, y una plantilla o molde se colocó sobre la parte superior de la contraplaca. Aproximadamente 12 gramos de resina se colocaron en el molde, y una segunda pieza de hoja delgada de aluminio se colocó sobre la resina y el molde. Una segunda contraplaca se colocó a continuación sobre la parte superior de la hoja delgada de aluminio. El conjunto total se colocó en una prensa de moldeo por compresión, que se hizo funcionar en las condiciones siguientes: 3 min a 150 ºC, a 1 MPa (10 bar) de presión, seguidos de 1 min a 150 ºC, a 15 MPa (150 bar), seguido de un enfriamiento rápido de "1,5 min" a temperatura ambiente, a 15 MPa (150 bar). Se estampó un disco de 25 mm a partir de la placa moldeada por compresión. El espesor de este disco fue aproximadamente 2,0 mm.

La medición reológica para determinar G' se realizó en un ambiente de nitrógeno, a 170 ºC, y una deformación de 10 %. El disco estampado se colocó entre las dos placas paralelas de "25 mm" situadas en un horno del reómetro ARES-1 (Rheometrics SC), que se precalentó, durante al menos 30 minutos, a 170 ºC, y el intersticio de las placas paralelas de "25 mm" se redujo lentamente a 1,65 mm. La muestra se permitió que permaneciera a continuación durante exactamente 5 minutos en estas condiciones. A continuación, se abrió el horno, la muestra en exceso se recortó cuidadosamente alrededor del borde de las placas y se cerró el horno. El módulo de memoria y módulo de pérdida de la muestra se midieron por medio de una cizalla oscilatoria de amplitud pequeña según un barrido de frecuencia decreciente de 100 a 0,1 rad/s (cuando se podía obtener un valor de G" inferior a 500 Pa a 0,1 rad/s), o de 100 a 0,01 rad/s. Para cada barrido de frecuencia, se usaron 10 puntos (espaciados logarítmicamente) para cada década de frecuencia.

Los datos se representaron gráficamente (G' (eje Y) frente a G" (eje X)) en una escala log-log. La escala del eje Y cubrió el intervalo de 10 a 1000 Pa, mientras que la escala del eje X cubrió el intervalo de 100 a 1000 Pa. El programa Orchestrator se usó para seleccionar los datos en la región en la que G" se encontraba entre 200 y 800 Pa (o usando al menos 4 puntos de datos). Los datos se ajustaron a un modelo polinomial logarítmico usando la ecuación de ajuste $Y = C1 + C2 \ln(x)$. Usando el programa Orchestrator software, se determinó G' a G" igual a 500 Pa mediante interpolación.

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

Método clásico para extraíble en hexano

Los pelets de polímero (procedentes del procedimiento de polimerización y peletización sin modificación adicional, aproximadamente 2,2 gramos de pelets prensados en una película) se prensaron en una prensa Carver, a un espesor de 76,2 µm a 101,6 µm (3,0-4,0 mils). Los pelets se prensaron a 190 ºC, durante tres minutos, a 13345 N (3000 lbf), y a continuación a 190 ºC, durante tres minutos, a 177929 N (40 000lbf). Se usaron guantes exentos de residuos (PIP* CleanTeam* Cotton Lisle Inspection Gloves, número de pieza: 97-501) para no contaminar las películas con aceites residuales procedentes de las manos del operador. Las películas se cortaron en cuadrados de "2,54 cm x 2,54 cm" ("1 pulgada x 1 pulgada)" y se pesaron. Se usaron suficientes muestras de película, tal como que se usaron "2,5 g" de muestras de película para cada extracción. Las películas se extrajeron a continuación durante dos horas, en un recipiente de hexano que contenía aproximadamente 1000 ml de hexano, a "49,5 ± 0,5 ºC" en un baño de agua caliente. El hexano usado fue una mezcla isomérica de "hexanos" (por ejemplo, Hexanes (Optima), Fisher Chemical, fase móvil de alta pureza para CLAR y/o disolvente de extracción para aplicaciones de CG, 99,9 % mín mediante CG). Después de dos horas, las películas se retiraron, se lavaron en hexano limpio, se secaron inicialmente con nitrógeno y a continuación de secaron adicionalmente en un horno de vacío (80 ± 5 ºC) con vacío total (horno de vacío ISOTEMP, Modelo 281A a aproximadamente 76,2 cm (30 pulgadas) de Hg durante dos horas. Las películas se colocaron a continuación en un desecador, y se permitió que enfriaran a temperatura ambiente durante un mínimo de una hora. A continuación, las películas se volvieron a pesar, y se calculó la cantidad de pérdida de masa debida a la extracción en hexano.

Método clásico para extraíble en cloroformo

Se usó un sistema de extracción automático SOXTEC Avanti 2050 de FOSS, con unidad de control 2050 y unidad motriz 2050, para la extracción en cloroformo. Se usó cloroformo con una pureza de al menos 99 % (J.T. Baker código 7386 o equivalente). Una cantidad de 6-8 gramos de pelets (procedentes de la polimerización y peletización sin modificación adicional; 25-45 pelets por gramo) se pesó en un crisol; se añadieron 180 mL de disolvente (cloroformo), y la muestra se llevó a ebullición a una temperatura ajustada de 180 ºC durante un tiempo de ebullición de 3,5 horas. Los pelets se sumergieron en el disolvente de ebullición durante el tiempo de ebullición. Después de la etapa de ebullición, se usó una etapa de lavado de 3,5 horas. El disolvente de lavado fue cloroformo. Las muestras se levantaron por encima de la superficie del disolvente de ebullición, que condensó y volvió como reflujo al crisol; mientras tanto, la muestra de pelet se lavó a una velocidad de aproximadamente 180 gotas por minuto. Después de la etapa de lavado, el disolvente de cloroformo en el crisol se recuperó parcialmente mediante el instrumento para su uso posterior. El disolvente que permaneció en el crisol se evaporó, y se retuvo y midió el extracto de polímero.

Experimental

Ejemplo C (Comparativo)

La polimerización se llevó a cabo en un reactor tubular con tres zonas de reacción. En cada zona de reacción, se usó agua a presión para enfriar y/o calentar el medio de reacción, haciendo circular este agua a través de la camisa del reactor. La presión de entrada fue 210 MPa (2100 bar), y la caída de presión a lo largo de todo el sistema del reactor tubular fue aproximadamente 30 MPa (300 bar). Cada zona de reacción tenía una entrada y una salida. Cada corriente de entrada consistió en la corriente de salida procedente de la zona de reacción anterior y/o una corriente de alimentación rica en etileno añadida. El etileno se suministró según una especificación, que permitía trazas (máximo de 5 ppm molares) de acetileno en el etileno. Por tanto, la cantidad potencial máxima de acetileno incorporado en el polímero es menor de, o igual a, 16 ppm molares, basada en los moles totales de unidades monoméricas en el polímero a base de etileno (véase el nivel de conversión en la Tabla 3). El etileno no convertido, y otros componentes gaseosos en la salida del reactor, se reciclaron a través de reciclados a alta presión y baja presión, y se comprimieron y distribuyeron a través de un impulsor, un compresor primario y un hipercompresor (secundario), según el diagrama de flujo presentado en la Figura 1. Los peróxidos orgánicos (véase la Tabla 3) se alimentaron en cada zona de reacción. Se usó propionaldehído (PA) como agente de transferencia de cadena, y estuvo presente en cada entrada de las zonas de reacción procedente de los flujos de reciclado a baja presión y alta presión (n.º 13 y n.º 15), así como de la corriente de reposición de ATC n.º 7 y/o la corriente n.º 6 recientemente inyectadas. En este ejemplo comparativo, la relación en peso entre las corrientes de “reposición de ATC” n.º 7 y n.º 6 fue 0,25.

Después de alcanzar la primera temperatura máxima (temperatura máxima) en la zona de reacción 1, el medio de reacción se enfrió con la ayuda del agua a presión. En la salida de la zona de reacción 1, el medio de reacción se enfrió adicionalmente inyectando una corriente de alimentación rica en etileno fría y reciente (n.º 20), y la reacción se reinició alimentando un peróxido orgánico. Este procedimiento se repitió al final de la segunda zona de reacción para hacer posible la polimerización adicional en la tercera zona de reacción. El polímero se extruyó y peletizó (aproximadamente 30 pelets por gramo), usando una extrusora de un único husillo a una temperatura de fusión en torno a 230-250 ºC. La relación en peso de las corrientes de alimentación ricas en etileno a las tres zonas de reacción fue 1,00:0,75:0,25. Los valores de R2 y R3 fueron cada uno 0,45. Los valores de R se calcularon según la solicitud provisional de EE. UU. n.º 61/548996 (solicitud internacional n.º PCT/US12/059469). Rn (n = número de la zona de reacción, n > 1), que es la relación de “fracción másica de etileno fresco alimentada a la primera zona de reacción (ZR1)” a “fracción másica de etileno fresco alimentado a la n-ésima zona de reacción (ZRn)”, es (Rn = ZR1/ZRn). La velocidad del procedimiento interno fue aproximadamente 12,5, 9 y 11 m/s para la 1ª, 2ª y 3ª zona de reacción, respectivamente. Se puede encontrar información adicional en las Tablas 2 y 3.

Ejemplo E (Comparativo)

La polimerización se llevó a cabo en un reactor tubular con tres zonas de reacción, como se comentó anteriormente. Todas las condiciones del procedimiento son las mismas que para el Ejemplo C, excepto que se cambió la composición del iniciador. En este ejemplo, se usó TETMP adicional como iniciador. Los valores de R2 y R3 fueron cada uno 0,46.

Ejemplo F (Comparativo)

La polimerización se llevó a cabo en un reactor tubular con tres zonas de reacción, como se comentó anteriormente. El etileno no convertido, y otros componentes gaseosos en la salida del reactor, se reciclaron a través de reciclados a alta presión y baja presión, y se comprimieron y distribuyeron a través del impulsor, compresor primario e hipercompresor (secundario) según el diagrama de flujo 2 como se presenta en la Figura 2.

En cada zona de reacción, la polimerización se inició con peróxidos orgánicos como se describe en el Ejemplo comparativo E. Después de alcanzar la primera temperatura máxima en la zona de reacción 1, el medio de reacción se enfrió con agua a presión. En la salida de la primera zona de reacción, el medio de reacción se enfrió adicionalmente inyectando una corriente de alimentación rica en etileno fría y reciente (n.º 20), y la reacción se volvió a iniciar alimentando peróxido orgánico en la zona de reacción. Este procedimiento se repitió al final de la segunda zona de reacción para hacer posible la polimerización adicional en la tercera zona de reacción. Las temperaturas máximas fueron 330 ºC/319 º/306 ºC, respectivamente.

La relación en peso de las corrientes de alimentación ricas en etileno a las tres zonas de reacción fue 1,00:0,75:0,25. Para el agente de transferencia de cadena se usó propileno, y estuvo presente en cada entrada del reactor procedente de los flujos de reciclado a baja y alta presión (n.º 13 y n.º 15), así como de la corriente de reposición de ATC n.º 7 y/o la corriente n.º 6 recientemente inyectadas. El propileno suministrado contenía trazas (suma máxima de 5 ppm molares) de propadieno y metilacetileno en el propileno. Por tanto, la cantidad potencial máxima de propadieno y/o metilacetileno incorporados en el polímero es mucho menor de 1 ppm molar.

En este ejemplo comparativo, la relación en peso de las corrientes de reposición de ATC n.º 7 y n.º 6 fue 1,00. Debido a las condiciones de temperatura máxima superior, el consumo de ATC se redujo significativamente frente al Ejemplo C. Los valores de R2 y R3 fueron cada uno 2,22. Se puede encontrar información adicional en las Tablas 2 y 3.

Véanse las condiciones de polimerización para los Ejemplos A, B y G en las Tablas 2 y 3.

Ejemplo 1 (Inventivo)

La polimerización se realizó según la descripción para el Ejemplo F anterior, con los cambios siguientes. La última temperatura máxima se aumentó a 310 ºC, y se usó acetona como ATC, y el índice de fluidez se redujo a 3,5 dg/min. Los valores de R2 y R3 fueron cada uno 2,21.

Ejemplo 3 (Inventivo)

La polimerización se realizó según la descripción anterior para el Ejemplo 1 con los cambios siguientes. En este ejemplo inventivo, las temperaturas máximas se ajustaron a 337/330/310 ºC, respectivamente, y el índice de fluidez se aumentó a 5 dg/min. Los valores de R2 y R3 fueron cada uno 2,19.

Los iniciadores se enumeran en la Tabla 1. Se realizaron otras polimerizaciones de manera similar a las polimerizaciones anteriores, con los cambios indicados en las Tablas 2 y 3. Los resúmenes de las condiciones de polimerización de enumeran en las Tablas 2 y 3.

Los polímeros a base de etileno inventivos (EI) y comparativos (EC), y algunos polímeros comerciales, se enumeran en las Tablas 4, 5A y 5B que se presentan más adelante.

Véanse las condiciones de polimerización para los Ejemplos 2 y 4-6 en las Tablas 2 y 3.

Tabla 1: Iniciadores

Iniciador	Abreviatura
peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo	TBPO
peróxido de di-terc-butilo	DTBP
3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-peroxonano	TETMP

Tabla 2: Condiciones de presión y temperatura de los ejemplos comparativos e inventivos

Ej. de PEBD	Tipo	Presión de entrada/MPa (bar)	Temp. de inicio /ºC	Temp. de reinicio 2ª zona/ºC	Temp. de reinicio 3ª zona/ºC	1ª temp. máxima /ºC	2ª temp. máxima/ºC	3ª temp. máxima /ºC
A	Comp.	210 (2100)	140	148	224	326	319	281
B	Comp.	210 (2100)	140	148	225	325	319	296
C	Comp.	210 (2100)	140	148	226	325	319	310
D	Comp.	210 (2100)	140	148	222	324	318	294
E	Comp.	210 (2100)	140	150	228	323	319	310
F	Comp.	210 (2100)	140	151	231	330	319	306
G	Comp.	210 (2100)	140	152	230	330	321	307
1	Inv.	210 (2100)	140	154	234	330	321	310
2	Inv.	210 (2100)	140	155	242	335	331	312
3	Inv.	210 (2100)	140	157	246	337	330	310
4	Inv.	210 (2100)	140	159	246	330	330	312
5	Inv.	210 (2100)	140	159	241	331	326	311
6	Inv.	210 (2100)	140	158	245	338	333	303

Tabla 3: Información adicional de los ejemplos comparativos e inventivos

Ej. de PEBD	Peróxidos	ATC	IF dg/min1	Valor de R2 y R3*	% de conversión
A	TBPO/DTBP	PA	7,3	0,44	28,8
B	TBPO/DTBP	PA	7,5	0,45	30,4
C	TBPO/DTBP	PA	6,6	0,45	32,0
D	TBPO/DTBP	PA	7,2	0,44	30,1
E	TBPO/DTBP/TETMP	PA	6,9	0,46	32,7
F	TBPO/DTBP/TETMP	Propileno	5,2	2,22	31,3
G	TBPO/DTBP/TETMP	Acetona	5,4	2,21	31,8
1	TBPO/DTBP/TETMP	Acetona	3,5	2,21	31,8
2	TBPO/DTBP/TETMP	Acetona	6,5	2,16	33,7
3	TBPO/DTBP/TETMP	Acetona	5,0	2,19	32,4
4	TBPO/DTBP/TETMP	Acetona	3,3	2,16	33,6
5	TBPO/DTBP/TETMP	Acetona	2,0	2,16	33,4
6	TBPO/DTBP/TETMP	Acetona	4,7	2,18	32,8

Cuando R2 y R3 son cada uno mayores de uno, se usó el diagrama de flujo de la Figura 2. Cuando R2 y R3 son cada uno menores de uno, se usó el diagrama de flujo de la Figura 1.

Tabla 4: Polímeros inventivos y comparativos

PEBD	Tipo**	I2(dg/min)	Densidad (g/cc)	Mp(abs) (kg/mol)	Mp(abs)/ Mn(abs)	G' (Pa) a 170 ºC y G" = 500 Pa	Extr. en hexano (% en peso)	Extr. en cloroformo (% en peso)
PG7004*[1]	EC, AC	4,1	0,9215	> 300	> 20	146		
PT7007*[1]	EC, AC	7,5	0,9174	355	26,1	129	1,9	3,4
PT7009*[1]	EC, AC	8,7	0,9188	346	23,5	120	1,8	3,4
PEBD 160C***	EC, tub	6,4	0,9175	289	25,9	110	4,8	8,9
(SABIC nExCoat 5)*	EC, tub ret.	4,6	0,9170	217		149	3,3	14,1
LD150E*[1]	EC, tub	0,2	0,9211	215	9,6	-	< 1,5	1,8
LD310E*[1]	EC, tub	0,7	0,9231	144	8,3	-	< 1,5	1,6
LD410E*[1]	EC, tub	2,0	0,9242	121	6,7	89[s]	< 1,5	1,2
LD450E*[1]	EC, tub	2,0	0,9231	130	7,8	113[s]	< 1,5	2,0
A	EC, tub	7,3	0,9228	109	8,5	81	1,7	2,2
B	EC, tub	7,5	0,9220	111	8,3	89	1,9	2,5
C	EC, tub	6,6	0,9213	124	10,2	98	2,3	3,3
D	EC, tub	7,2	0,9221	104	8,7	83	1,8	2,5
E	EC, tub	6,9	0,9209	127	8,9	93	2,5	4,2
F	EC, tub	5,2	0,9177	133	11,6	113	3,5	8,3
G	EC, tub	5,4	0,9207	140	11,1	113	2,9	4,9
1	EI, tub	3,5	0,9196	157	10,7	126	3,0	4,7
2	EI, tub	6,5	0,9184	162	13,6	125	4,0	6,8
3	EI, tub	5,0	0,9188	161	14,3	132	3,8	7,1
4	EI, tub	3,3	0,9191	188	14,4	142	3,6	6,0
5	EI, tub	2,0	0,9193	196	14,3	153	3,0	5,1
6	EI, tub	4,7	0,9185	164	13,8	131	3,6	5,5

*Polímeros comerciales

**EC: ejemplo comparativo; EI: ejemplo inventivo; AC: a base de autoclave; tub ret.: tubular reticulado; tub: tubular. ***Antiguo PEBD 160C de Dow

s) Los "datos a 170 ºC" se interpolan a partir de los datos a 150 ºC y 190 ºC.

t) Comercializado por The Dow Chemical Company

Tabla 5A: Polímeros comparativos

PEBD	I2 (dg/min)	Mp(abs) (kg/mol)	G' (Pa)	Extr. en cloroformo (% en peso)	p	A + B(I2)[a] (kg/mol)	E + FG'[b] (% en peso)	C + D(I2)[c] (Pa)	I + J(I2)[d]
PG7004	4,1	> 300	146		> 0,09	207	9,0	122	0,064
PT7007	7,5	355	129	3,4	0,097	180	7,9	118	0,050
PT7009	8,7	346	120	3,4	0,094	170	7,4	117	0,045
PEBD 160C	6,4	289	110	8,9	0,052	189	6,8	120	0,054
SABIC nExCoat 5	4,6	217	149	14,1	0,039	203	9,1	122	0,062
LD150E	0,2	215	-	1,8	0,043	238	-	127	0,079
LD310E	0,7	144	-	1,6	0,018	234	-	127	0,077
LD410E	2,0	121	89[s]	1,2	0,009	224	-	125	0,072
LD450E	2,0	130	113[s]	2,0	0,014	224	-	125	0,072
A	7,3	109	81	2,2	0,008	182	5,1	118	0,051
B	7,5	111	89	2,5	0,008	180	5,5	118	0,050
C	6,6	124	98	3,3	0,005	187	6,1	119	0,054
D	7,2	104	83	2,5	0,007	182	5,2	119	0,051
E	6,9	127	93	4,2	0,010	185	5,8	119	0,052
F	5,2	133	113	8,3	0,014	198	7,0	121	0,059
G	5,4	140	113	4,9	0,018	197	7,0	121	0,058

a) Mp(abs) ≤ A + B(I2), donde A = 2,40 x 10^5 g/mol y B = -8,00 x 10^3 (g/mol)/(dg/min). b) Un extraíble en cloroformo (Clext) ≤ E + FG', donde E = 0,20 % en peso y F = 0,060 % en peso Pa. c) G' ≥ C + D(I2), donde C = 127,5 Pa y D = -1,25 Pa/(dg/min). d) p ≤ I + J(I2), donde I = 0,080 (-) y J = -4,00 x 10^{-3} 1/(dg/min). s) Los "datos a 170 ºC" se interpolan a partir de los datos a 150 ºC y 190 ºC.

Tabla 5B: Polímeros inventivos

PEBD	I2 (dg/min)	Mp(abs) (kg/mol)	G' (Pa)	Extr. en cloroformo (% en peso)	p	A + B(I2)[a] (kg/mol)	E + FG'[b] (% en peso)	C + D(I2)[c] (Pa)	I + J(I2)[d]
1	3,5	157	126	4,7	0,024	212	7,8	123	0,066
2	6,5	162	125	6,8	0,024	188	7,7	119	0,054
3	5,0	161	132	7,1	0,026	200	8,1	121	0,060
4	3,3	188	142	6,0	0,036	214	8,7	123	0,067
5	2,0	196	153	5,1	0,037	224	9,4	125	0,072
6	4,7	164	131	5,5	0,026	202	8,1	122	0,061

a) Mp(abs) ≤ A + B(I2), donde A = 2,40 x 10^5 g/mol y B = -8,00 x 10^3 (g/mol)/(dg/min). b) Un extraíble en cloroformo (Clext) ≤ E + FG', donde E = 0,20 % en peso y
F = 0,060 % en peso Pa. c) G' ≥ C + D(I2), donde C = 127,5 Pa y D = -1,25 Pa/(dg/min). d) p ≤ I + J(I2), donde I = 0,080 (-) y J = -4,00 x 10^{-3} 1/(dg/min).

Los ejemplos inventivos tienen el equilibrio reivindicado de propiedades del polímero. Mp(abs)/Mn(abs) ampliada, G' alto y contenido de extraíbles bajo, por ejemplo, contenido de extraíbles en cloroformo bajo, conseguidos a Mp(abs) moderado, en comparación con los ejemplos comparativos.

Los ejemplos comparativos EC PG7004, PT7007 y PT7009 son PEBD de autoclave. Estos ejemplos tienen un contenido de extraíbles bajo, pero un Mp(abs) muy superior para el mismo nivel de G', en comparación con los ejemplos inventivos. Por ejemplo, comparar PT7007 con el ejemplo inventivo 3; y PT7004 con el ejemplo inventivo 4.

Los ejemplos comparativos CE PEBD 160C y SABIC NEXCOAT (modificado con un agente de reticulación) son resinas tubulares que tienen valores de G' altos, pero están acompañadas de un contenido de extraíbles en cloroformo alto, en comparación con los ejemplos inventivos. Ambos tienen también un Mp(abs) superior a los ejemplos inventivos.

Los ejemplos comparativos LD410E y LD450E son para aplicaciones de película de alta nitidez (DPM estrecha) y espuma (DPM más amplia), con bajo contenido de extraíbles. Los ejemplos comparativos LD150E y LD310E son buenas resinas para película, con bajo contenido de extraíbles. Las propiedades reológicas de los ejemplos comparativos no son adecuadas para aplicaciones de revestimiento por extrusión. Los ejemplos inventivos tienen el equilibrio deseado entre valor G' e índice de fluidez (I2), y son apropiados para aplicaciones de revestimiento por extrusión.

Los ejemplos comparativos A a F son resinas tubulares más amplias en comparación con las resinas comparativas LD410E y LD450E mencionadas anteriormente. El valor de G' sigue siendo inferior al que se alcanzó con los ejemplos inventivos.

Los ejemplos comparativos C y E se han fabricado en condiciones de polimerización similares, excepto por el uso adicional de TETMP como peróxido de alta temperatura en el ejemplo comparativo E. El TETMP es un peróxido multifuncional. El uso adicional de un iniciador multifunción no condujo a una ampliación de Mp(abs)/Mn(abs), o a prestaciones de revestimiento mejoradas, como se presenta en las Tablas 4-6 (véase también DD120200, que expone el uso de peróxidos multifuncionales para ampliar la DPM). Estas tablas indican prestaciones similares, y las pequeñas diferencias están dentro del margen de exactitud de medición.

Los ejemplos comparativos F y G se han fabricado en condiciones de polimerización similares, excepto que se usó propileno en F como ATC, y se usó acetona en G como ATC. Los datos muestran que las prestaciones del revestimiento mejoran muy ligeramente mediante el uso de propileno; sin embargo, los niveles de extraíbles son significativamente superiores (véase también la patente de EE. UU. 3657212, que expone el propileno como uno de los dos ATC preferidos). Asimismo, el ejemplo comparativo G carece del nivel de G' deseado. Los ejemplos inventivos 1 a 6 tienen el nivel de G' requerido. Los valores de G' de estas muestras se mejoraron elevando las temperaturas de polimerización.

Para conseguir resinas con DPM amplia, con bajo contenido de extraíbles y el valor de G' requerido, las condiciones de polimerización necesitan estar optimizadas y equilibradas con otras propiedades del producto como el índice de fluidez, la densidad y el nivel de extraíbles. Parámetros importantes del procedimiento son el nivel y la diferenciación en las temperaturas de polimerización máximas a lo largo de las zonas de reacción, el nivel de presión, y el tipo y la distribución del ATC a lo largo del reactor.

Revestimiento por extrusión

Los revestimientos de extrusión monocapa se realizaron a un perfil de temperatura ajustado representado por los ajustes de temperatura siguientes: Cilindro de la extrusora - 200 ºC/250 ºC/280 ºC/290 ºC/290 ºC/290 ºC; Brida/Adaptador/Tubería - 290 ºC (6 zonas); e Hilera - 290 ºC x 10 zonas.

Las resinas de PEBD se extruyeron en un husillo de diámetro "8,89 cm" ("3,5 pulgadas"), con una relación de longitud a diámetro (L/D) de 32, sobre papel Kraft de 70 g/m^2 en una cantidad (peso del revestimiento) de 25 g/m^2. La presión de fusión y temperatura de fusión se registraron con termopares colocados en el adaptador. La masa fundida se aportó a través de una hilera de reducción de junta de borde de labio flexible Davis-Standard/Er-We-Pa, Serie 510A, ajustada nominalmente a una ranura de hilera de 0,7 mm. El estirado de la masa fundida y la aplicación de la masa fundida verticalmente sobre el sustrato en movimiento se realizó en una cámara de aire de 250 mm y con un desplazamiento de la línea de contacto entre rodillos de 15 mm, hacia el rodillo de prensado. La masa fundida se aplicó sobre el sustrato en movimiento en la línea de contacto entre rodillos del laminador, que es el punto de contacto del rodillo de prensado, con una capa superficial de caucho en contacto con el cilindro enfriador "enfriado con agua" con un acabado superficial mate, y se mantuvo a una temperatura de 15 ºC a 20 ºC. La cámara de aire se define como la distancia vertical entre el labio de la hilera y la línea de contacto entre rodillos del laminador. El desplazamiento de la línea de contacto entre rodillos se define como el desplazamiento horizontal de la posición del labio de la hilera con respecto a la línea de contacto entre rodillos del laminador.

Se usó una velocidad de línea de 300 m/min para determinar "el estrechamiento". Para la determinación de la "velocidad de extrusión", se usó una velocidad de línea variable (gradualmente creciente), a un peso de revestimiento de 15 g/m^2. "Velocidad de extrusión" se define como la máxima velocidad de línea alcanzable antes de que se produzca

la rotura de la película continua. “Estrechamiento” es la diferencia entre la anchura final de la película continua y la anchura de la hilera a una velocidad de línea fija (300 m/min). Un “estrechamiento” inferior y una “velocidad de extrusión” superior son ambos muy deseables. “Estrechamiento” inferior indica mejor estabilidad dimensional de la película continua que, a su vez, proporciona mejor control del revestimiento sobre el sustrato. “Velocidad de extrusión” superior indica velocidad de línea superior que, a su vez, significa mejor productividad. Los resultados se presentan en la Tabla 6: Estrechamiento y velocidad de extrusión

Muestra	Tipo	Estrechamiento 290 ºC; 25 g/m^2; 300 m/min (mm)	Velocidad de extrusión 290 ºC; 15 g/m^2 (m/min)
PG7004	EC, AC	88	115
PT7007	EC, AC	92	190
PT7009	EC, AC	109	240
SABIC NEXCOAT	EC, EC tub	113	322
A	EC, tub	251	350
B	EC, tub	227	485
C	EC, tub	187	600
D	EC, tub	260	250
E	EC, tub	183	550
F	EC, tub	160	300
G	EC, tub	170	250
1	EI, tub	121	200
2	EI, tub	134	284
3	EI, tub	117	350
4	EI, tub	109	150
5	EI, tub	122	300

La Tabla 6 presenta el “estrechamiento” y la “velocidad de extrusión”. Lo más crítico es considerar el “estrechamiento”. Las resinas PG7004, PT7007 y PT7009 a base de autoclave tienen “estrechamiento” bajo, y se aplican comercialmente en aplicaciones de revestimiento por extrusión. Típicamente, es difícil conseguir un “estrechamiento” bajo con PEBD tubular. Cuando se consideran los ejemplos comparativos A-G, la Tabla 6 presenta un “estrechamiento” muy superior a los EC a base de AC (a base de autoclave). Por el contrario, los EI 1-5 presentan una mejora significativa en el “estrechamiento” (inferior), y un resultado final parecido a los productos de referencia a base de AC. La “velocidad de extrusión” de estos ejemplos inventivos también concuerda con, o es ligeramente superior a, la velocidad de extrusión de los EC a base de AC. Los ejemplos inventivos proporcionan buenos revestimientos por extrusión incluso a Mp(abs) inferiores, en comparación con los ejemplos a base de AC. Asimismo, se observó que los ejemplos inventivos tienen un aspecto de la película continua significativamente mejor (transparencia y brillo) que las referencias a base de autoclave. Los ejemplos inventivos se pueden fabricar en un tren de reactor tubular, con niveles de conversión mejorados y entrada de energía inferior, en comparación con los procedimientos de autoclave. Asimismo, los polímeros inventivos posibilitan producir película de alta nitidez y revestimientos por extrusión sobre un tren de reactor tubular. Para aplicaciones de película de alta nitidez, los niveles de gel deben ser extremadamente bajos. Para conseguir niveles de gel bajos, típicamente no se desea un agente de reticulación y/o un comonómero con capacidad de reticulación en la formación del polímero. Se ha descubierto que los polímeros inventivos a base de etileno tienen una elasticidad y unas prestaciones de revestimiento mejoradas, sin presencia excesiva de fracción de peso molecular alto. La combinación de I2, Mp(abs) y G’ proporciona alta elasticidad a Mp(abs) moderado.

La presente invención también se puede describir cómo se expone en las cláusulas numeradas siguientes:

1. Un polímero a base de etileno que comprende las propiedades siguientes:

   a) un índice de fluidez (I2) ≥ 2,0 dg/min;

   b) una relación de Mp(abs) frente a I2: Mp(abs) < A + B(I2), donde A = 2,40 x 10^5 g/mol y B = -8,00 x 10^3 (g/mol)/(dg/min); y

   c) una relación de G’ frente a I2: G’ ≥ C + D(I2), donde C = 127,5 Pa y D = -1,25 Pa/(dg/min).

2. Un polímero a base de etileno que comprende las propiedades siguientes:

a) un índice de fluidez (I2) ≥ 2,0 dg/min;

b) una relación de G' frente a I2: G' ≥ C + D(I2), donde C = 127,5 Pa y D = -1,25 Pa/(dg/min)

c) una relación de extraíble en cloroformo (Clext) frente a G': Clext. ≤ E + FG', donde E = 0,20 % en peso y F = 0,060 % en peso/Pa; y

d) una "fracción en peso (p) de peso molecular mayor de 10^6 g/mol, basada en el peso total de polímero, y como se determina mediante CEM(abs)," que cumple la relación siguiente: p < I + J(I2), donde I = 0,080 y J = -4,00 x 10^{-3} min/dg.

3. El polímero a base de etileno de la Cláusula 1, en donde el polímero comprende además: d) una relación de extraíble en cloroformo (Clext) frente a G': Clext. ≤ E + FG', donde E = 0,20 % en peso y F = 0,060 % en peso/Pa.

4. El polímero a base de etileno de cualquiera de las cláusulas anteriores, en donde el polímero a base de etileno se selecciona entre un homopolímero de polietileno o un interpolímero a base de etileno.

5. El polímero a base de etileno de cualquiera de las cláusulas anteriores, en donde el polímero a base de etileno se selecciona entre un homopolímero de polietileno o un copolímero a base de etileno; y en donde el comonómero del copolímero a base de etileno se selecciona entre acetato de vinilo, un acrilato de alquilo, CO, ácido acrílico, un comonómero que contiene ácido carboxílico o una monoolefina.

6. El polímero a base de etileno de la Cláusula 5, en donde el comonómero está presente en una cantidad de 0,5 a 10 % en peso de comonómero, basada en el peso de copolímero.

7. El polímero a base de etileno de cualquiera de las cláusulas anteriores, en donde el polímero comprende menos de 30 ppm molares de un agente de reticulación y/o un comonómero con capacidad de reticulación, basadas en los moles totales de unidades de monómero en el polímero a base de etileno.

8. El polímero a base de etileno de cualquiera de las cláusulas anteriores, en donde el polímero tiene un nivel de extraíbles en cloroformo ≤ 4,5, basado en el peso de polímero.

9. El polímero a base de etileno de cualquiera de las cláusulas anteriores, en donde el polímero es un homopolímero de polietileno.

10. El polímero a base de etileno de cualquiera de las cláusulas anteriores, en donde el polímero a base de etileno es un copolímero a base de etileno; y en donde el comonómero del copolímero a base de etileno se selecciona entre acetato de vinilo, un acrilato de alquilo, CO, ácido acrílico, un comonómero que contiene ácido carboxílico o una monoolefina.

11. El polímero a base de etileno de cualquiera de las cláusulas anteriores, en donde el polímero tiene un peso molecular medio ponderado Mp(abs) ≥ G + H(I2), donde G = 1,60 x 10^5 g/mol y H = -8,00 x 10^3 (g/mol)/(dg/min).

12. El polímero a base de etileno de cualquiera de las cláusulas anteriores, en donde el polímero tiene un I2 ≤ 20 g/10 min.

13. Una composición que comprende el polímero a base de etileno de cualquiera de las cláusulas anteriores.

14. La composición de la Cláusula 8, en donde la composición tiene un valor de "estrechamiento" ≤ 150 mm, a una temperatura = 290 ºC, un peso de revestimiento = 25 g/m^2 y una velocidad de línea = 300 m/min.

15. Un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de la composición de la Cláusula 13 o Cláusula 14.

REIVINDICACIONES

1. Un polímero a base de etileno que comprende las propiedades siguientes:

a) un índice de fluidez (I2) ≥ 2,0 dg/min;

b) una relación de G' (a G" = 500 Pa, 170ºC) frente a I2: G' ≥ C + D(I2), donde C = 127,5 Pa y D = - 1,25 Pa/(dg/min);

c) una relación de extraíble en cloroformo (Clext) frente a G': Clext. ≤ E + FG', donde E = 0,20 % en peso y F = 0,060 % en peso/Pa; y

d) una "fracción en peso (p) de peso molecular mayor que 10^6 g/mol, basada en el peso total de polímero, y como se determina mediante CEM(abs)," que cumple la relación siguiente: p < I + J(I2), donde I = 0,080 y J = -4,00 x 10^{-3} min/dg.

2. El polímero a base de etileno de la reivindicación 1, en donde el polímero a base de etileno se selecciona entre un homopolímero de polietileno o un interpolímero a base de etileno.

3. El polímero a base de etileno de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polímero a base de etileno se selecciona de un homopolímero de polietileno o un copolímero a base de etileno, y en donde el comonómero del copolímero a base de etileno se selecciona de acetato de vinilo, un acrilato de alquilo, CO, ácido acrílico, un comonómero que contiene ácido carboxílico.

4. El polímero a base de etileno de la reivindicación 3, en donde el comonómero está presente en una cantidad de 0,5 a 10 % en peso de comonómero, basada en el peso de copolímero.

5. El polímero a base de etileno de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polímero comprende menos de 30 ppm molares de un agente de reticulación y/o un comonómero con capacidad de reticulación, basadas en los moles totales de unidades de monómero en el polímero a base de etileno.

6. El polímero a base de etileno de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polímero tiene un nivel de extraíbles en cloroformo ≤ 4,5 % en peso, basado en el peso de polímero.

7. El polímero a base de etileno de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polímero es un homopolímero de polietileno.

8. El polímero a base de etileno de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polímero es un copolímero a base de etileno; y en donde el comonómero del copolímero a base de etileno se selecciona entre acetato de vinilo, un acrilato de alquilo, CO, ácido acrílico, un comonómero que contiene ácido carboxílico o una monoolefina.

9. El polímero a base de etileno de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polímero tiene un peso molecular medio ponderado Mp(abs) ≥ G + H(I2), donde G = 1,60 x 10^5 g/mol y H = -8,00 x 10^3 (g/mol)/(dg/min).

10. El polímero a base de etileno de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polímero tiene un I2 ≤ 20 g/10 min.

11. Una composición que comprende el polímero a base de etileno de cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

12. La composición de la reivindicación 11, en donde la composición tiene un valor de "estrechamiento" ≤ 150 mm, a una temperatura = 290 ºC, un peso de revestimiento = 25 g/m^2 y una velocidad de línea = 300 m/min.

13. Un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de la composición de la reivindicación 11 o la reivindicación 12.

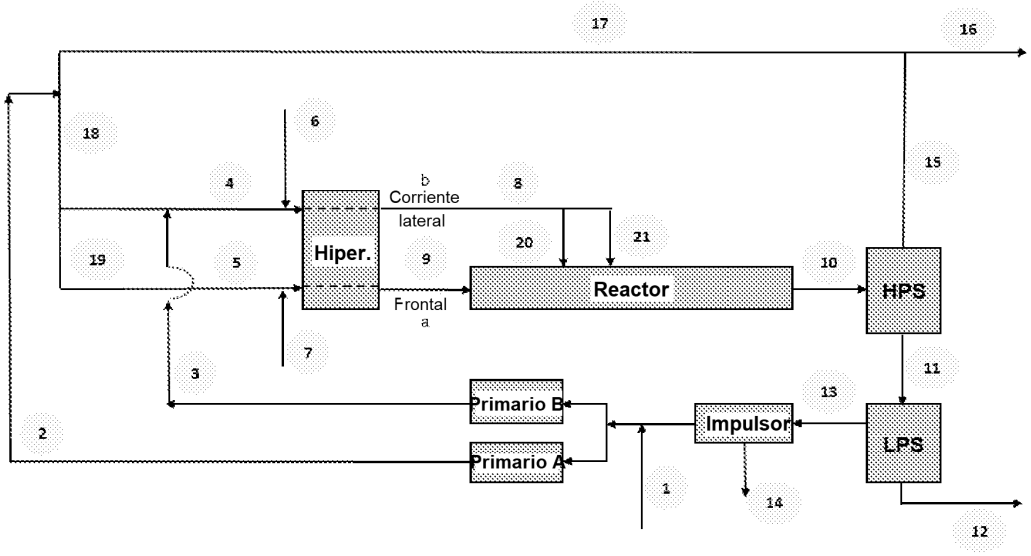

FIGURA 1

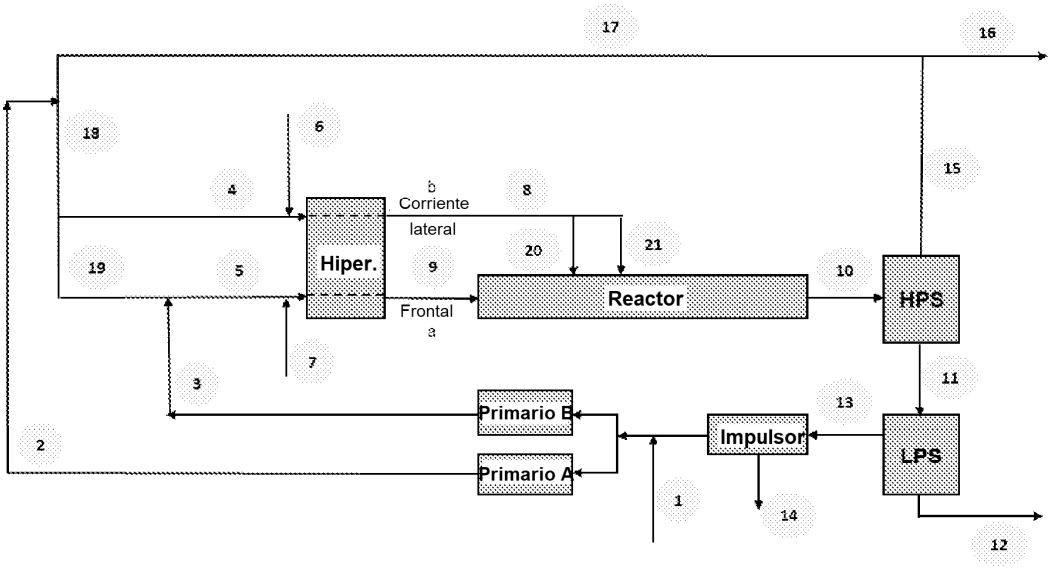

FIGURA 2

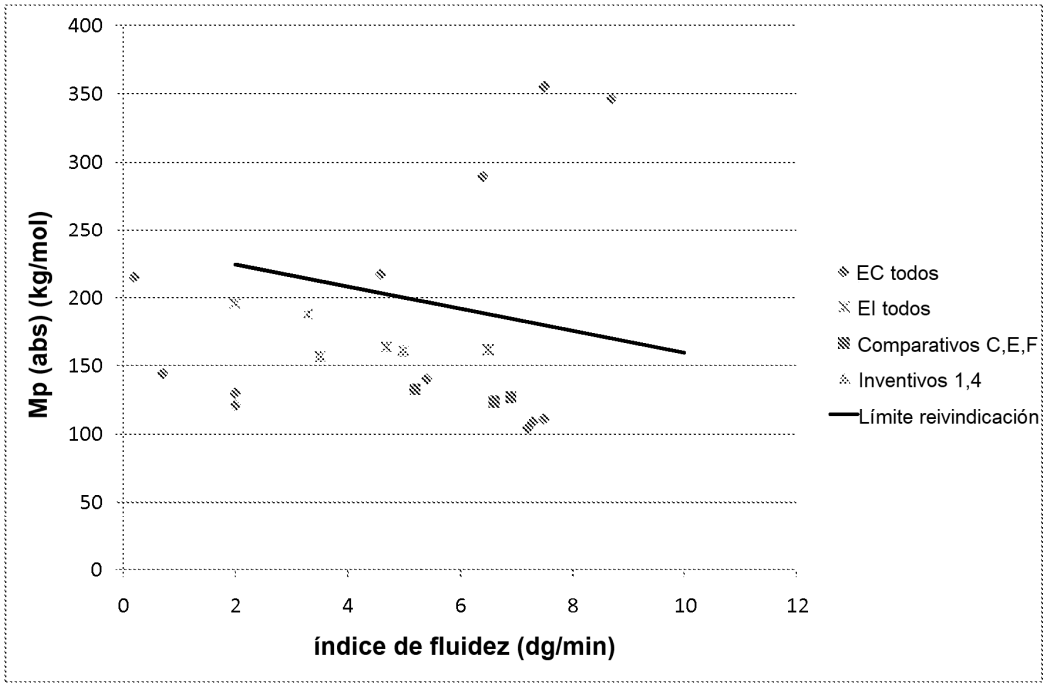

FIGURA 3

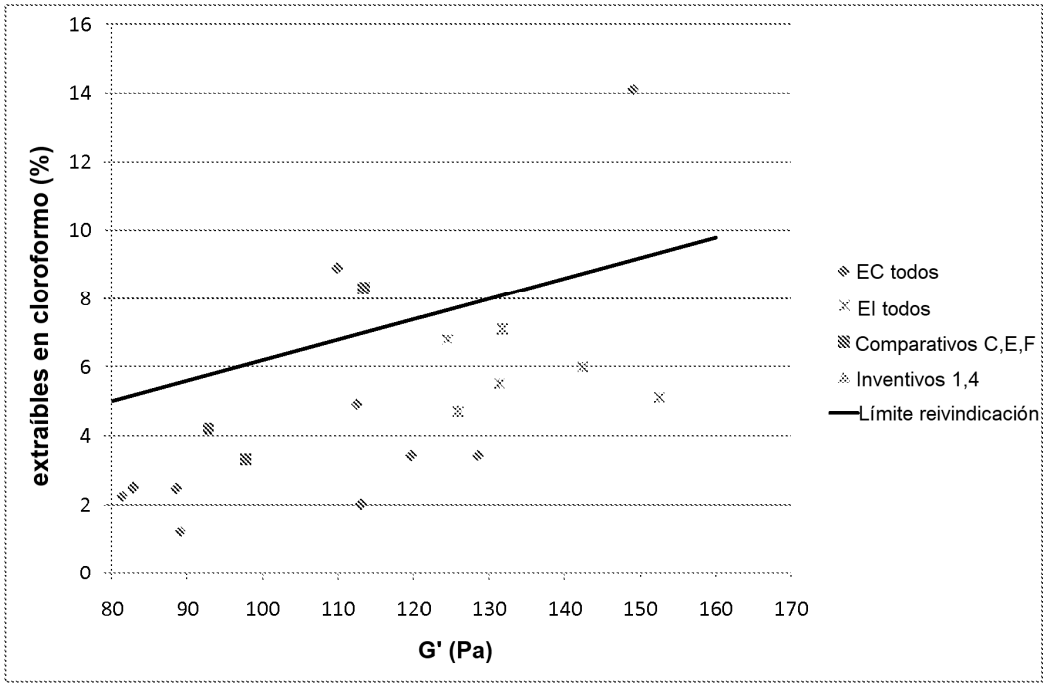

FIGURA 4

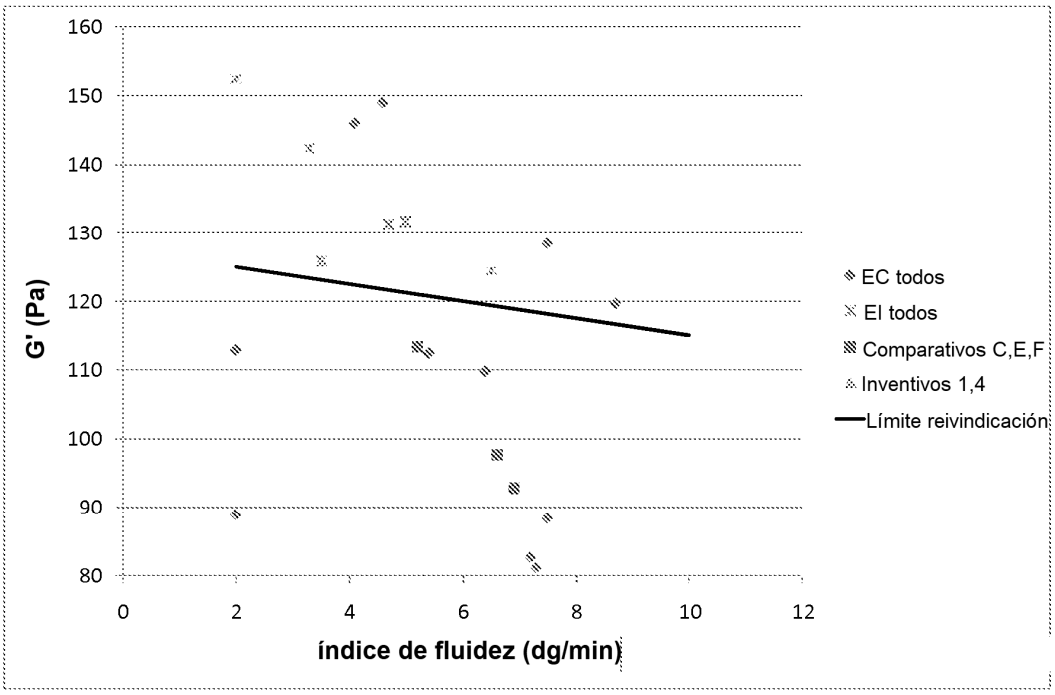

FIGURA 5

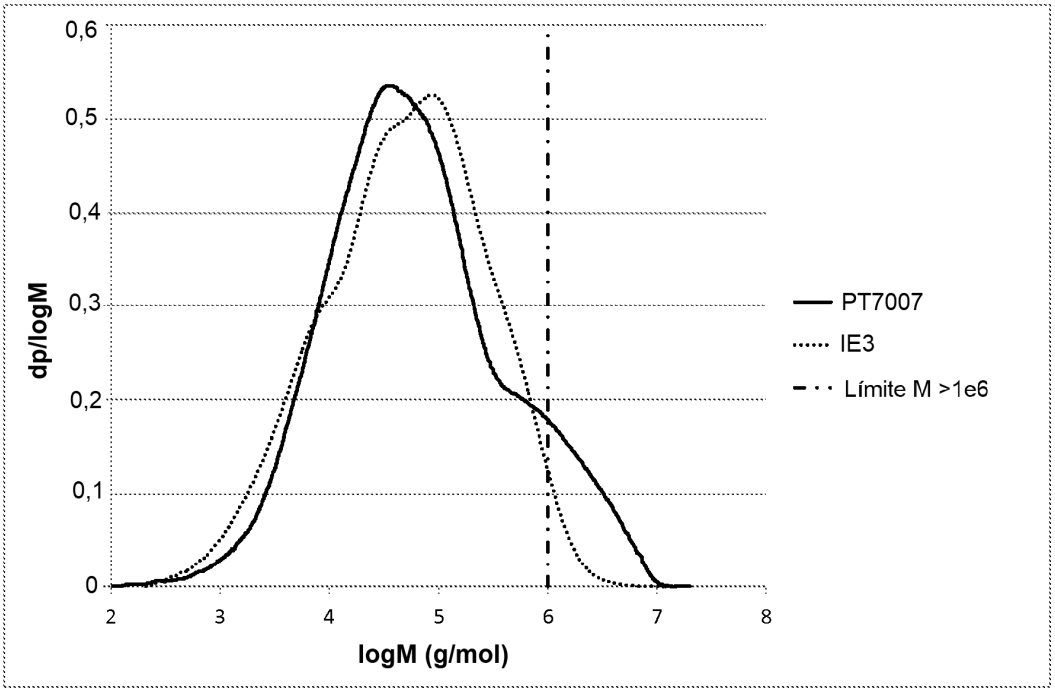

FIGURE 6