(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 838 748**

(51) Int. CI.:

C08L 23/08 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.05.2014 PCT/US2014/038944**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **27.11.2014 WO14190039**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.05.2014 E 14731489 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.10.2020 EP 2999744**

(54) Título: **Composiciones a base de etileno de baja densidad con resistencia de masa fundida, producción, y propiedades mecánicas mejoradas**

(30) Prioridad:

22.05.2013 US 201361826271 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.07.2021

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

DEN DOELDER, CORNELIS F. J.;
KARJALA, TERESA P.;
BERBEE, OTTO J. y
KARDOS, LORI L.

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones a base de etileno de baja densidad con resistencia de masa fundida, producción, y propiedades mecánicas mejoradas

Referencia a aplicaciones relacionadas

Esta solicitud reivindica el beneficio de prioridad de la solicitud provisional de EE.UU. 61/826.271, presentada a trámite el 22 de mayo de 2013.

Antecedentes

Las líneas de producción de película soplada suelen tener una producción limitada por la estabilidad de las burbujas. La combinación de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) con polietileno de baja densidad (LDPE) aumenta la estabilidad de las burbujas, en parte debido a la mayor resistencia de masa fundida del LDPE. El aumento de la resistencia de masa fundida proporciona en parte un aumento de la producción de película. Sin embargo, una resistencia de masa fundida demasiado alta, especialmente como ocurre con la distribución de peso molecular amplia (MWD), los LDPE en autoclave con índices de fluidez de masa fundida fraccionales pueden producir geles, lo que limita la capacidad de reducción, lo que puede dar como resultado películas de mala calidad. Además, las resinas de LDPE de alta resistencia de masa fundida normalmente tienen unas propiedades ópticas reducidas. Por tanto, existe la necesidad de nuevas composiciones que contengan polímeros a base de etileno, tales como LDPE tubulares, que tengan un equilibrio optimizado de resistencia de masa fundida, propiedades ópticas y mecánicas, para aplicaciones de película soplada.

El polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) es típicamente más difícil de procesar en una línea de película soplada con una estabilidad de burbujas generalmente más deficiente o una producción máxima más baja (masa/tiempo, tal como libras por hora) que el polietileno de baja densidad (LDPE). Sin embargo, las películas fabricadas con polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) generalmente tienen mejores propiedades mecánicas de película que las producidas con polietileno de baja densidad (LDPE). El procesamiento de la película y las propiedades de la película se optimizan en gran medida para películas sopladas mediante la combinación de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) con polietileno de baja densidad (LDPE). La mezcla de cantidades menores de LDPE en LLDPE generalmente da lugar a un procesamiento mejorado en comparación con LLDPE puro, propiedades ópticas mejoradas, y propiedades mecánicas aceptables. La mezcla de grandes cantidades de LDPE en LLDPE mejora aún más el procesamiento y permite que se produzca una película gruesa de un diámetro de burbuja muy grande, mientras que las propiedades mecánicas y ópticas de la película se mantienen o mejoran con respecto a la película producida a partir de LDPE puro. Las películas ricas en LDPE también son especialmente adecuadas para películas retráctiles, tales como películas retráctiles de embalaje, donde el LDPE imparte un buen comportamiento de contracción que no se puede lograr mediante el uso de LLDPE solo. En resumen, el componente de la mezcla de LDPE contribuye normalmente a la procesabilidad, las propiedades ópticas, y el rendimiento de contracción, mientras que el componente de la mezcla de LLDPE contribuye a las propiedades mecánicas.

Existe la necesidad de nuevas composiciones que puedan aumentar la resistencia de masa fundida y el rendimiento del procesamiento en comparación con las mezclas convencionales de LDPE/LLDPE, y que se puedan preparar a bajos costes de conversión en un proceso tubular. Además, existe la necesidad de composiciones de LDPE/LLDPE con un rendimiento mejorado en el procesamiento (velocidad máxima de línea y/u operación de burbujas grandes) y/o propiedades de película (rendimiento mecánico y de contracción y/o apariencia óptica).

El documento de patente WO 2013/009514 se refiere a una composición de mezcla de polietileno adecuada para película soplada.

Los polietilenos de baja densidad y las mezclas se describen en los siguientes documentos de patente: la solicitud de patente de EE.UU. publicada 2014/0094583; la patente de EE.UU. 5.741.861; la patente de EE.UU. 7.741.415; la patente de EE.UU. 4.511.609; la patente de EE.UU. 4.705.829; la solicitud de patente de EE.UU. publicada nº 2008/0038533; el documento de patente JP61-241339 (Resumen); el documento de patente JP2005-232227 (Resumen); y las solicitudes de patente internacional PCT publicadas nºs WO2010/144784, WO2011/019563, WO 2010/042390, WO 2010/144784, WO 2011/019563, WO 2012/082393, WO 2006/049783, WO 2009/114661, el documento de patente US 2008/0125553, el documento de patente EP0792318A1 y el documento de patente EP 2239283B1. Sin embargo, dichos polímeros no proporcionan un equilibrio optimizado de alta resistencia de masa fundida y propiedades mecánicas de película mejoradas, para aplicaciones de película soplada. Por tanto, como se analizó anteriormente, sigue existiendo la necesidad de nuevas composiciones poliméricas a base de etileno que tengan un equilibrio optimizado de resistencia de masa fundida, propiedades ópticas, procesabilidad y rendimiento, y buena contracción. Estas y otras necesidades han sido satisfechas por la siguiente invención.

Compendio de la invención

En el primer aspecto de la presente invención, se proporciona la composición de acuerdo con la reivindicación 1.

En un aspecto adicional de la presente invención, se proporciona el artículo de acuerdo con la reivindicación 10. En

un aspecto adicional de la presente invención, se proporciona la película de acuerdo con la reivindicación 11. La invención proporciona una composición que comprende lo siguiente:

A) un primer polímero a base de etileno, formado por un proceso de polimerización por radicales libres a alta presión, y que comprende las siguientes propiedades:

a) una relación de Mw(abs)/Mw(GPC) < 2,2; y

b) una relación de MS frente a I2: MS ≥ C x [$(I2)^D$], donde C = 13,5 cN/$(dg/min)^D$, y D = - 0,55,

c) un índice de fluidez de masa fundida (I2) de 0,1 a 0,9 g/10 min; y

B) un segundo polímero a base de etileno; y

en donde el segundo polímero a base de etileno tiene un índice de fluidez de masa fundida (I2) de 0,1 a 4,0 g/10 min;

en donde el primer polímero a base de etileno es un polietileno de baja densidad (LDPE).

Breve descripción de los dibujos

Las figuras 1A y 1B son esquemas de diagramas de flujo de polimerización. La Figura 1A representa un diagrama de flujo general. La Figura 1B proporciona más detalles de la descarga del sistema de compresor primario.

La Figura 2 representa la producción máxima en la línea de película soplada descrita en la presente memoria frente al % de LDPE en el LLDPE1 usado en la película.

La Figura 3 representa la tensión de contracción MD medida en una película fabricada a una tasa estándar frente al % de LDPE en el LLDPE1 usado en la película.

La Figura 4 representa la resistencia de masa fundida medida en mezclas frente al % de LDPE en el LLDPE1.

Descripción detallada

Como se analizó anteriormente, la invención proporciona una composición que comprende lo siguiente:

A) un primer polímero a base de etileno, formado por un proceso de polimerización por radicales libres a alta presión, y que comprende las siguientes propiedades:

a) una relación Mw(abs)/Mw(GPC) < 2,2; y

b) una relación de MS frente a I2: MS ≥ C x [$(I2)^D$], donde C = 13,5 cN/$(dg/min)^D$, y D = - 0,55,

c) un índice de fluidez de masa fundida (I2) de 0,1 a 0,9 g/10 min; y

B) un segundo polímero a base de etileno; y

en donde el segundo polímero a base de etileno tiene un índice de fluidez de masa fundida (I2) de 0,1 a 4,0 g/10 min;

en donde el primer polímero a base de etileno es un polietileno de baja densidad (LDPE).

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

En la característica a) anterior, el Mw (abs) y el Mw (GPC) se determinan cada uno mediante el Método A de GPC como se describe en la presente memoria.

En la característica b) anterior, la resistencia de masa fundida (MS) se determina a 190 ºC; véase el método de ensayo descrito en la presente memoria.

En una realización, la composición tiene una densidad de 0,910 a 0,925 g/cm^3, además de 0,915 a 0,922 g/cm^3.

En una realización, la composición tiene un índice de fluidez de masa fundida (I2) de 0,1 a 1,5 g/10 min, además de 0,2 a 1,0 g/10 min, y además de 0,3 a 0,9 g/10 min. En una realización, la composición tiene una resistencia de masa fundida (190 ºC) de 5 a 40 cN, además de 10 a 40 cN, además de 20 a 40 cN, además de 15 a 40 cN.

En una realización, cuando una composición de la invención se transforma en una película, mediante un proceso de película soplada, la tasa de producción máxima es de al menos un 15 por ciento mayor que la tasa de producción máxima de una película similar formada a partir de una composición similar, excepto que la composición contiene 100 por ciento en peso del segundo polímero a base de etileno, basado en la suma del peso del primer polímero a base de etileno y el segundo polímero a base de etileno.

En una realización, el segundo polímero a base de etileno tiene un índice de fluidez de masa fundida (I2) de 0,2 a 3,5

g/10 min, más de 0,3 a 3,0 g/10 min, más de 0,4 a 2,5 g/10 min.

En una realización, el segundo polímero a base de etileno tiene una densidad de 0,870 a 0,969 g/cm^3, además de 0,890 a 0,950 g/cm^3, además de 0,910 a 0,940 g/cm^3, además de 0,915 a 0,930 g/cm^3.

En una realización, el segundo polímero a base de etileno está presente en una cantidad del 5 al 95 por ciento en peso, además del 10 al 95 por ciento en peso, además del 20 al 95 por ciento en peso, además del 30 al 95 por ciento en peso, basado en el peso de la composición.

En una realización, el segundo polímero a base de etileno está presente en una cantidad del 40 al 95 por ciento en peso, además del 50 al 95 por ciento en peso, además del 60 al 95 por ciento en peso, además del 70 al 95 por ciento en peso, basado en el peso de la composición.

En una realización, el segundo polímero a base de etileno es un interpolímero de etileno/α-olefina, y además un copolímero. En una realización adicional, el interpolímero de etileno/α-olefina es un interpolímero de etileno/α-olefina heterogéneamente ramificado, y además un copolímero. Las alfa-olefinas adecuadas incluyen, pero no se limitan a, propileno, buteno-1, penteno-1, 4-metilpenteno-1, penteno-1, hexeno-1 y octeno-1, y preferiblemente propileno, buteno-1, hexeno- 1 y octeno-1.

En una realización, el segundo polímero a base de etileno se selecciona de un copolímero de etileno/alfa-olefina, un polietileno de baja densidad (LDPE), un polietileno de alta densidad (HDPE), o una combinación de los mismos.

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

En una realización, el primer polímero a base de etileno está presente en una cantidad de "mayor que cero" a 30 por ciento en peso, además de 1 a 25 por ciento en peso, además de 2 a 20 por ciento en peso, basado en la suma del peso de primer polímero a base de etileno y el segundo polímero a base de etileno.

En una realización, el primer polímero a base de etileno está presente en una cantidad mayor o igual al 20 por ciento en peso, además mayor o igual al 50 por ciento en peso, basado en la suma del peso del primer polímero base de etileno y el segundo polímero a base de etileno.

En una realización, el primer polímero a base de etileno está presente en una cantidad del 1 al 95 por ciento en peso, además del 5 al 95 por ciento en peso, además del 10 al 90 por ciento en peso, basado en la suma del peso del primer polímero a base de etileno y el segundo polímero a base de etileno.

En una realización, el primer polímero a base de etileno tiene un índice de fluidez de masa fundida (I2) de 0,2 g/10 min a 0,9 g/10 min, además de 0,3 g/10 min a 0,9 g/10 min (ASTM 2,16 kg/190 ºC).

En una realización, el primer polímero a base de etileno tiene b) una relación de Mw (abs) frente a I2: Mw (abs) < A x [(I2)^B], donde A = 5,00 x 10^2 (kg/mol)/(dg/min)^B, y B = -0,40 (Mw (abs) por el método A de GPC).

En una realización, el primer polímero a base de etileno tiene b) una relación de Mw (abs) frente a I2: Mw (abs) < A x [(I2)^B], donde A = 4,25 x 10^2 (kg/mol)/(dg/min)^B, y B = -0,40 (Mw (abs) por el método A de GPC).

En una realización, el primer polímero a base de etileno tiene c) una relación de MS frente a I2: MS ≥ C x [(I2)^D], donde C = 14,5 cN/(dg/min)^D, y D = -0,55 (Resistencia de masa fundida= MS, 190 ºC).

En una realización, el primer polímero a base de etileno tiene c) una relación de MS frente a I2: MS ≥ C x [(I2)^D], donde C = 15,5 cN/(dg/min)^D, y D = -0,55 (Resistencia de masa fundida= MS, 190 ºC).

En una realización, el primer polímero a base de etileno tiene una resistencia de masa fundida mayor o igual a 9,0 cN, a 190 ºC, además mayor o igual a 12,0 cN, a 190 ºC, además mayor que, o igual a, 15,0 cN, a 190 ºC.

En una realización, el primer polímero a base de etileno tiene una resistencia de masa fundida (190 ºC) de 10 a 40 cN, además de 15 a 30 cN.

En una realización, el primer polímero a base de etileno tiene una "fracción en peso (w) de peso molecular superior a 10^6 g/mol, basado en el peso total de polímero, determinado por GPC (abs), que cumple la siguiente relación: w < E x [(I2)^F], donde E = 0,110 (dg/min)$^{-F}$, y F = -0,38 (método A de GPC).

En una realización, el primer polímero a base de etileno se polimeriza en al menos un reactor tubular. En una realización adicional, el primer polímero a base de etileno se polimeriza en un sistema de reactor tubular que no comprende un reactor de autoclave.

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

En una realización, en el primer 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 de un acetato de vinilo, un acrilato de alquilo, monóxido de carbono, un ácido acrílico, un comonómero que contiene ácido carboxílico, un ionómero, una monoolefina, o se selecciona de un 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 30% en peso de comonómero, basado en el peso del copolímero.

El primer polímero a base de etileno es un LDPE.

En una realización, el primer polímero a base de etileno tiene una densidad de 0,910 a 0,940 g/cm^3.

En una realización, el primer polímero a base de etileno tiene una densidad mayor o igual a 0,912 g/ cm^3, o mayor o igual a 0,915 g/cm^3, o mayor o igual a 0,916 g/cm^3.

En una realización, el primer polímero a base de etileno tiene una densidad menor o igual a 0,935 g/cm^3, o menor o igual a 0,930 g/cm^3, o menor o igual a 0,925 g/cm^3, o menor o igual a 0,920 g/cm^3.

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

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

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

En una realización, el artículo se selecciona entre revestimientos, películas, espumas, laminados, fibras, o cintas. En otra realización, el artículo es una película.

La invención también proporciona una película que comprende al menos una capa formada a partir de una composición de la invención.

En una realización, la película comprende al menos dos capas.

En una realización, la película tiene una tensión de contracción MD superior a 20,7 kPa (3,00 psi).

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

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

Polimerizaciones

Para un proceso de polimerización iniciado por radicales libres a alta presión, 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 de reactor de autoclave y tubular del proceso 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 de reactor tubular del proceso es típicamente de 100 a 400 ºC, más típicamente de 130 a 360 ºC, e incluso más típicamente de 140 a 330 ºC.

La temperatura de polimerización en cada zona del reactor de autoclave del proceso es típicamente de 150 a 300 ºC, más típicamente de 165 a 290 ºC, e incluso más típicamente de 180 a 280 ºC.

El proceso de alta presión de la presente invención para producir homo o interpolímeros de polietileno, que tengan las propiedades ventajosas, como se ha descubierto de acuerdo con la invención, se lleva a cabo preferiblemente en un reactor tubular que tenga al menos tres zonas de reacción.

Los primeros polímeros a base de etileno con MWD amplia se producen típicamente en condiciones de polimerización que comprenden uno o más de los siguientes elementos del proceso:

- Presión de operación reducida (frente a presión de operación máxima del sistema del reactor).

- Temperaturas de polimerización elevadas: una o más zonas de reactor de autoclave y/o una o más zonas de reactor tubular se hacen funcionar a una temperatura de control o de pico máximo que excede respectivamente 240 y 290 ºC.

- Tres zonas de reacción mínimas de naturaleza autoclave y/o tubular.

- Selección del tipo y/o distribución de CTA en las zonas de reacción para garantizar un producto con una MWD

amplia.

• Uso opcional de un agente de ramificación y/o de acoplamiento bifuncional.

Iniciadores

El primer polímero a base de etileno se forma mediante un proceso de polimerización por radicales libres. El tipo de iniciador de radicales libres que se utilizará en el presente proceso no es crítico, pero preferiblemente uno de los iniciadores aplicados debería permitir un funcionamiento a alta temperatura en el intervalo de 300 ºC a 350 ºC. Los iniciadores de radicales libres que se utilizan generalmente incluyen peróxidos orgánicos, tales como perésteres, percetales, peroxicetonas, percarbonatos, y peróxidos multifuncionales cíclicos. Estos iniciadores peroxiorgánicos se utilizan en cantidades convencionales, típicamente de 0,005 a 0,2% en peso basado en el peso de monómeros polimerizables. Otros iniciadores adecuados incluyen ésteres azodicarboxílicos, dinitrilos azodicarboxílicos y derivados de 1,1,2,2-tetrametiletano, y otros componentes capaces de formar radicales libres en el intervalo de temperatura de funcionamiento deseado. Los peróxidos se inyectan típicamente como disoluciones diluidas en un disolvente adecuado, por ejemplo, en un disolvente hidrocarbonado.

En una realización, se añade un iniciador a al menos una zona de reacción de la polimerización, y en la que el iniciador tiene una "temperatura de vida media en un segundo" superior a 255 ºC, preferiblemente superior a 260 ºC. En una realización adicional, dichos iniciadores se utilizan a una temperatura máxima de polimerización 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 dichos iniciadores incluyen, pero no se limitan a, TRIGONOX 301 (3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxonaan) y TRIGONOX 311 (3,3,5,7,7-pentametil-1,2,4-trioxepano), ambos disponibles de Akzo Nobel, y HMCH-4-AL (3,3,6,6,9,9-hexametil-1,2,4,5-tetroxonano) disponible en United Initiators. Véanse también las solicitudes de patente internacional PCT publicadas nºs WO 02/14379 y WO 01/68723.

Agentes de transferencia en cadena (CTA)

Los agentes de transferencia de cadena o telógenos se utilizan para controlar el índice de fluidez de masa fundida en un proceso de polimerización. La transferencia de cadena implica la terminación de las cadenas de polímero en crecimiento, lo que limita el peso molecular final del material polimérico. 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. Al controlar la concentración del agente de transferencia de cadena seleccionado, se puede controlar la longitud de las cadenas de polímero y, por lo tanto, el peso molecular, por ejemplo, el peso molecular medio en número, Mn. El índice de fluidez de masa fundida (MFI o I_2) de un polímero, que está relacionado con el Mn, se controla de la misma manera.

Los agentes de transferencia de cadena usados en el proceso de esta invención incluyen, pero no se limitan a, hidrocarburos alifáticos y olefínicos, tales como pentano, hexano, ciclohexano, propeno, penteno o hexano; cetonas tales como acetona, dietilcetona o diamilcetona; aldehídos tales como formaldehído o acetaldehído; y alcoholes aldehídos alifáticos saturados tales como metanol, etanol, propanol o butanol. El agente de transferencia de cadena también puede ser un agente de transferencia de cadena monomérico. Por ejemplo, véanse los documentos de patente WO 2012/057975, US 61/579067 y US 61/664956.

Se pueden usar concentraciones de CTA diferenciadas en las zonas de reacción para lograr y controlar la distribución de peso molecular deseada. Los medios para diferenciar la concentración de CTA en las zonas de reacción incluyen, entre otros, los métodos descritos en los documentos de patente WO2013/059042, WO2011/075465 y WO2012/044504.

Otra forma de influir en el índice de fluidez de masa fundida incluye la acumulación y el control, en las corrientes de reciclaje de etileno, de las impurezas de etileno entrantes, tales como el metano y el etano, los productos de disociación de peróxido, tales como el terc-butanol, la acetona, etc., y los componentes disolventes utilizados. para diluir los iniciadores. Estas impurezas de etileno, productos de disociación de peróxido, y/o componentes de disolventes de dilución pueden actuar como agentes de transferencia de cadena.

Monómero y comonómeros

El término interpolímero de etileno como se usa en la presente descripción y en las reivindicaciones se refiere a polímeros de etileno y uno o más comonómeros. Los comonómeros adecuados para usar 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, acrilatos de alquilo, o un comonómero bifuncional o funcional superior (que incluye monómeros con dos o más grupos monoméricos). Normalmente, los comonómeros también pueden actuar como agentes de transferencia de cadena hasta cierto punto. Los comonómeros con alta actividad de transferencia de cadena se denominan CTA monoméricos.

Aditivos

Una composición de la invención puede comprender uno o más aditivos. Los aditivos adecuados incluyen estabilizadores; cargas, tales como partículas orgánicas o inorgánicas, incluidas arcillas, talco, dióxido de titanio, zeolitas, metales en polvo, fibras orgánicas o inorgánicas, incluidas fibras de carbono, fibras de nitruro de silicio, alambre o malla de acero y cordones de nailon o poliéster, partículas de tamaño nanométrico, arcillas, etc., agentes de pegajosidad, diluyentes de aceite, incluidos los aceites parafínicos o nafténicos. Una composición de la invención puede comprender otros tipos de polímeros.

Aplicaciones

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

Un polímero de la invención se puede usar en una variedad de películas, que incluyen, entre otras, revestimiento por extrusión, envasado de alimentos, de consumo, industrial, agrícola (aplicaciones o películas), películas de laminación, películas para productos frescos cortados, películas para carne, películas para queso, películas para dulces, películas retráctiles transparentes, películas estirables, películas de ensilaje, películas de invernadero, películas de fumigación, películas de revestimiento, capota extensible, sacos de envío resistentes, alimentos para mascotas, bolsas de sándwich, selladores, y láminas traseras de pañales.

Un polímero de la invención también es útil en otras aplicaciones de uso final directo. Se puede usar un polímero de la invención para operaciones de revestimiento de alambres y cables, en extrusión de láminas para operaciones de conformado al vacío y conformado de artículos moldeados, incluido el uso de moldeo por inyección, proceso de moldeo por soplado, o procesos de rotomoldeo.

Otras aplicaciones adecuadas para los polímeros de la invención incluyen películas y fibras elásticas; productos suaves al tacto, tales como asas de electrodomésticos; juntas y perfiles; piezas de interior y perfiles de automóviles; productos de espuma (tanto de celda abierta como cerrada); modificadores de impacto para otros polímeros termoplásticos, tales como polietileno de alta densidad, u otros polímeros olefínicos; forros de tapas; y suelos.

Definiciones

A menos que se indique lo contrario, implícito en el contexto o habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes se basan en el peso y todos los métodos de ensayo están actualizados a la fecha de presentación de esta divulgación.

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

El término "mezcla" o la expresión "mezcla de polímeros", como se usan en la presente memoria, significan una mezcla física íntima (es decir, sin reacción) de dos o más polímeros. Una mezcla puede o no ser miscible (no se separa en fases a nivel molecular). Una mezcla puede estar separada o no en fases. Una mezcla puede contener o no una o más configuraciones de dominio, según se determina a partir de espectroscopía electrónica de transmisión, dispersión de luz, dispersión de rayos X, y otros métodos conocidos en la técnica. La combinación se puede efectuar mezclando físicamente los dos o más polímeros en el nivel macro (por ejemplo, mezcla de resinas en masa fundida o combinación) o en el nivel micro (por ejemplo, formación simultánea dentro del mismo reactor, o formación de un polímero en presencia de otro polímero).

El término "polímero" se refiere a un compuesto preparado polimerizando monómeros, ya sean del mismo tipo o de diferente tipo. Por tanto, el término genérico polímero abarca el término homopolímero (que se refiere a polímeros preparados a partir de un solo tipo de monómero con el entendimiento de que se pueden incorporar trazas de impurezas en la estructura del polímero), y el término "interpolímero" como se define más adelante. Pueden incorporarse trazas de impurezas en y/o estar dentro de un polímero.

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.

La expresión "polímero a base de etileno" o "polímero de etileno" se refiere a un polímero que comprende una cantidad mayoritaria de etileno polimerizado en base al peso del polímero y, opcionalmente, puede comprender al menos un comonómero.

La expresión "interpolímero a base de etileno" o "interpolímero de etileno" se refiere a un interpolímero que comprende una cantidad mayoritaria de etileno polimerizado en base al peso del interpolímero, y comprende al menos un comonómero.

La expresión "copolímero a base de etileno" o "copolímero de etileno" se refiere a un interpolímero que comprende una cantidad mayoritaria de etileno polimerizado en base al peso del copolímero, y solo un comonómero (por tanto, solo dos tipos de monómero).

Las expresiones "productos basados en autoclave" o "polímeros basados en autoclave", como se usan en la presente memoria, se refieren a polímeros preparados en un sistema de reactor que comprende al menos un reactor de autoclave.

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

Las expresiones "que comprende", "que incluye", "que tiene", y sus derivados, no pretenden excluir la presencia de ningún componente, etapa o procedimiento adicional, tanto si se describe específicamente como si no. Para evitar cualquier duda, todas las composiciones descritas mediante el uso del término "que comprende" pueden incluir cualquier aditivo, adyuvante, o compuesto adicional, ya sea polimérico o de otro tipo, a menos que se indique lo contrario. En contraste, 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 la operatividad. La expresión "que consiste en" excluye cualquier componente, etapa o procedimiento que no esté específicamente indicado o enumerado.

Métodos de ensayo

Densidad: Las muestras para la medición de la densidad se preparan de acuerdo con la norma ASTM D 1928. Las muestras de polímero se prensan a 190 ºC y 30.000 psi (207 MPa) durante tres minutos, y luego a 21 ºC y 207 MPa durante un minuto. Las mediciones se realizan en el intervalo de una hora después del prensado de la muestra usando la norma ASTM D792, Método B.

Índice de fluidez de masa fundida: El índice de fluidez de masa fundida, o I2 = I_2, (gramos/10 minutos o dg/min) se mide de acuerdo con la norma ASTM D 1238, Condición 190 ºC/2,16 kg. El I_{10} se mide de acuerdo con la norma ASTM D 1238, Condición 190 ºC/10 kg.

Método A: Cromatografía de permeación en gel con triple detector (GPCTP)

El análisis GPC-3Det de alta temperatura se realiza en un instrumento ALLIANCE GPCV2000 (Waters Corp.) ajustado a 145 ºC. El caudal de la GPC es de 1 ml/min. El volumen de inyección es de 218,5 µL. El conjunto de columnas consta de cuatro columnas Mixed-A (partículas de 20 µm; 7,5 × 300 mm; de Polymer Laboratories Ltd).

La detección se logra utilizando un detector IR4 de PolymerChAR, provisto de un sensor CH; un detector MALS DSP Dawn de Wyatt Technology (Wyatt Technology Corp., Santa Bárbara, CA, EE. UU.), provisto de un láser de iones de 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 dispersión del disolvente TCB. La normalización de los fotodiodos se realiza inyectando SRM 1483, un polietileno de alta densidad con peso molecular medio en peso (Mw) de 32.100 g/mol y polidispersidad (MWD) de 1,11. Un incremento específico del índice de refracción (dn/dc) de -0,104 mL/mg, para polietileno en TCB.

La calibración convencional de GPC se realiza con 20 patrones de PS de MWD estrecha (Polymer Laboratories Ltd.) con pesos moleculares en el intervalo de 580-7.500.000 g/mol. Los pesos moleculares máximos de los patrones de poliestireno se convierten en pesos moleculares de polietileno utilizando la siguiente ecuación:

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

en la que A = 0,39, B = 1. El valor de A se determina utilizando un homopolímero de polietileno lineal de alta densidad (HDPE) con un Mw de 115.000 g/mol. El material de referencia HDPE también se utiliza para calibrar el detector IR y el viscosímetro suponiendo una recuperación de masa del 100% y una viscosidad intrínseca de 1,873 dL/g.

La curva de calibración de la columna se obtuvo ajustando un polinomio de primer orden a los respectivos puntos de calibración equivalente de polietileno obtenidos de la ecuación anterior a los volúmenes de elución observados.

Los pesos moleculares medios en peso, en número, y z (GPC) se calcularon de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$\overline{Mn} = \frac{\sum_i^i Wf_i}{\sum_i^i \left(Wf_i / M_i \right)} \qquad \overline{Mw} = \frac{\sum_i^i (Wf_i * M_i)}{\sum_i^i Wf_i} \qquad \overline{Mz} = \frac{\sum_i^i (Wf_i * M_i^2)}{\sum_i^i (Wf_i * M_i)} ,$$

en las que, Wf_i es la fracción en peso del i-ésimo componente y Mi es el peso molecular del i-ésimo componente. La distribución de peso molecular (MWD) se expresó como la relación entre el peso molecular medio ponderado (Mw) y

el peso molecular medio numérico (Mn).

Se utiliza 1,2,4-triclorobenceno destilado "Baker Analyzed" (JT 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 GPC-3Det. El HDPE SRM 1483 se obtiene del National Institute of Standards and Technology de EE. UU. (Gaithersburg, MD, EE. UU.).

Las disoluciones de LDPE 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 para el experimento GPC-3Det es de 1,5 mg/ml y las concentraciones de poliestireno son de 0,2 mg/ml.

Un detector MALS mide la señal dispersa de polímeros o partículas en una muestra bajo diferentes ángulos de dispersión θ. La ecuación básica de dispersión de luz (de M. Anderson, B. Wittgren, K.-G. Wahlund, *Anal. Chem.* 75, 4279 (2003)) se puede expresar de la siguiente manera:

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

en la que R_θ es la relación de Rayleigh en exceso, K es una constante óptica, que depende, entre otras cosas, del incremento específico del índice de refracción (*d*n/*d*c), 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 el radio de giro a partir de los datos de dispersión de la luz requiere extrapolación a un ángulo cero (véase también P.J. Wyatt, *Anal. Chim. Acta* 272, 1 (1993)). Esto se hace trazando $(Kc/R_\theta)^{1/2}$ en función del $sen^2(\theta/2)$ en el llamado diagrama de Debye. El peso molecular se puede calcular a partir de la intersección con la ordenada, y el radio de giro de la pendiente inicial de la curva. Se supone que el segundo coeficiente virial es insignificante. Los números de viscosidad intrínseca se calculan a partir de las señales del detector de viscosidad y concentración tomando la relación entre la viscosidad específica y la concentración en cada desplazamiento de elución.

El software ASTRA 4.72 (Wyatt Technology Corp.) se utiliza para recopilar las señales del detector de infrarrojos, el viscosímetro, y el detector MALS, y para ejecutar los cálculos.

Los pesos moleculares calculados, p. ej., el Mw(abs), y las distribuciones de peso molecular (p. ej., Mw(abs)/Mn(abs)) se obtienen utilizando una constante de dispersión de luz derivada de uno o más de los patrones de polietileno mencionados y un coeficiente de concentración de índice de refracción, dn/dc, de 0,104. Generalmente, la respuesta del detector de masas y la constante de dispersión de luz deben determinarse a partir de un patrón lineal con un peso molecular superior a aproximadamente 50.000 Dalton. La calibración del viscosímetro se puede realizar usando los métodos descritos por el fabricante, o alternativamente, usando los valores publicados de patrones lineales adecuados tales como los Materiales de Referencia Certificados (SRM, Standard Reference Materials) del National Institute of Standards and Technology (NIST) 1475a, 1482a, 1483 o 1484a. Se supone que las concentraciones cromatográficas son lo suficientemente bajas como para eliminar la determinación de los efectos del segundo coeficiente del virial (efectos de la concentración sobre el peso molecular).

La curva de MWD(abs) obtenida mediante GPC-TD se resume en tres parámetros característicos: Mw(abs), Mn(abs), y w, en donde w se define como la "fracción en peso de peso molecular mayor que 10^6 g/mol, basado en el peso total de polímero, y como se ha determinado mediante GPC(abs) ".

En forma de ecuación, los parámetros se determinan de la siguiente manera. La integración numérica de la tabla de "logM" y "dw/dlogM" se realiza normalmente con la regla trapezoidal:

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

$$Mn(abs) = \frac{1}{\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{M}\frac{dw}{dlogM} dlogM}, \text{ and}$$

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

Método B: Cromatografía de permeación en gel con triple detector (GPCTD) - Datos de GPC convencionales

Se utilizó un sistema de cromatografía de permeación en gel con triple detector (GPC-3D o GPCTD) que constaba de un cromatógrafo de alta temperatura de Polymer Laboratories (ahora Agilent) Modelo 220, provisto de un detector de dispersión de luz láser (LS) de 2 ángulos Modelo 2040 (Precision Detectors, ahora Agilent), un detector de infrarrojos IR-4 de Polymer Char (Valencia, España), y un viscosímetro de disoluciones de 4 capilares (DP) (Viscotek, ahora Malvern). La recogida de datos se realizó utilizando la caja de adquisición de datos Polymer Char DM 100 y el software relacionado (Valencia, España). El sistema también estaba provisto de un dispositivo de desgasificación de disolventes en línea de Polymer Laboratories (ahora Agilent).

Se utilizaron columnas de GPC de alta temperatura que constaban de cuatro columnas MixA LS de 30 cm y 20 µm de Polymer Laboratories (ahora Agilent). El compartimento del carrusel de muestras se hizo funcionar a 140 ºC y el compartimento de la columna se hizo funcionar a 150 ºC. Las muestras se prepararon a una concentración de 0,1 gramos de polímero en 50 mililitros de disolvente. El disolvente cromatográfico y el disolvente de preparación de la muestra fueron 1,2,4-triclorobenceno (TCB) que contenía 200 ppm de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT). El disolvente se roció con nitrógeno. Las muestras de polímero se agitaron suavemente a 160 ºC durante cuatro horas. El volumen de inyección fue de 200 microlitros. El caudal a través del GPC se fijó en 1,0 ml/minuto.

La calibración de la columna y los cálculos del peso molecular de la muestra se realizaron utilizando el software Polymer Char "GPC One". La calibración de las columnas de GPC se realizó con 21 patrones de poliestireno de distribución estrecha del peso molecular. Los pesos moleculares de los patrones de poliestireno oscilaron entre 580 y 8.400.000 g/mol, y se dispusieron en 6 mezclas "cóctel", con al menos una decena de separación entre los pesos moleculares individuales.

Los pesos moleculares máximos de los patrones de poliestireno se convirtieron en pesos moleculares de polietileno utilizando la siguiente ecuación (como se describe en Williams y Ward, *J. Polym. Sci., Polym. Let.,* 6, 621 (1968)):

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

en la que B tiene un valor de 1,0, y el valor de A determinado experimentalmente es de aproximadamente 0,38 a 0,44.

La curva de calibración de la columna se obtuvo ajustando un polinomio de primer orden a los respectivos puntos de calibración equivalente de polietileno obtenidos de la ecuación anterior a los volúmenes de elución observados.

Los pesos moleculares medios en peso, en número, y z se calcularon de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$\overline{Mn} = \frac{\sum^{i} Wf_i}{\sum^{i} \left(Wf_i / M_i \right)} \qquad \overline{Mw} = \frac{\sum^{i} (Wf_i * M_i)}{\sum^{i} Wf_i} \qquad \overline{Mz} = \frac{\sum^{i} \left(Wf_i * M_i^{\,2} \right)}{\sum^{i} (Wf_i * M_i)}$$

en las que, W_{fi} es la fracción en peso del i-ésimo componente y M_i es el peso molecular del i-ésimo componente. La distribución de peso molecular (MWD) se expresó como la relación entre el peso molecular medio ponderado (Mw) y el peso molecular medio numérico (Mn).

El valor de A se determinó ajustando el valor de A en la ecuación de Williams y Ward hasta el Mw, el peso molecular medio en peso calculado usando la ecuación anterior, y el polinomio de volumen de retención correspondiente acordado con el valor de Mw determinado independientemente obtenido de acuerdo con la referencia de homopolímero lineal con un peso molecular medio ponderado conocido de 115.000 g/mol.

Resistencia de masa fundida

Las mediciones de la resistencia de masa fundida se llevan a cabo en un dispositivo Gottfert Rheotens 71.97 (Göettfert Inc.; Rock Hill, SC) unido a un reómetro capilar Gottfert Rheotester 2000. Se extruye una masa fundida de polímero a través de una boquilla capilar con un ángulo de entrada plano (180 grados) con un diámetro de capilar de 2,0 mm y una relación de forma (longitud de capilar/diámetro de capilar) de 15.

Después de equilibrar las muestras a 190 ºC durante 10 minutos, el pistón se hace funcionar a una velocidad constante de 0,265 mm/segundo. La temperatura de ensayo estándar es de 190 ºC. La muestra se estira uniaxialmente hasta un conjunto de rodillos prensadores de aceleración ubicados 100 mm por debajo de la boquilla con una aceleración de 2,4 mm/segundo^2. La fuerza de tracción se registra en función de la velocidad de recogida de los rodillos de presión. La resistencia de masa fundida se expresa como la fuerza de meseta (cN) antes de que se rompa la hebra. Se utilizan las siguientes condiciones en las mediciones de la resistencia de masa fundida: velocidad del émbolo = 0,265 mm/segundo; aceleración de la rueda = 2,4 mm/s^2; diámetro de capilar = 2,0 mm; longitud de capilar = 30 mm; y diámetro del cilindro = 12 mm.

Resonancia magnética nuclear (RMN de ^{13}C)

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

Todos los resultados se recopilaron utilizando un espectrómetro Bruker de 400 MHz. Los resultados se adquirieron utilizando un retardo de repetición de pulso de seis segundos, ángulos de giro de 90 grados, y desacoplamiento de

compuerta inversa, con una temperatura de muestra de 125 ºC. Todas las mediciones se realizaron en muestras que no giraban en modo bloqueado. Se dejó que las muestras se equilibraran térmicamente durante siete minutos antes de la adquisición de resultados. Los desplazamientos químicos de RMN de ^{13}C se referenciaron internamente a la tríada EEE a 30,0 ppm. El valor C6+ fue una medida directa de las ramificaciones C6+ en LDPE, donde las ramificaciones largas no se distinguían de los extremos de la cadena. El pico de 32,2 ppm, que representa el tercer carbono del final de todas las cadenas o ramificaciones de seis o más carbonos, se utilizó para determinar el valor de C6+.

Resonancia magnética nuclear (RMN de ^{1}H)

Preparación de la muestra

Las muestras se prepararon añadiendo aproximadamente 130 mg de muestra a "3,25 g de tetracloroetano-d2/percloroetileno 50/50, en peso" con 0,001 M de $Cr(AcAc)_3$ en un tubo de RMN NORELL 1001-7 de 10 mm. Las muestras se purgaron burbujeando N2 a través del disolvente, mediante una pipeta insertada en el tubo, durante aproximadamente cinco minutos, para evitar la oxidación. Cada tubo se tapó, se selló con cinta de TEFLON y luego se remojó a temperatura ambiente, durante la noche, para facilitar la disolución de la muestra. Las muestras se mantuvieron en una caja de purga de N2, durante el almacenamiento, antes y después de la preparación, para minimizar la exposición al O2. Las muestras se calentaron y agitaron con vórtex a 115 ºC para asegurar la homogeneidad.

Parámetros de adquisición de datos

La RMN de ^{1}H se realizó en un espectrómetro Bruker AVANCE de 400 MHz, provisto de una sonda criogénica Bruker Dual DUL de alta temperatura, y una temperatura de muestra de 120 ºC. Se realizaron dos experimentos para obtener espectros, un espectro de control para cuantificar los protones totales del polímero, y un experimento de doble presaturación, que suprimió los intensos picos de la cadena principal del polímero, y permitió espectros de alta sensibilidad para la cuantificación de los grupos terminales. El control se ejecutó con pulso ZG, 4 exploraciones, SWH 10,000 Hz, AQ 1,64s, D1 14s. El experimento de doble presaturación se ejecutó con una secuencia de pulsos modificada, TD 32768, 100 exploraciones, DS 4, SWH 10.000 Hz, AQ 1,64s, D1 1s, D13 13s.

Análisis de datos: cálculos de RMN de ^{1}H

La señal de 1H residual en TCE-d2 (a 6,0 ppm) se integró, y se fijó en un valor de 100, y la integral de 3 a -0,5 ppm se usó como la señal de todo el polímero en el experimento de control. Para el experimento de presaturación, la señal de TCE también se estableció en 100, y las integrales correspondientes para la insaturación (vinileno en aproximadamente 5,40 a 5,60 ppm, trisustituido en aproximadamente de 5,16 a 5,35 ppm, vinilo en aproximadamente de 4,95 a 5,15 ppm, y vinilideno en aproximadamente de 4,70 a 4,90 ppm).

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

Las integrales del grupo insaturado, divididas por el número correspondiente de protones que contribuyen a esa integral, representan los moles de cada tipo de insaturación por X mil carbonos. Al dividir los moles de cada tipo de insaturación por X, se obtienen los moles de grupos insaturados por 1.000 moles de carbonos.

Ensayos de películas

Se midieron las siguientes propiedades físicas en las películas como se describe en la sección experimental. El espesor de la película se midió usando un instrumento Measuretech.

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

Brillo a 45º: se determinó según la norma ASTM D2457-08 (promedio de cinco muestras de película; cada muestra midió "25,4 cm x 25,4 cm (10 pulgadas x 10 pulgadas)").

Transparencia: se determinó según la norma ASTM D1746-09 (promedio de cinco muestras de película; cada muestra midió "25,4 cm x 25,4 cm (10 pulgadas x 10 pulgadas)").

Módulo secante del 2%: MD (dirección de la máquina) y CD (dirección transversal): se determinó según la norma ASTM D882-10 (promedio de cinco muestras de película en cada dirección; cada muestra midió "2,5 cm x 15,2 cm (1 pulgada x 6 pulgada)").

Resistencia al desgarro de Elmendorf MD y CD: se determinó según la norma ASTM D1922-09 (promedio de 15 muestras de película en cada dirección; cada muestra tenía forma de media luna de 7,6 cm x 6,4 cm (3 pulgadas x 2,5 pulgadas)).

Resistencia a la tracción en MD y CD: se determinó según la norma ASTM D882-10 (promedio de cinco muestras de película en cada dirección; cada muestra midió "2,5 cm x 15,2 cm (1 pulgada x 6 pulgada").

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

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

No había longitud de calibración y la sonda estaba lo más cerca posible de la muestra, pero sin tocarla. La sonda se fijó levantando la sonda hasta que tocara la muestra. Luego, la sonda se bajó gradualmente, hasta que no tocara la muestra. Luego, la cruceta se puso a cero. Teniendo en cuenta la distancia máxima de recorrido, la distancia sería de aproximadamente 0,3 cm (0,10 pulgadas). La velocidad de la cruceta fue de 25,4 cm (10 pulgadas)/minuto. El espesor se midió en el medio de la muestra. El espesor de la película, la distancia recorrida por la cruceta, y la carga máxima se utilizaron para determinar la perforación mediante el software. La sonda de perforación se limpió usando un "KIM-WIPE" después de cada muestra de ensayo.

Tensión de contracción: la tensión de contracción se midió de acuerdo con el método descrito en Y. Jin, T. Hermel-Davidock, T. Karjala, M. Demirors, J. Wang, E. Leyva, y D. Allen, "*Shrink Force Measurement of Low Shrink Force Films*", SPE ANTEC Proceedings, p. 1264 (2008). La tensión de contracción de las muestras de película se midió a través de un ensayo de rampa de temperatura que se llevó a cabo en un analizador mecánico dinámico RSA-III (TA Instruments; New Castle, DE) con una sujeción para películas. Se cortaron con boquilla las probetas de película de "12,7 mm de ancho" y "63,5 mm de largo" de la muestra de película, ya sea en la dirección de la máquina (MD) o en la dirección transversal (CD), para su ensayo. El espesor de la película se midió mediante un indicador digimático absoluto Mitutoyo (Modelo C112CEXB). Este indicador tenía un intervalo de medición máximo de 12,7 mm, con una resolución de 0,001 mm. El promedio de tres mediciones de espesor, en diferentes lugares de cada muestra de película, y el ancho de la probeta de ensayo, se utilizaron para calcular el área de la sección transversal de la película (A), en la que "A = Ancho × Espesor" de la probeta de película que se utilizó en los ensayos de película retráctil. Para la medición se utilizó un dispositivo de tensión de película estándar de TA Instruments. El horno del RSA-III se equilibró a 25 ºC, durante al menos 30 minutos, antes de poner a cero el espacio de separación y la fuerza axial. El espacio de separación inicial se estableció en 20 mm.

A continuación, la muestra de película se unió tanto a la sujeción superior como a la inferior. Normalmente, las medidas para MD solo requieren una película de una capa. Debido a que la tensión de contracción en la dirección CD es típicamente baja, se apilan dos o cuatro capas de películas juntas para cada medición con el fin de mejorar la relación señal-ruido. En este caso, el espesor de la película es la suma de todas las capas. En esta invención, se utilizó una sola capa en la dirección MD y dos capas en la dirección CD. Una vez que la película alcanzó la temperatura inicial de 25 ºC, la sujeción superior se subió o bajó ligeramente de forma manual para obtener una fuerza axial de -1,0 g. Esto se hizo para garantizar que no se produjera pandeo o estiramiento excesivo de la película al comienzo del ensayo. A continuación, se inició el ensayo. Se mantuvo una separación de fijaciones constante durante toda la medición.

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

Para el ensayo de tensión de contracción MD, se sometieron a ensayo tres muestras de película y se registró un promedio.

Para el ensayo de tensión de contracción CD, se sometieron a ensayo tres muestras de película y se registró un promedio.

Parte experimental

Primer polímero a base de etileno

IE1: La polimerización se llevó a cabo en un reactor tubular con tres zonas de reacción. En cada zona de reacción se utilizó agua a presión para enfriar y/o calentar el medio de reacción, haciendo circular esta agua a través de la camisa del reactor. La presión de entrada fue de 2.100 bares y la caída de presión en todo el sistema de reactor tubular fue de aproximadamente 300 bares. Cada zona de reacción tenía una entrada y una salida. Cada corriente de entrada consistía en la corriente de salida de la zona de reacción anterior y/o una corriente de alimentación rica en etileno

añadida. El etileno se suministró de acuerdo con una especificación, que permitió una cantidad traza (máximo de 5 ppm en moles) de acetileno en el etileno. El etileno no convertido y otros componentes gaseosos en la salida del reactor se reciclaron a través de un sistema de reciclaje de alta presión y baja presión, y se comprimieron y distribuyeron a través de un compresor de refuerzo, un sistema de compresor primario y un sistema de compresor hiper (secundario), según el diagrama de flujo que se muestra en la Figura 1B. Como se ve en la Figura 1B, ambas corrientes de descarga (2 y 3) del compresor primario se enviaron a la corriente de alimentación delantera del reactor 5.

Se alimentaron peróxidos orgánicos a cada zona de reacción (ver Tabla 1). Se usó propionaldehído como agente de transferencia de cadena, y estaba presente en cada entrada de la zona de reacción que se originaba en los flujos de reciclado de baja y alta presión (13 y 15), así como de la corriente de reposición recién inyectada de CTA 7 y/o corriente 6. El polímero se preparó con un índice de fluidez de masa fundida de 0,58 g/10 min.

Después de alcanzar la primera temperatura pico (temperatura máxima) en la zona de reacción 1, se enfrió el medio de reacción con la ayuda del agua a presión. A la salida de la zona de reacción 1, el medio de reacción se enfrió aún más inyectando una corriente de alimentación nueva, fría y rica en etileno (20), y la reacción se reinició alimentando un peróxido orgánico. Este proceso se repitió al final de la segunda zona de reacción, para permitir una polimerización adicional en la tercera zona de reacción. El polímero se extruyó y peletizó (aproximadamente 30 pelets por gramo), usando un sistema de extrusión de "un solo tornillo" a una temperatura de la masa fundida de aproximadamente 230-250 ºC. La relación en peso de las corrientes de alimentación ricas en etileno (9:20:21) a las tres zonas de reacción fue de 1,00:0,76:0,24. Los valores de R2 y R3 se acercaron al infinito. Los valores de R se calculan según el documento de patente publicado WO 2013/059042 (Solicitud de patente internacional PCT/US12/059469 presentada a trámite el 10 de octubre de 2012). Rn (n = número de zona de reacción, n > 1) es la relación de la "fracción en masa de etileno nuevo alimentado a la primera zona de reacción (RZ1)" con respecto a la "fracción en masa de etileno nuevo alimentado a la enésima zona de reacción (RZn)" es (Rn = RZ1/RZn). La velocidad interna del proceso fue de aproximadamente 12,5, 9 y 11 m/s, respectivamente, para la primera, segunda y tercera zona de reacción. En este ejemplo de la invención, la relación en peso de las corrientes de reposición de CTA 7 y 6 fue de 2. Se puede encontrar información adicional en las tablas 2 y 3.

Ejemplo IE2

La polimerización se realizó en un reactor tubular con tres zonas de reacción, como se analizó anteriormente, según el Ejemplo IE1 (véase la Figura 1B). La relación en peso de las corrientes de alimentación ricas en etileno (9:20:21) a las tres zonas de reacción fue de 1,00:0,76:0,24. El polímero se preparó con un índice de fluidez de masa fundida de 0,37 g/10 min. Los valores de R2 y R3 se acercaron al infinito (∞). En este ejemplo de la invención, la relación en peso de las corrientes de reposición de CTA 7 y 6 fue de 1,35. Se puede encontrar información adicional en las tablas 2 y 3. El CTA fue propionaldehído (PA).

En resumen, para conseguir resinas tubulares con alta resistencia de masa fundida adecuadas como componente de mezcla en composiciones de revestimiento por extrusión, típicamente junto con un componente de baja o menor resistencia de masa fundida, es necesario seleccionar y equilibrar las condiciones de polimerización; por ejemplo, como se analizó anteriormente. Los parámetros importantes del proceso incluyen las temperaturas máximas de polimerización, la presión de entrada del reactor, el nivel de conversión, y el tipo, nivel y distribución del agente de transferencia de cadena.

Las propiedades de los polímeros (IE1, IE2 y otros polímeros) se muestran en las tablas 4 y 5.

Tabla 1: Iniciadores

Iniciador	Abreviatura
peroxi-2-etil-hexanoato 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 (primeros polímeros a base de etileno)

Ejemplos de LDPE	Tipo	Presión de entrada/bar	Temp. de inicio /ºC	Temperatura de reinicio 2da zona/ºC	Temperatura de reinicio 3a zona/ºC	1ª temp. máxima/ºC	2ª temperatura máxima/ºC	3ª temp. máxima/ºC
IE1	Inv	2.100	140	169	243	330	325	299
IE2	Inv	2.100	140	173	243	327	323	299

Tabla 3: Información adicional (primeros polímeros a base de etileno)

Ejemplos de LDPE	Peróxidos	CTA	I2 dg/min^{-1}	Valor de R2 y R3	% de conversión de etileno
IE1	TBPO/DTBP/TETMP	PA	0,58	8	29,3
IE2	TBPO/DTBP/TETMP	PA	0,37	8	27,6

Tabla 4: Propiedades del polímero

LDPE	Tipo*	I^2 (dg/min)	Densidad (g/cm^3)	Mw(abs) (kg/mol) [t]	Mw(abs)/ Mn (abs)[t]	Resistencia de masa fundida (cN)	Fracción con MW superior a 1x10^6 g/mol [t]	Mw(abs)/ Mw (GPC) [t]
LDPE 662I **	CE, AC	0,38	0,9182	872	46,1	30,0	0,202	3,54
LD310E **	CE, tub.	0,7	0,9231	144	8,3	14,0	0,018	1,51
AGILITY 1001 **	CE, tub.	0,64	0,9206	204	15,6	11,3	0,032	1,81
LDPE 1321 **	CE, tub.	0,25	0,9209	273	15,3	17,3	0,052	2,14
IE1	IE, tub.	0,58	0,9180	287	16,6	26,8	0,066	1,92
IE2	IE, tub.	0,37	0,9180	297	17,5	29,9	0,072	2,01

* CE: comparativo; IE: de la invención; AC: basado en autoclave; tub: tubular. ** Polímeros comerciales disponibles de The Dow Chemical Company. t): Todas las mediciones de MWD de esta tabla se obtuvieron mediante el Método A de GPC.

Tabla 5: Propiedades del polímero

LDPE	I^2 (dg/min)	Mw(abs) (kg/mol) [t]	Resistencia de masa fundida (cN)	Fracción con M superior a 1.10^6 g/mol [t]	A x [$(I_2)^B$] (kg/mol)[a]	C x [$(I2)^D$] (cN)[b]
6621	0,38	872	30,0	0,202	736	23,0
LD310E	0,7	144	14,0	0,018	577	16,4
AGILITY 1001	0,64	204	11,3	0,032	613	17,9
LDPE 1321	0,25	273	17,3	0,052	871	28,9
IE1	0,58	287	26,8	0,066	622	18,2
IE2	0,37	297	29,9	0,072	744	23,3

a) Mw(abs) < A x [$(I_2)^B$], donde A = 5,00 x 10^2 (kg/mol)/(dg/min)^B, y B = -0,40 [Mw(abs), método A de GPC]. b) MS = C x [$(I_2)^D$], donde C = 13,5 cN/(dg/min)^D, y D = -0,55 [resistencia de masa fundida = MS, 190 °C]. t): todas las mediciones de MWD de esta tabla se obtuvieron mediante el Método A de GPC.

La Tabla 6 contiene las ramificaciones por 1.000C medidas por RMN de ^{13}C. Estos polímeros LDPE contienen amilo, o ramificaciones de C5, que no están presentes en los polietilenos sustancialmente lineales tales como AFFINITY Polyolefin Plastomers, o LLDPE catalizado por Ziegler-Natta, tales como las resinas de polietileno DOWLEX, ambos producidos por The Dow Chemical Company. Cada LDPE que se muestra en la Tabla 6 contiene una cantidad superior o igual a 2,0 grupos amilo (ramificaciones) por 1.000 átomos de carbono. La Tabla 7 contiene resultados de insaturación por RMN de ^{1}H.

Tabla 6: Resultados de ramificación en ramificaciones por 1.000C mediante RMN de ^{13}C de los ejemplos de la invención y los ejemplos comparativos.

	C1	Ramificaciones de 1,3-dietilo	C2 en carbono cuaternario	C4	C5	C6+
IE1	DN	4,51	1,82	7,26	2,63	3,8
IE2	DN	4,55	1,83	7,30	2,16	3,5
AFINITY PL 1880	DN	DN	DN	DN	DN	19,5*
DOWLEX 2045G	DN	DN	DN	DN	DN	11,4*

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

Tabla 7: Resultados de insaturación por RMN de ^{1}H

	vinilo/1.000C	cis y trans/1.000C	trisus/1.000C	vinilideno/1.000C	insaturación total/1.000C
IE1	0,046	0,148	0,083	0,247	0,52
IE2	0,048	0,137	0,075	0,246	0,51
AFINITY PL 1880	0,040	0,064	0,123	0,043	0,270
DOWLEX 2045G	0,283	0,049	0,042	0,055	0,430

Formulaciones

Se produjeron películas sopladas y se midieron las propiedades físicas con diferentes LDPE y un LLDPE, LLDPE1 (DOWLEX 2045G). El LLDPE1 tenía un índice de fluidez de masa fundida (MI o I2) de 1,0 y una densidad de 0,920 g/cm^3. Se produjeron películas al 5% en peso, 10% en peso, 20% en peso, 50% en peso y 80% en peso del LDPE respectivo, basado en el peso del LDPE y LLDPE1.

Cada formulación se combinó en un mezclador gravimétrico MAGUIRE. A cada formulación se le añadió un coadyuvante de procesamiento de polímero (PPA), DYNAMAR FX-5920A. El PPA se añadió al 1% en peso de mezcla madre, basado en el peso total del peso de la formulación. La mezcla madre de PPA (Ingenia AC-01-01, disponible de Ingenia Polymers) contenía 8% en peso de DYNAMAR FX-5920A en un vehículo de polietileno. Esto equivale a 800 ppm de PPA en el polímero.

El LLDPE1 también se usó como LLDPE en las películas producidas al máximo rendimiento. La producción máxima se determinó en muestras elaboradas con los siguientes componentes: 95% en peso de DOWLEX 2045G y 5% en peso de LDPE; 90% en peso de DOWLEX 2045G y 10% en peso de LDPE; y 80% en peso de DOWLEX 2045G y 20% en peso de LDPE.

Producción de películas sopladas

Las películas sopladas en monocapa se formaron con una "boquilla de 20,3 cm (8 pulgadas)" con un "tornillo Davis Standard Barrier II de polietileno". Se utilizó enfriamiento externo por un anillo de aire y enfriamiento interno por burbujas. Los parámetros generales de la película soplada, usados para producir cada película soplada, se muestran en la Tabla 8. Las temperaturas son las más cercanas a la tolva de pelets (CilindroCilindro 1), y en orden creciente, a medida que el polímero se extruyó a través de la boquilla. Las películas a velocidades estándar se procesaron a 113,4 kg (250 lb)/h.

Tabla 8: Condiciones de producción de película soplada para películas.

Relación de soplado (BUR)	2,5
Espesor de película nominal	2,.0
Abertura de boquilla (mm) ((mil))	1,8 (70)
Temperatura del aire (ºC) ((ºF))	7,2 (45)
Perfil de temperatura (ºC) ((ºF))	
Cilindro 1	190,1 (375)
Cilindro 2	215,6 (420)
Cilindro 3	198,9 (390)
Cilindro 4	190,1 (375)
Cilindro 5	190,1 (375)
Temperatura del filtro	232,2 (450)
Adaptador	232,2 (450)
Bloque	232,2 (450)
Boquilla inferior	232,2 (450)
Boquilla interior	232,2 (450)
Boquilla superior	232,2 (450)

Producción de películas para determinar la tasa máxima de producción de película soplada

Las muestras de película se produjeron a una tasa controlada y a una tasa máxima. La tasa controlada fue de 113,4 kg (250 lb)/h, lo que equivale a una tasa de producción específica de 4,5 kg (10,0 lb)/h/pulgada de circunferencia de la boquilla. El diámetro de la boquilla utilizado para los ensayos de producción máxima fue una boquilla de 20,3 cm (8 pulgadas), de modo que, para la tasa controlada, por ejemplo, la conversión entre "kg/h" y "kg/h/cm" de circunferencia de la boquilla, se muestra a continuación. De manera similar, dicha ecuación se puede utilizar para otras tasas, como la tasa máxima, sustituyendo la tasa máxima en la siguiente ecuación para determinar los "kg/h/cm" de la circunferencia de la boquilla.

$$\textit{Producción específica} = (113{,}4\ \text{kg}\ (250\ \text{lb})/\text{h}) / (20{,}3\ \text{cm}\ (8\ \text{pulgadas}) * \pi) = 4{,}5\ \text{kg}\ (10\ \text{lb})/\text{h}/\text{pulgadas de circunferencia de boquilla}$$

La tasa de producción máxima para una muestra dada se determinó aumentando la tasa de producción hasta el punto en que la estabilidad de la burbuja era el factor limitante. El perfil de la extrusora se mantuvo para ambas muestras (velocidad estándar y velocidad máxima), sin embargo, la temperatura de la masa fundida fue más alta para las muestras de tasa máxima, debido al aumento de la velocidad de cizallamiento con una mayor velocidad del motor (rpm, revoluciones por minuto). La estabilidad de la burbuja a la tasa de producción máxima se determinó llevando la burbuja hasta el punto en que no permanecería asentada en el anillo de aire. En ese punto, la tasa se redujo hasta donde se volvió a asentar la burbuja (tasa de producción máxima) en el anillo de aire, y luego se tomó una muestra. El enfriamiento de la burbuja se ajustó ajustando el anillo de aire y manteniendo la burbuja. Este proceso determinó la tasa de producción máxima manteniendo la estabilidad de la burbuja.

Los resultados de la película se resumen en las tablas 9-16. La Tabla 9 muestra los resultados de la película a una tasa estándar, siendo la Película nº 1 100% de LLDPE1 y las películas nºs 2-6 95% de LLDPE1/5% de LDPE. La Película nº 2, que contiene IE1 y la Película nº 3 que contiene IE2, muestran las ventajas de buenas propiedades ópticas (baja turbidez, y alto brillo y transparencia), resistencia al desgarro MD (alta), impacto por caída de dardo (alto), y módulo secante (alto). Estas propiedades son importantes para una variedad de películas con las propiedades ópticas y mecánicas deseadas. Estos LDPE permiten reducir el calibre o reducir el espesor de la película, al tiempo que conservan buenas propiedades mecánicas. La Tabla 10 muestra los resultados de las películas a la tasa máxima, siendo la Película nº 7 100% de LLDPE1 y las películas nºs 8-12 95% de LLDPE1/5% de LDPE. Estas películas muestran ventajas, como se ve en la Tabla 9 a una tasa estándar. Además, las composiciones que contienen IE1 e IE2 muestran una mejora en las tasas de producción de película de 0,5 a 3,2% con respecto a las composiciones que contienen los otros LDPE, incluso a este bajo nivel de adición del 5% en peso. El % de aumento en la producción máxima, como se muestra en la Tabla 10, se calculó como, por ejemplo, para IE1:

% de aumento en producción debido a IE1 en comparación con LDPE de referencia =

(mezcla de producción máxima con IE1 - Mezcla de producción máxima con LDPE de referencia) X 100.

mezcla de producción máxima con LDPE de referencia

La Tabla 11 contiene resultados para el 10% de LDPE agregado a LLDPE1 para las películas nos 13-17, y la Tabla 12 contiene los resultados para el 10% de LDPE agregado a LLDPE1 para las películas nos 18-22, preparadas a la tasa máxima. Estos resultados muestran ventajas de las películas similares a las observadas con un 5% de LDPE (buenas propiedades ópticas, resistencia al desgarro MD, impacto por caída de dardo, y módulo secante). Además, la tasa máxima aumenta por encima del intervalo de los LDPE de referencia hasta el 8,4%, como se muestra en la Tabla 12.

La Tabla 13 muestra los resultados para 80% de LLDPE/20% de LDPE a tasas estándar, y la Tabla 14 muestra resultados para 20% de LDPE/80% de LLDPE1 a tasas máximas. Estos resultados muestran propiedades similares a las mezclas de menor porcentaje de LDPE, pero además, a velocidades máximas, se obtiene una buena tensión de contracción para las composiciones de la invención. Las tasas de producción máximas en comparación con otros LDPE son excelentes con una mejora de hasta el 44%. Aunque el LDPE 662I autoclave tiene buenas tasas de producción, tiene unas propiedades ópticas y una resistencia a la perforación más deficientes. Estas diferencias sustanciales en la producción son nuevas para las composiciones de la invención y se traducirán, en líneas de película soplada más grandes, probablemente en una diferenciación aún mayor y mayores ganancias en la velocidad a la que se pueden producir las películas sopladas, lo que dará lugar a ahorros en costes para el productor. Además, se mantienen las ventajas claves de las propiedades de la película.

Las tablas 15 y 16 muestran resultados al 50% de LDPE y al 80% de LDPE, respectivamente. La producción máxima no se midió en estas muestras, pero se espera que la producción de IE1 e IE2 sea muy buena y, en general, mejor que en los ejemplos comparativos. De nuevo, las propiedades ópticas, en comparación con el LDPE 662I autoclave, ha mejorado mucho, con la retención de otras propiedades de la película.

La Figura 2 muestra la producción máxima para los diferentes LDPE en el LLDPE1, al 0%, 5%, 10%, y 20% de LDPE, y la diferenciación y ventaja de IE1 e IE2, en comparación con otros LDPE. La Figura 3 muestra la tensión de contracción MD para películas elaboradas a una tasa de producción estándar para los diferentes LDPE en el LLDPE1, al 0%, 5%, 10%, y 20% de LDPE, y la diferenciación y ventaja de IE1 e IE2 en comparación con otros LDPE.

Tabla 9: Propiedades de la película de LLDPE1 al 100%; y películas nos 1 - 6 de LLDPE1 al 95%/LDPE al 5% producidas a 0,05 mm (2 mil) a una tasa estándar (std.) de 113,4 kg (250 lb)/h y boquilla de (20,3 cm (8")).

Película	1	2	3	4	5	6
Componente 1 (primer polímero)	-	IE1	IE2	AGILITY 1001	LDPE 6621	LDPE 1321
% en peso del Componente 1	0	5	5	5	5	5
Índice de fluidez de masa fundida del Componente 1	-	0,58	0,37	0,64	0,38	0,25
Componente 2 (segundo polímero)	LLDPE1	LLDPE1	LLDPE1	LLDPE1	LLDPE1	LLDPE1
% en peso del Componente 2	100	95	95	95	95	95
Tasa de película soplada	Std.	Std.	Std.	Std.	Std.	Std.
Turbidez (%)	16,8	11,1	10,6	9,8	10,4	9,4
Turbidez, interna (%)	5,9	4,3	4,0	4,4	4,6	4,0
Brillo a 45 grados (%)	48,8	61,3	61,6	68,2	64,1	67,4
Transparencia (%)	97,3	98,0	97,2	99,0	96,1	99,0
Desgarro MD (g)	874	822	809	735	774	797
Desgarro de CD (g)	934	957	1.027	975	1.008	1.023
Desgarro MD normalizado (g/0,03 mm (mil))	454	422	404	379	378	392
Desgarro CD normalizado (g/0,03 mm (mil))	489	484	517	504	493	500
Impacto por caída de dardo (g)	388	343	322	334	283	302
Perforación J/cm^3 (pie-	23,00	22,26	21,02	21,84 (264)	22,42 (271)	22,92 (275)

Película	1	2	3	4	5	6
libra/pulgada^3)	(278)	(269)	(254)			
Módulo secante al 2% MD (MPa) ((kpsi))	260 (37,7)	265 (38,5)	268 (38,8)	245 (35,6)	254 (36,9)	253 (36,7)
Módulo secante al 2% de CD (MPa) ((kpsi))	293 (42,5)	294 (42,6)	295 (42,8)	277 (40,2)	288 (41,7)	274 (39,7)
Tensión de contracción MD (kPa) ((psi))	22.7 (3,29)	37.9 (5,50)	32.4 (4,70)	41.6 (6,04)	30.8 (4,46)	41.3 (5,99)
Tensión de contracción CD (kPa) ((psi))	3,0 (0,43)	3,0 (0,43)	4,8 (0,70)	3,7 (0,54)	4,1 (0,60)	4,8 (0,70)
Espesor (µm) ((mil))	50 (1,96)	52 (2,05)	52 (2,06)	46 (1,83)	50 (1,97)	51 (2,01)
Altura de la línea de congelación (cm) ((pulgadas))	102 (40)	89 (35)	89 (35)	89 (35)	89 (35)	89 (35)
Temperatura de la masa fundida (ºC) ((ºF))	228 (443)	227 (440)	227 (440)	226 (439)	226 (439)	227 (440)
Tasa de producción (0,45 kg (lb)/h)).	253	251	247	251	247	250
Tasa de producción (0,45 kg ((lb) /h/2,5 cm (pulg.))	10,1	10,0	9,8	10,0	9,8	9,9
Presión en el filtro (MPa) ((psi))	24,5 (3.550)	25,0 (3.630)	24,8 (3.590)	25,0 (3.620)	24,8 (3.590)	24,9 (3.610)

Tabla 10: Propiedades de la película de 100% de LLDPE1 ; y películas de 95% de LLDPE1/5% de LDPE nºs 7 - 12 producidas a 0,05 mm (2 mil) a tasas máximas (boquilla de 20,3 cm (8")).

Película	7	8	9	10	11	12
Componente 1 (primer polímero)	-	IE1	IE2	AGILITY 1001	LDPE 6621	LDPE 1321
% en peso del Componente 1	0	5	5	5	5	5
Índice de fluidez de masa fundida del Componente 1 del	-	0,58	0,37	0.64	0,38	0,25
Componente 2 (segundo polímero)	LLDPE1	LLDPE1	LLDPE1	LLDPE1	LLDPE1	LLDPE1
% en peso del Componente 2	100	95	95	95	95	95
Turbidez (%)	29,5	17,6	14,9	13,2	15,2	14,6
Turbidez interna (%)	5,7	4,6	4,8	4,8	5,9	6,0
Brillo a 45 grados (%)	27,1	40,4	49,4	54,1	46,9	50,9
Transparencia (%)	92,7	96,9	96,8	98,4	96,1	98,2
Desgarro MD (g)	975	834	711	830	891	820
Desgarro CD (g)	1.089	1.051	917	981	1.135	1.148
Desgarro MD normalizado (g/0,03 mm (mil))	442	401	380	422	407	373
Desgarro CD normalizado (g/0,03 mm (mil))	503	509	492	497	524	526
Impacto por caída de dardo (g)	379	352	313	334	322	319
Perforación J/cm^3 (pie-libra/pulgada^3)	23,25 (281)	22,67 (274)	21,10 (255)	23,66 (286)	22,42 (271)	21,26 (257)
Módulo secante al 2%MD (MPa) ((kpsi))	257 (37,2)	272 (39,5)	274 (39,8)	233 (33,8)	240 (34,8)	270 (39,1)

Película	7	8	9	10	11	12
Módulo secante al 2% CD (MPa) ((kpsi))	310 (45,0)	288 (41,8)	309 (44,8)	271 (39,3)	300 (43,5)	287 (41,6)
Tensión de contracción MD (kPa) ((psi))	10.2 (1,48)	21.7 (3,15)	36.7 (5,32)	28.9 (4,19)	27.9 (4,04)	25.5 (3,70)
Tensión de contracción CD (kPa) ((psi))	2,0 (0,29)	3,4 (0,49)	3,5 (0,50)	2,9 (0,42)	3,0 (0,43)	3,0 (0,44)
Espesor (µm) ((mil))	48 (1,89)	49 (1,93)	53 (2,07)	52 (2,04)	52 (2,06)	55 (2,16)
Altura de la línea de congelación (cm) ((pulgadas))	178 (70)	191 (75)	191 (75)	191 (75)	191 (75)	191 (75)
Temperatura de la masa fundida (ºC) ((ºF))	233 (451)	236 (457)	237 (458)	236 (457)	236 (457)	236 (456)
Tasa de producción (0,45 kg (lb)/h)).	329	380	387	378	375	376
Tasa de producción (0,45 kg (lb)/h/2,5 cm (pulg)).	13,1	15,1	15,4	15,0	14,9	15,0
% de aumento de la tasa máxima del IE1 sobre el LDPE dado				0,5	1,3	1,1
% de aumento de la tasa máxima del IE2 sobre el LDPE dado				2,4	3,2	2,9
% de aumento de la tasa máxima sobre el LLDPE1		16	18	15	14	14
Presión de la pantalla (MPa) ((psi))	28,6 (4.150)	29,6 (4.290)	30,5 (4.420)	30,3 (4.400)	29,6 (4.290)	30,5 (4.420)

Tabla 11: Propiedades de película de películas de 90% de LLDPE1/10% de LDPE nºs 13 - 17 producidas a 0,05 mm (2 mil) a una tasa estándar (std.) de 113,4 kg (250 lb)/h (boquilla de 20,3 cm (8")).

Película	13	14	15	16	17
Componente 1 (primer polímero)	IE1	IE2	AGILITY 1001	LDPE 6621	LDPE 1321
% en peso del Componente 1	10	10	10	10	10
Índice de fluidez de masa fundida del Componente 1	0,58	0,37	0,64	0,38	0,25
Componente 2 (segundo polímero)	LLDPE1	LLDPE1	LLDPE1	LLDPE1	LLDPE1
% en peso del Componente 2	90	90	90	90	90
Tasa de película soplada	Std.	Std.	Std.	Std.	Std.
Turbidez (%)	9,2	9,7	8,7	10,6	8,3
Turbidez, interna (%)	3,5	3,3	4,0	4,0	3,4
Brillo a 45 grados (%)	66,9	63,2	68,9	59,7	68,4
Transparencia (%)	97,4	95,7	98,9	93,0	98,6
Desgarro MD (g)	639	575	580	542	590
Desgarro CD (g)	993	1.081	1.058	1.035	1.077
Desgarro MD normalizado (g/0,03 mm (mil))	316	287	296	276	295
Desgarro CD normalizado (g/0,03 mm (mil))	488	543	539	515	545
Impacto por caída de dardo (g)	337	313	301	274	250
Perforación J/cm^3 (pie-libra/pulgada^3)	20,60 (249)	22,09 (267)	20,19 (244)	21,59 (261)	22,01 (266)
Módulo secante al 2% MD (MPa) ((kpsi))	260 (37,7)	253 (36,7)	208 (30,2)	208 (30,1)	201 (29,2)
Módulo secante al 2% CD (MPa) ((kpsi))	292 (42,3)	285 (41,3)	232 (33,6)	250 (36,2)	234 (34,0)

Película	13	14	15	16	17
Tensión de contracción MD (kPa) ((psi))	41,9 (6,08)	51,2 (7,42)	39,0 (5,66)	40,7 (5,91)	37,4 (5,42)
Tensión de contracción CD (kPa) ((psi))	2,5 (0,36)	4,4 (0,64)	3,5 (0,51)	4,3 (0,63)	1,8 (0,26)
Espesor (µm) ((mil))	51 (2,02)	52 (2,05)	48 (1,89)	51 (2,00)	50 (1,97)
Altura de la línea de congelación (cm) ((pulgadas))	89 (35)	89 (35)	89 (35)	89 (35)	89 (35)
Temperatura de la masa fundida (ºC) ((ºF))	227 (440)	226 (439)	227 (441)	226 (439)	227 (440)
Tasa de producción (0,45 kg (lb)/h)).	251	250	250	252	248
Tasa de producción (0,45 kg (lb)/h/2,5 cm (pulg)).	10,0	9,9	9,9	10,0	9,9
Presión del filtro (MPa) ((psi))	25,0 (3.620)	25,8 (3.740)	24,4 (3.540)	25,8 (3.740)	25,2 (3.660)

Tabla 12: Propiedades de película de las películas de LLDPE1 al 90%/LDPE al 10% n^{os} 18 – 22 producidas a 0,05 mm (2 mil) a tasas máximas (boquilla de 20,3 cm (8")).

Película	18	19	20	21	22
Componente 1 (primer polímero)	IE1	IE2	AGILITY 1001	LDPE 6621	LDPE 1321
% en peso del Componente 1	10	10	10	10	10
Índice de fluidez de masa fundida del Componente 1	0,58	0,37	0,64	0,38	0,25
Componente 2 (segundo polímero)	LLDPE1	LLDPE1	LLDPE1	LLDPE1	LLDPE1
% en peso del Componente 2	90	90	90	90	90
Turbidez (%)	13,5	12,7	10,6	13,1	12,2
Turbidez interna (%)	3,8	3,9	4,7	4,4	4,0
Brillo a 45 grados (%)	49,6	50,1	61,7	53,3	54,3
Transparencia (%)	96,8	96,1	98,3	94,0	98,2
Desgarro MD (g)	720	666	628	588	673
Desgarro CD (g)	1.086	1.145	1.103	1.045	1.092
Desgarro MD normalizado (g/0,03 mm (mil))	358	317	309	298	338
Desgarro CD normalizado (g/0,03 mm (mil))	549	551	550	524	545
Impacto por caída de dardo (g)	304	313	274	259	277
Perforación J/cm^3 (pie-libra/pulgada^3)	21,10 (255)	19,44 (235)	18,28 (221)	20,27 (245)	20,77 (251)
Módulo secante al 2% MD (MPa) ((kpsi))	254 (36,9)	228 (33,0)	222 (32,2)	260 (37,7)	228 (33,0)
2% Módulo secante al 2% CD (MPa) ((kpsi))	311 (45,1)	265 (38,4)	246 (35,6)	216 (31,3)	266 (38,6)
Tensión de contracción MD (kPa) ((psi))	42 (6,03)	40 (5,73)	39 (5,72)	35 (5,02)	36 (5,25)
Tensión de contracción CD (kPa) ((psi))	3,6 (0,52)	5,2 (0,76)	2,2 (0,32)	1,6 (0,23)	3,4 (0,50)
Espesor (µm) ((mil))	52 (2,03)	46 (1,82)	47 (1,83)	50 (1,98)	47 (1,86)
Altura de la línea de congelación (cm) ((pulgadas))	213 (84)	216 (85)	203 (80)	203 (80)	203 (80)
Temperatura de la masa fundida (ºC) ((ºF))	237 (458)	238 (461)	237 (459)	238 (460)	238 (461)
Tasa de producción (0,45 kg (lb)/h)).	402	415	383	403	392
Tasa de producción (0,45 kg (lb)/h/2,5 cm (pulg)).	16,0	16,5	15,2	16,0	15,6
% de aumento de la tasa máxima del IE1 sobre el			5,0	-0,2	2,6

Película	18	19	20	21	22
LDPE dado					
% de aumento de la tasa máxima del IE2 sobre el LDPE dado			8,4	3,0	5,9
% de aumento de la tasa máxima sobre el LLDPE1	22	26	16	22	19
Presión del filtro (MPa) ((psi))	30,9 (4.480)	31,7 (4.600)	29,4 (4.270)	30,7 (4.450)	30,3 (4.390)

Tabla 13: Propiedades de película de las películas de 80% de LLDPE1/20% de LDPE nos 23-27 producidas a 0,05 mm (2 mil) a una velocidad estándar (std.) de 113,4 kg (250 lb)/h (boquilla de 20,3 cm (8")).

Película	23	24	25	26	27
Componente 1 (primer polímero)	IE1	IE2	AGILITY 1001	LDPE 6621	LDPE 1321
% en peso del Componente 1	20	20	20	20	20
Índice de fluidez de masa fundida del Componente 1	0,58	0,37	0,64	0,38	0,25
Componente 2 (segundo polímero)	LLDPE1	LLDPE1	LLDPE1	LLDPE1	LLDPE1
% en peso del Componente 2	80	80	80	80	80
Tasa de película soplada	Std.	Std.	Std.	Std.	Std.
Turbidez (%)	9,3	12,8	7,2	15,3	8,2
Turbidez, interna (%)	2,9	3,3	3,3	2,7	2,6
Brillo a 45 grados (%)	61,5	48,9	72,6	44,4	65,4
Transparencia (%)	92,9	85,6	98,3	82,3	96,2
Desgarro MD (g)	400	357	429	408	396
Desgarro CD (g)	1.060	1.065	1.225	1.006	1.186
Desgarro MD normalizado (g/0,03 mm (mil))	200	182	216	208	201
Desgarro CD normalizado (g/0,03 mm (mil))	525	540	611	509	593
Impacto por caída de dardo (g)	214	226	220	244	241
Perforación J/cm^3 (pie-libra/pulgada^3)	17,54 (212)	18,53 (224)	19,53 (236)	17,29 (209)	18,37 (222)
Módulo secante al 2% MD (MPa) ((kpsi))	213 (30,9)	208 (30,2)	204 (29,6)	205 (29,7)	212 (30,8)
Módulo secante al 2% CD (MPa) ((kpsi))	245 (35,6)	246 (35,7)	226 (32,8)	257 (37,2)	251 (36,4)
Tensión de contracción MD (kPa) ((psi))	78 (11,32)	87 (12,66)	64 (9,29)	49 (7,05)	80 (11,53)
Tensión de contracción CD (kPa) ((psi))	3,4 (0,49)	2,3 (0,34)	4,1 (0,59)	2,8 (0,41)	4,5 (0,65)
Espesor (µm) ((mil))	51 (1,99)	50 (1,95)	53 (2,08)	50 (1,96)	51 (2,02)
Altura de la línea de congelación (cm) ((pulgadas))	89 (35)	89 (35)	89 (35)	89 (35)	89 (35)
Temperatura de la masa fundida (ºC) ((ºF))	226 (439)	227 (440)	227 (441)	227 (441)	227 (440)
Tasa de producción (0,45 kg (lb)/h)).	252	252	251	251	250
Tasa de producción (0,45 kg (lb)/h/2,5 cm (pulg)).	10,0	10,0	10,0	10,0	9,9
Presión del filtro (MPa) ((psi))	25,2 (3.660)	25,2 (3.650)	24,7 (3.580)	25,7 (3.730)	25,6 (3.720)

Tabla 14: Propiedades de película de las películas de 80% de LLDPE1/20% de LDPE nos 28 - 32 producidas a 0,05 mm (2 mil) a tasas máximas (boquilla de 20,3 cm (8")).

Película	28	29	30	31	32
Componente 1 (primer polímero)	IE1	IE2	AGILITY 1001	LDPE 6621	LDPE 1321
% en peso del Componente 1	20	20	20	20	20
Índice de fluidez de masa fundida del Componente 1	0,58	0,37	0,64	0,38	0,25
Componente 2 (segundo polímero)	LLDPE1	LLDPE1	LLDPE1	LLDPE1	LLDPE1
% en peso del Componente 2	80	80	80	80	80
Turbidez (%)	10,5	14,1	12,0	15,5	11,6
Turbidez interna (%)	3,2	3,3	4,8	3,4	3,5
Brillo a 45 grados (%)	56,3	44,7	54,9	40,9	55,7
Transparencia (%)	93,5	88,1	98,0	83,4	96,6
Desgarro MD (g)	430	445	508	420	489
Desgarro CD (g)	1.105	1.031	991	1.015	1.185
Desgarro MD normalizado (g/0,03 mm (mil))	216	228	249	218	236
Desgarro CD normalizado (g/0,03 mm (mil))	555	514	492	505	576
Impacto por caída de dardo (g)	244	238	238	244	280
Perforación J/cm^3 (pie-libra/pulgada^3)	17,87 (216)	17,87 (216)	17,87 (216)	(198)	(224)
Módulo secante al 2% MD (MPa) ((kpsi))	213 (30,9)	193 (28,0)	213 (30,9)	206 (29,9)	225 (32,7)
Módulo secante al 2% CD (MPa) ((kpsi))	240 (34,8)	239 (34,6)	248 (35,9)	250 (36,2)	257 (37,3)
Tensión de contracción MD (kPa) ((psi))	71 (10,33)	76 (10,97)	49 (7,05)	85 (12,33)	57 (8,21)
Tensión de contracción CD (kPa) ((psi))	2,9 (0,42)	3,2 (0,46)	2,8 (0,41)	3,2 (0,46)	2,6 (0,38)
Espesor (µm) ((mil))	52 (2,04)	51 (2,01)	53 (2,10)	50 (1,96)	52 (2,05)
Altura de la línea de congelación (cm) ((pulgadas))	216 (85)	216 (85)	216 (85)	216 (85)	216 (85)
Temperatura de la masa fundida (ºC) ((ºF))	246 (475)	249 (480)	236 (457)	250 (482)	240 (464)
Tasa de producción (0,45 kg (lb)/h)	541	581	405	577	443
Tasa de producción (0,45 kg (lb)/h/2,5 cm (pulg))	21,5	23,1	16,1	23,0	17,6
% de aumento de la tasa máxima del IE1 sobre el LDPE dado			33,6	-0,6	22,1
% de aumento de la tasa máxima del IE2 sobre el LDPE dado			43,5	0,3	31,2
% de aumento de la tasa máxima sobre el LLDPE 1	64	77	23	76	35
Presión del filtro (MPa) ((psi))	34,4 (4.990)	35,6 (5.160)	29,7 (4.310)	35,9 (5.200)	31,8 (4.610)

Tabla 15: Propiedades de película de las películas de 50% de LLDPE1/50% de LDPE nos 33 - 37 producidas a 0,05 mm (2 mil) a una tasa estándar (std.) de 113,4 kg (250 lb)/h (boquilla de 20,3 cm (8")).

Película	33	34	35	36	37
Componente 1 (primer polímero)	IE1	IE2	AGILITY 1001	LDPE 6621	LDPE 1321
% en peso del Componente 1	50	50	50	50	50
Índice de fluidez de masa fundida del Componente 1	0,58	0,37	0,64	0,38	0,25
Componente 2	LLDPE1	LLDPE1	LLDPE1	LLDPE1	LLDPE1
% en peso del Componente 2	50	50	50	50	50
Tasa de película soplada	Std.	Std.	Std.	Std.	Std.
Turbidez (%)	18,9	23,9	9,5	31,9	13,0
Turbidez, interna (%)	3,1	2,1	2,3	2,0	1,7
Brillo a 45 grados (%)	34,5	28,0	58,0	24,3	47,8
Transparencia (%)	70,0	61,8	90,3	79,0	84,3
Desgarro MD (g)	159	129	188	170	146
Desgarro CD (g)	1.088	1.024	981	933	1.022
Desgarro MD normalizado (g/0,03 mm (mil))	80	65	98	89	75
Desgarro CD normalizado (g/0,03 mm (mil))	550	514	501	478	525
Impacto por caída de dardo (g)	181	157	169	181	190
Perforación J/cm^3 (pie-libra/pulgada^3)	9,27 (112)	9,35 (113)	10,60 (128)	10,60 (128)	10,09 (122)
Módulo secante al 2% MD (MPa) ((kpsi))	217 (31,5)	234 (33,9)	204 (29,6)	210 (30,4)	225 (32,7)
Módulo secante al 2% CD (MPa) ((kpsi))	257 (37,2)	270 (39,2)	241 (35,0)	252 (36,6)	255 (37,0)
Tensión de contracción MD (kPa) ((psi))	189 (27,42)	198 (28,64)	154 (22,40)	191 (27,69)	180 (26,08)
Tensión de contracción CD (kPa) ((psi))	2,6 (0,38)	2,1 (0,31)	2,5 (0,36)	2,3 (0,34)	3,7 (0,53)
Espesor (µm) ((mil))	52 (2,03)	52 (2,06)	50 (1,97)	50 (1,96)	51 (2,00)
Altura de la línea de congelación (cm) ((pulgadas))	76 (30)	76 (30)	76 (30)	89 (35)	76 (30)
Temperatura de la masa fundida (ºC) ((ºF))	228 (442)	228 (442)	227 (440)	228 (443)	229 (444)
Tasa de producción (0,45 kg (lb)/h)).	247	251	249	250	250
Tasa de producción (0,45 kg (lb)/h/2,5 cm (pulg)).	9,8	10,0	9,9	9,9	9,9
Presión del filtro (MPa) ((psi))	23,1 (3.350)	25,2 (3.650)	22,6 (3.280)	25,4 (3.680)	24,8 (3.600)

Tabla 16: Propiedades de película de las películas de 20% de LLDPE1/80% de LDPE nos 38 - 42 producidas a 0,05 mm (2 mil) a una tasa estándar (std.) de 113,4 kg (250 lb/h (boquilla de 20,3 cm (8")).

Película	38	39	40	41	42
Componente 1 (primer polímero)	IE1	IE2	AGILITY 1001	LDPE 6621	LDPE 1321
% en peso del Componente 1	80	80	80	80	80
Índice de fluidez de masa fundida del Componente 2	0,58	0,37	0,64	0,38	0,25
Componente 2 (segundo polímero)	LLDPE1	LLDPE1	LLDPE1	LLDPE1	LLDPE1

Película	38	39	40	41	42
% en peso del Componente 2	20	20	20	20	20
Tasa de película soplada	Std.	Std.	Std.	Std.	Std.
Turbidez (%)	19,4	25,3	9,8	38,8	13,5
Turbidez, interna (%)	1,6	2,4	2,5	2,3	1,6
Brillo a 45 grados (%)	32,4	23,9	55,7	16,5	43,0
Transparencia (%)	69,7	60,7	88,9	44,2	83,3
Desgarro MD (g)	201	159	246	135	224
Desgarro CD (g)	340	336	369	317	377
Desgarro MD normalizado (g/0,03 mm (mil))	103	81	126	67	114
Desgarro CD normalizado (g/0,03 mm (mil))	174	171	188	159	192
Impacto por caída de dardo (g)	169	145	163	154	172
Perforación J/cm^3 (pie-libra/pulgada^3)	5,21 (63)	4,88 (59)	6,62 (80)	5,46 (66)	7,03 (85)
Módulo secante al 2% MD (MPa) ((kpsi))	223 (32,4)	232 (33,7)	215 (31,2)	222 (32,2)	232 (33,7)
Módulo secante al 2% CD (MPa) ((kpsi))	263 (38,2)	268 (38,9)	243 (35,2)	260 (37,7)	241 (34,9)
Tensión de contracción MD (kPa) ((psi))	247 (35,80)	292 (42,34)	172 (24,91)	288 (41,80)	225 (32,65)
Tensión de contracción CD (kPa) ((psi))	4,0 (0,58)	5,6(0,81)	3,2 (0,47)	2,6 (0,37)	3,6 (0,52)
Espesor (µm) ((mil))	49 (1,93)	48 (1,90)	53 (2,10)	51 (2,01)	47 (1,86)
Altura de la línea de congelación (cm) ((pulgadas))	89 (35)	89 (35)	89 (35)	89 (35)	89 (35)
Temperatura de la masa fundida (ºC) ((ºF))	225 (437)	226 (439)	224 (435)	227 (441)	228 (442)
Tasa de producción (0,45 kg (lb)/h)).	250	250	251	252	251
Tasa de producción (0,45 kg (lb)/h/2,5 cm (pulg)).	9,9	9,9	10,0	10,0	10,0
Presión del filtro (MPa) ((psi))	19,5 (2.830)	20,7 (3.000)	19,2 (2.790)	21.4 (3.100)	22.3 (3.230)

Composiciones de mezclas

Se prepararon mezclas de las mismas composiciones utilizadas para las películas sopladas para una caracterización adicional. Los componentes de la mezcla se combinaron usando una extrusora de doble tornillo de "18 mm" (micro-18). La extrusora de doble tornillo utilizada fue una máquina Leistritz controlada por el software Haake. La extrusora tenía cinco zonas calentadas, una zona de alimentación y una boquilla de hebra de "3 mm". La zona de alimentación se enfrió con agua que corría, mientras que las zonas 1-5 restantes y la boquilla se calentaron eléctricamente y se enfriaron por aire a 120, 135, 150, 190, 190, y 190ºC, respectivamente. Los componentes de polímero granulados se combinaron en una bolsa de plástico y se mezclaron a mano en un tambor. Después de precalentar la extrusora, se calibraron la celda de carga y los transductores de presión de la boquilla. La unidad de accionamiento de la extrusora se hizo funcionar a 200 rpm, lo que resultó en una transferencia de engranajes a una velocidad de tornillo de 250 rpm. A continuación, se alimentó la mezcla seca (2,7 - 3,6 kg (6 - 8 libras)/h) a la extrusora a través de un alimentador K-Tron de doble tornillo sinfín (modelo nº K2VT20) usando tornillos de granulado. La tolva del alimentador se rellenó con nitrógeno, y el cono de alimentación a la extrusora se cubrió con papel de aluminio, para minimizar la intrusión de aire y minimizar la posible degradación del polímero por oxígeno. La hebra resultante se enfrió con agua, se secó con una cuchilla de aire y se granuló con un triturador Conair.

Los resultados se muestran en la Tabla 17 para composiciones similares a las mostradas en las tablas 9-16, junto con el índice de fluidez de masa fundida medido, la relación de índices de fluidez de masa fundida, la densidad, y Mw, Mw/Mn, y Mz. Los datos de resistencia de la masa fundida se representan en la Figura 4, que muestra la diferenciación y la ventaja de IE1 e IE2 en comparación con todos los demás LDPE. El IE2 muestra un comportamiento similar al LDPE 662I en autoclave, pero sin las desventajas de propiedades ópticas deficientes y la formación de geles que pueden dar como resultado películas producidas a partir de resinas de autoclave.

Tabla 17: Propiedades de las composiciones de mezcla con el Componente 2 siendo LLDPE 1 (% en peso de Componente 1 + Componente 2 = 100% en peso). Todas las mediciones de MWD de esta tabla se obtuvieron mediante el método B de GPC.

Componente 1 (primer polímero)	% en peso del Componente 1	Índice de fluidez de masa fundida I2 de la mezcla (dg/min)	Índice de fluidez de masa fundida I10/I2 de la mezcla	Densidad de la mezcla (g/cm^3)	Resistencia de masa fundida de la mezcla (cN)	Mw (conv.) (g/mol)	Mw/Mn (conv.)	Mz (conv.) (g/mol)
N/A	N/A	0,95	7,82	0,9195	3,0	116.405	4,48	424.790
N/A	N/A	0,92	7,92	0,9197	3,3	112.802	4,28	359.035
IE1	5	0,87	8,04	0,9200	7,7	115.378	4,58	375.719
IE2	5	0,85	8,20	0,9200	8,3	114.457	4,41	355.947
AGILITY 1001	5	0,85	8,35	0,9202	8,1	112.877	4,68	367.415
LDPE 662I	5	0,83	8,12	0,9199	8,6	119.170	4,56	403.479
LDPE 132I	5	0,83	8,30	0,9200	6,9	113.560	4,51	371.408
IE1	10	0,80	8,33	0,9200	11,3	116.727	4,81	377.182
IE2	10	0,76	8,46	0,9202	12,9	117.557	4,63	380.858
AGILITY 1001	10	0,82	8,52	0,9203	8,4	111.535	4,54	347.557
LDPE 662I	10	0,80	8,24	0,9204	12,1	122.082	4,69	417.770
LDPE 132I	10	0,74	8,63	0,9208	10,4	113.259	4,58	373.270
IE1	20	0,66	9,26	0,9200	18,1	118.923	5,29	396.338
IE2	20	0,64	9,39	0,9202	19,4	121.298	5,21	396.353
AGILITY 1001	20	0,72	9,15	0,9202	12,8	110.725	4,61	349.287
LDPE 662I	20	0,65	8,92	0,9200	18,8	134.284	5,07	481.163
LDPE 132I	20	0,60	9,72	0,9206	15,0	113.934	4,85	378.039
IE1	50	0,51	12,12	0,9198	30,1	129.948	6,64	424.669
IE2	50	0,43	12,53	0,9197	32,2	136.584	7,09	457.937
AGILITY 1001	50	0,55	11,76	0,9208	20,6	108.229	5,32	338.591
LDPE 662I	50	0,42	11,57	0,9192	32,7	171.553	6,89	629.965
LDPE 132I	50	0,37	12,27	0,9210	24,3	113.796	5,35	364.709
IE1	80	0,45	15,98	0,9191	28,9	140.692	8,19	468.772
IE2	80	0,34	16,79	0,9193	29,4	151.185	9,06	513.576
AGILITY 1001	80	0,48	15,66	0,9204	23,0	104.630	5,89	328.746
LDPE 662I	80	0,39	14,42	0,9192	29,1	205.602	9,00	742.661
LDPE 132I	80	0,27	16,67	0,9209	25,0	138.463	6,87	503.623

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende lo siguiente:

A) un primer polímero a base de etileno, formado mediante un proceso de polimerización por radicales libres a alta presión, y que comprende las siguientes propiedades:

a) una relación Mw(abs)/Mw (GPC) < 2,2, y

b) una relación de MS frente a I2: MS ≥ C x [$(I2)^D$], donde C = 13,5 cN/$(dg/min)^D$, y D = -0,55,

c) un índice de fluidez de masa fundida (I2) de 0,1 a 0,9 g/10 min; y

B) un segundo polímero a base de etileno; y

en donde el segundo polímero a base de etileno tiene un índice de fluidez de masa fundida (I2) de 0,1 a 4,0 g/10 min;

en donde Mw (abs) y Mw (GPC) se determinan cada uno mediante el Método A de GPC como se describe en la descripción y la MS se determina a 190ºC como se describe en la descripción;

en donde el primer polímero a base de etileno es un polietileno de baja densidad (LDPE).

2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el primer polímero a base de etileno está presente en una cantidad superior al 0,5 por ciento en peso, basado en la suma del peso del primer polímero a base de etileno y el segundo polímero a base de etileno.

3. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el segundo polímero a base de etileno está presente en una cantidad del 10 al 95% en peso, basado en el peso de la composición.

4. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el segundo polímero a base de etileno es un interpolímero de etileno/α-olefina.

5. La composición de acuerdo con la reivindicación 4, en donde el interpolímero de etileno/α-olefina es un interpolímero de etileno/α-olefina heterogéneamente ramificado.

6. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición tiene una resistencia de la masa fundida (190 ºC) de 5 cN a 40 cN.

7. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición tiene una densidad de 0,910 a 0,925 g/cc.

8. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición tiene un índice de fluidez de masa fundida (I2) de 0,1 a 1,5 g/10 min.

9. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde cuando dicha composición se forma en una película, mediante un proceso de película soplada, la tasa de producción máxima es al menos un 15 por ciento mayor que la tasa de producción máxima de una película similar formada a partir de una composición similar, excepto que la composición contiene 100% en peso del segundo polímero a base de etileno, basado en el peso total del primer polímero a base de etileno y el segundo polímero a base de etileno.

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

11. Una película que comprende al menos una capa formada a partir de la composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-9.

12. La película de acuerdo con la reivindicación 11, en donde la película comprende al menos dos capas.

13. La película de acuerdo con la reivindicación 11 o la reivindicación 12, en donde la película tiene una tensión de contracción MD superior a 20,7 kPa (3,00 psi).

FIGURA 1A

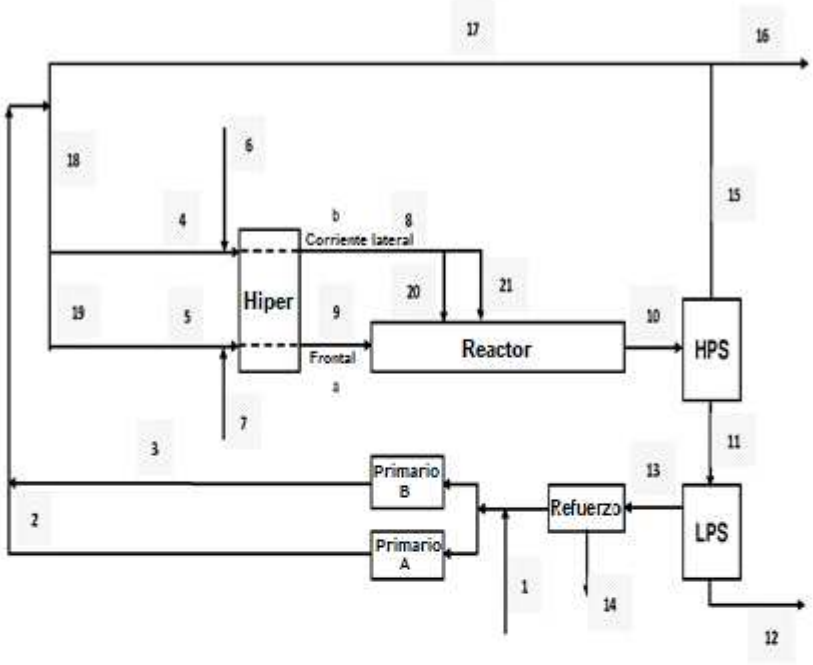


FIGURA 1B

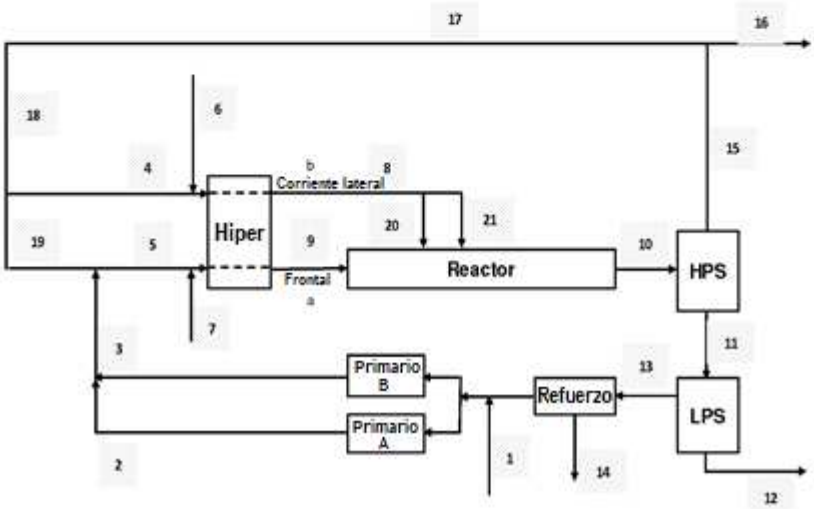


FIGURA 2

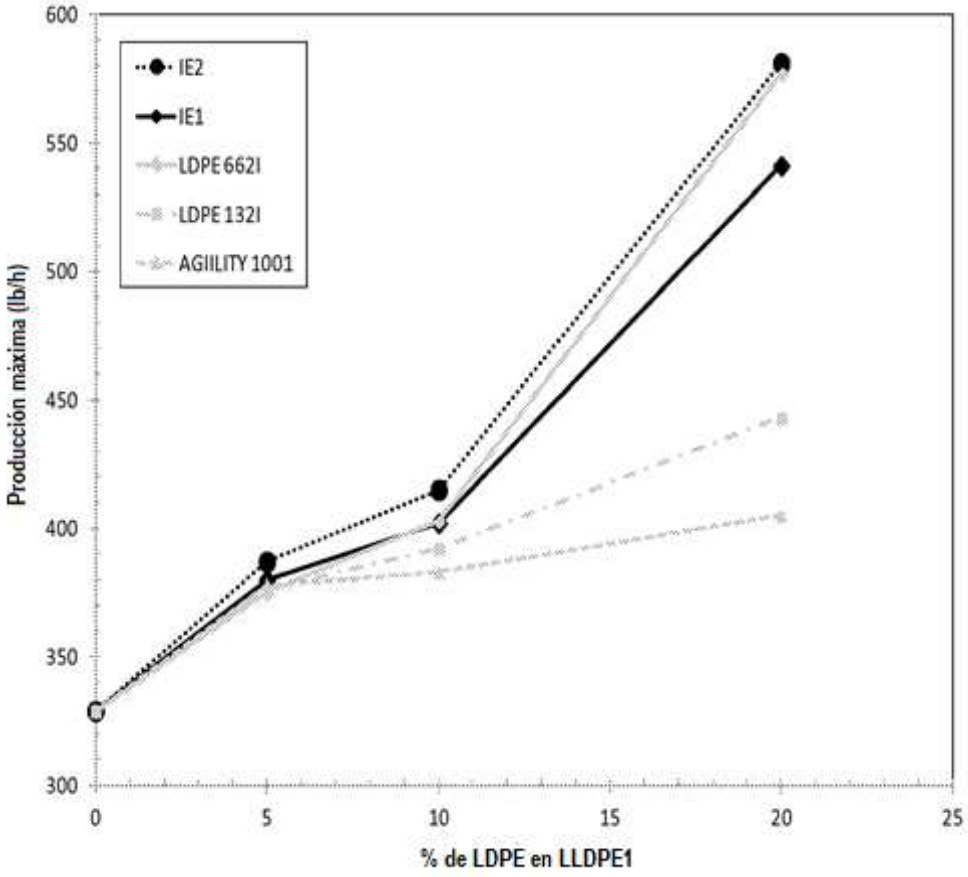

600
550
500
450
400
350
300
0
5
10
15
20
25
Producción máxima (lb/h)
% de LDPE en LLDPE1
IE2
IE1
LDPE 662I
LDPE 132I
AGIILITY 1001

FIGURA 3

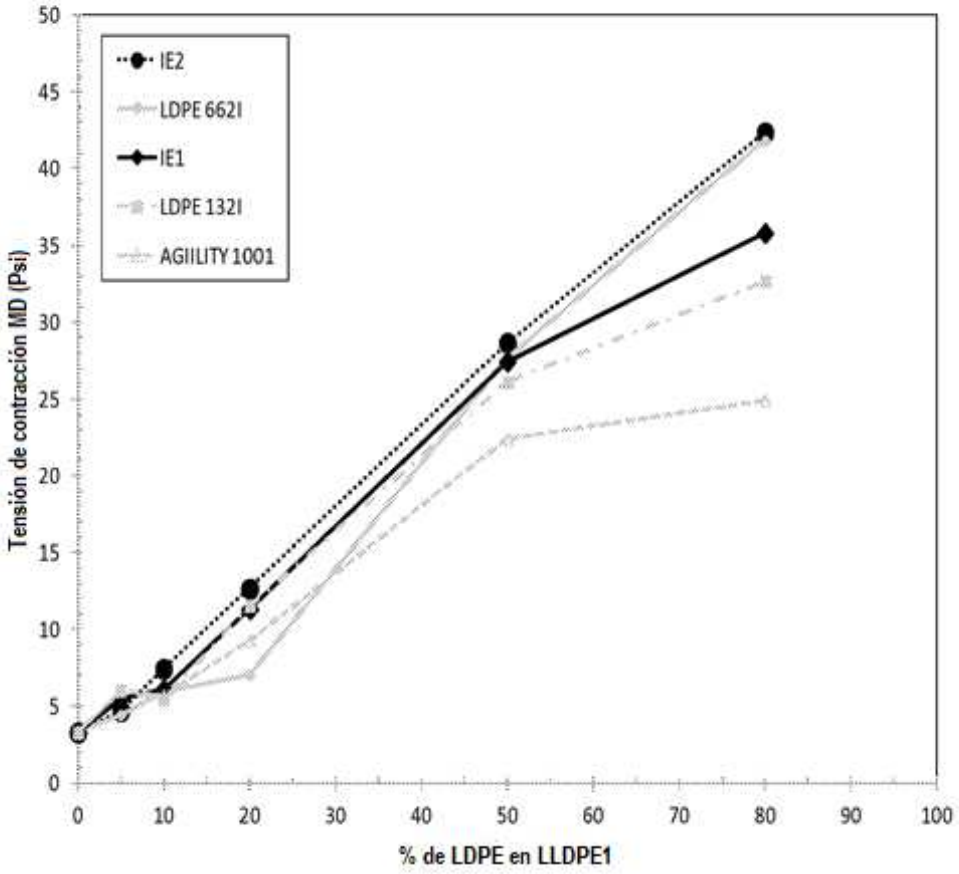
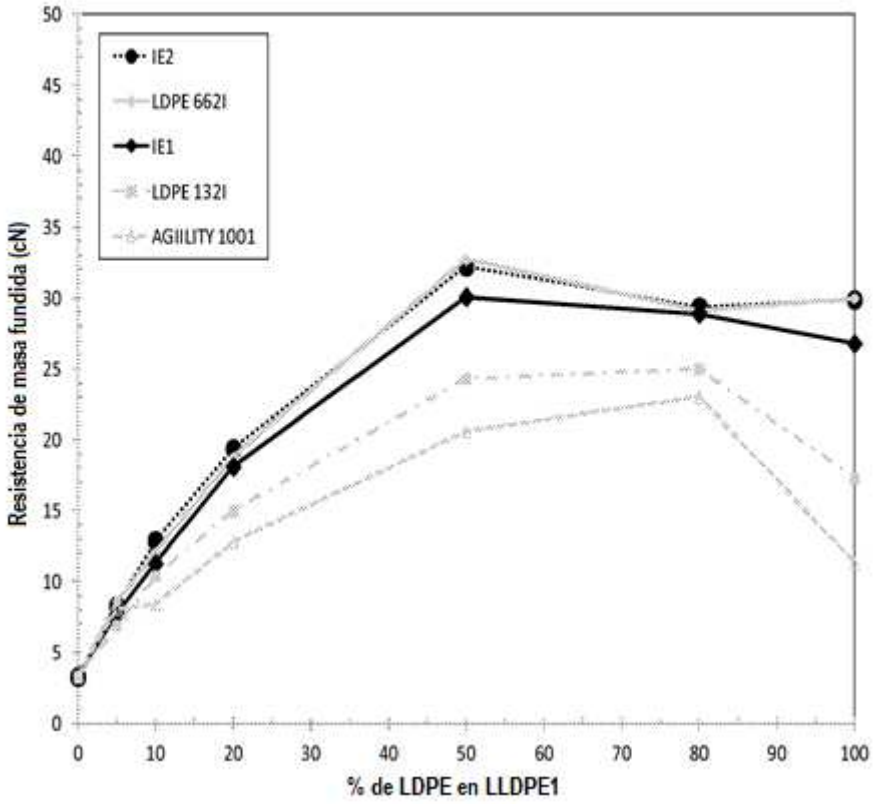

IE2
LDPE 662I
IE1
LDPE 132I
AGIILITY 1001
Tensión de contracción MD (Psi)
% de LDPE en LLDPE1
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100

FIGURA 4


IE2
LDPE 662I
IE1
LDPE 132I
AGILITY 1001
Resistencia de masa fundida (cN)
% de LDPE en LLDPE1
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100