

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 799 524**

51 Int. Cl.:

**C08F 210/02** (2006.01)

**C08F 4/38** (2006.01)

**C08F 2/38** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.05.2016 PCT/US2016/031410**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.12.2016 WO16209381**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.05.2016 E 16724557 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.05.2020 EP 3313905**

54 Título: **Procedimientos para preparar polímeros a base de etileno con resistencia en estado fundido mejorada**

30 Prioridad:  
**24.06.2015 US 201562183814 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**18.12.2020**

73 Titular/es:  
**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)  
2040 Dow Center  
Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:  
**OSBY, JOHN O.**

74 Agente/Representante:  
**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 799 524 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Procedimientos para preparar polímeros a base de etileno con resistencia en estado fundido mejorada

## Referencia a solicitudes relacionadas

5 Con esta solicitud se reivindica el beneficio de la Solicitud Provisional de Patente de EE. UU. n.º 62/183814, presentada el 24 de junio de 2015, incorporada en la presente memoria como referencia.

## Antecedentes

10 El polietileno de baja densidad (LDPE, en inglés) convencional tiene buena procesabilidad; sin embargo, cuando se usa en la aplicación de película, todavía se desea una mayor resistencia en estado fundido. En la Publicación de Patente Internacional WO 2012/084787 se describe un procedimiento para preparar copolímeros de etileno en presencia de iniciador de polimerización por radicales libres, a presiones en el intervalo de 160 MPa a 350 MPa y a temperaturas en el intervalo de 100 °C a 350 °C, en un reactor tubular por copolimerización de etileno, un comonomero bi- o multifuncional y opcionalmente otros comonomeros. El comonomero bi- o multifuncional lleva al menos dos grupos funcionales diferentes, de los cuales al menos uno es un grupo insaturado, que puede incorporarse a la cadena de polímero en crecimiento y al menos otro grupo funcional puede actuar como agente de transferencia de cadena en la polimerización por radicales de etileno.

15 En la Publicación de Patente Internacional n.º WO 2006/094723 se describe un procedimiento para la preparación de un copolímero de etileno y un monómero copolimerizable con el mismo. La polimerización tiene lugar en un reactor tubular a una temperatura máxima entre 290 °C y 350 °C, el comonomero es un (met)acrilato con dos funciones o más y el comonomero se aplica en una cantidad entre el 0,008 % en moles y el 0,200 % en moles en relación con la cantidad de copolímero de etileno.

20 En la Patente Japonesa JP61028685B2 (resumen) se describen copolímeros aleatorios de etileno de cadena lineal que contienen etileno y un monoacrilato de polialquilenglicol y otros monómeros etilénicos insaturados. Se describe que estos copolímeros aleatorios de etileno tienen excelentes propiedades higroscópicas y antiestáticas y compatibilidad con poliolefinas.

25 En la Publicación de Patente Internacional WO 2014/003837 se describe un polímero a base de etileno formado a partir de la reacción de al menos lo siguiente: etileno y al menos un polieno asimétrico, que comprende un «extremo alfa-, beta-insaturado» y un «extremo de doble enlace C-C» y en donde la reacción tiene lugar en presencia de al menos un iniciador de radicales libres.

30 En la Patente de EE. UU. n.º 4,370,517 se describe la preparación de un polímero de injerto de polietileno y un monómero polifuncional tal como metacrilato de metoxipolietilenglicol o dimetacrilato de polietilenglicol para usarlos en el aislamiento de cables eléctricos para la supresión de la formación de arborescencias de agua. En la Publicación de Patente de EE. UU. n.º 2008/0242809 se describe un procedimiento para la preparación de un copolímero de etileno y un comonomero y donde la polimerización tiene lugar en un reactor tubular, a una temperatura máxima entre 290 °C y 350 °C. El comonomero es un (met)acrilato con dos funciones o más y el comonomero se usa en una cantidad entre el 0,008 por ciento en moles y el 0,200 por ciento en moles, en relación con la cantidad de copolímero de etileno.

35 En la Patente de EE. UU. n.º 5,539,075 se describe la polimerización de etileno y al menos un monómero, que es copolimerizable con etileno, e incluye un comonomero poliinsaturado que tiene una cadena de al menos ocho átomos de carbono y al menos dos enlaces dobles no conjugados, de los cuales al menos uno es terminal. La polimerización tiene lugar a una presión entre aproximadamente 100 MPa y 300 MPa y a una temperatura de aproximadamente 80 °C a 300 °C, bajo la acción de un iniciador de radicales. El comonomero poliinsaturado es preferiblemente un  $\alpha$ ,  $\omega$ -alcadieno con 8-16 átomos de carbono y el más preferido es el 1,9-decadieno. Además del comonomero poliinsaturado, la polimerización también puede implicar otro monómero insaturado con vinilo, que contenga preferiblemente al menos un grupo funcional seleccionado de grupos hidroxilo, grupos alcoxi, grupos carbonilo, grupos carboxilo y grupos éster.

45 Los polímeros y los procedimientos adicionales en los que se usan comonomeros o agentes que afectan a la reología del polímero se describen en las siguientes referencias. En las Publicaciones de Patente Internacional n.ºs WO 2007/110127, WO 1997/045465, WO 2012/084787, WO 2015/100302, WO 2015/100318, WO 2015/100351, WO 2015/200426, WO 2015/200430; en la Patente de EE. UU. 3,542,749; en la Publicación de Patente de EE. UU. 2013/0237678; en la Publicación de Patente de EE. UU. 2009/0253878; en la Patente Europea EP1999170A1; Tung, L. H., et al., «Preparation of polystyrene with long chain branches via free radical polymerization», *J. Polym. Sci.*, Ed., Polym. Chem. (1981), 19, 2027-39; Tung, L. H., «Branching kinetics in copolymerization of styrene with a chain-transfer monomer», *J. Polym. Sci.*, Ed., Polym. Chem. (1981), 19, 3209-3217; Liu, J., et al., «Branched polymer via free radical polymerization of chain transfer monomer: a theoretical and experimental investigation», *J. Polym. Sci.* Parte A: Polym. Chem., (2007), 46, 1449-59.

55 Sin embargo, como se indicó, sigue existiendo la necesidad de polímeros a base de etileno, tales como polímeros a base de etileno polimerizados por radicales libres a alta presión ( $\geq 100$  MPa), con resistencia mejorada en estado

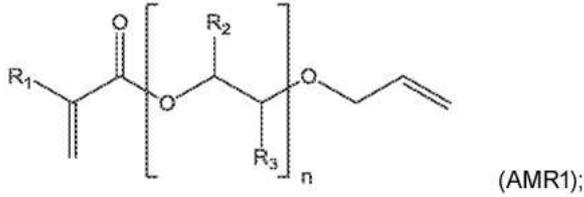
fundido, especialmente para aplicaciones de recubrimiento por extrusión y de película. Esta y otras necesidades han sido satisfechas por la siguiente invención.

**Sumario de la invención**

5 La invención proporciona un procedimiento para formar un polímero a base de etileno, comprendiendo dicho procedimiento polimerizar una mezcla de reacción que comprende etileno y al menos los siguientes A) y B):

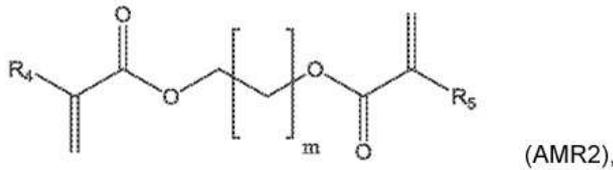
A) un agente modificador de la reología (AMR) seleccionado de los siguientes i) a v):

i) AMR1:



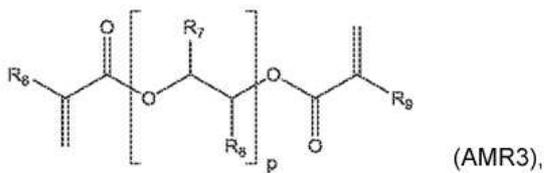
10 en donde, para AMR1, R1 es H o alquilo, n es de 1 a 50, R2 se selecciona de H o un alquilo y R3 se selecciona de H o un alquilo;

ii) AMR2:



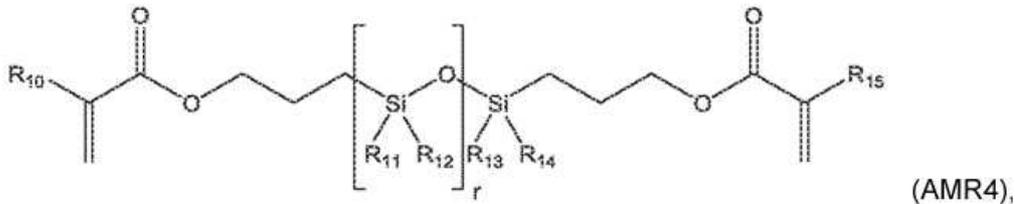
en donde, para AMR2, R4 y R5 son cada uno independientemente H o un alquilo y m es de 1 a 50;

iii) AMR3:



15 en donde, para AMR3, R6 y R9 son cada uno independientemente H o un alquilo, p es de 1 a 50; R7 se selecciona de H o un alquilo y R8 se selecciona de H o un alquilo;

iv) AMR4:

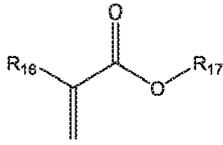


20 en donde, para AMR4, R10 y R15 son cada uno independientemente H o un alquilo, r es de 1 a 100; R11 se selecciona de H o un alquilo, R12 se selecciona de H o un alquilo, R13 se selecciona de H o un alquilo, R14 se selecciona de H o un alquilo;

v) cualquier combinación de dos o más de i) a iv); y

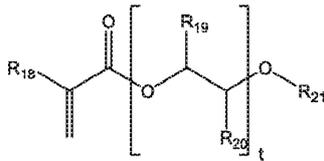
B) al menos comonomero 1 o una combinación de comonomero 1 con comonomero 2,

25 comonomero 2:



en donde, para el comonomero 2, R16 es H o alquilo y R17 se selecciona de H o un alquilo;

comonomero 1:

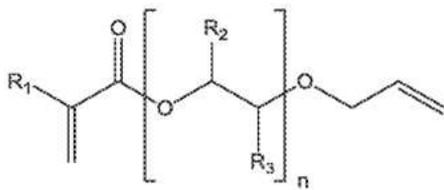


- 5 en donde, para el comonomero 1, R18 y R21 son cada uno independientemente H o un alquilo, t es de 1 a 50; R19 se selecciona de H o un alquilo y R20 se selecciona de H o un alquilo.

La invención también proporciona una composición que comprende un polímero a base de etileno que comprende al menos los siguientes A') y B'):

- 10 A') una o más unidades derivadas de al menos un agente modificador de la reología (AMR) seleccionado de los siguientes i) a v):

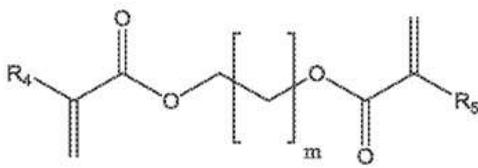
i) AMR1:



(AMR1);

en donde, para AMR1, R1 es H o alquilo, n es de 1 a 50, R2 se selecciona de H o un alquilo y R3 se selecciona de H o un alquilo;

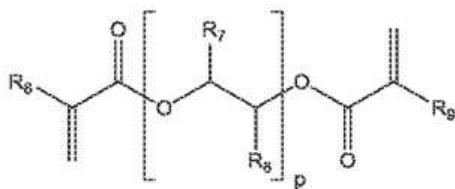
- 15 ii) AMR2:



(AMR2),

en donde, para AMR2, R4 y R5 son cada uno independientemente H o un alquilo y m es de 1 a 50;

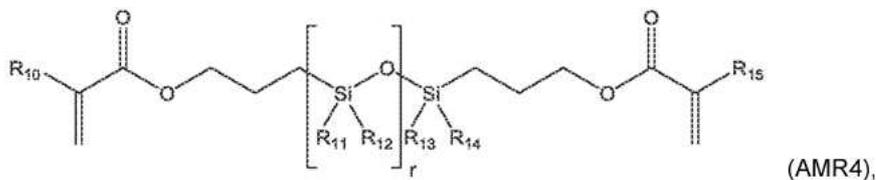
iii) AMR3:



(AMR3),

- 20 en donde, para AMR3, R6 y R9 son cada uno independientemente H o un alquilo, p es de 1 a 50; R7 se selecciona de H o un alquilo y R8 se selecciona de H o un alquilo;

iv) AMR4:



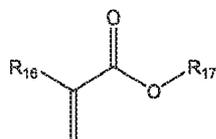
en donde, para AMR4, R10 y R15 son cada uno independientemente H o un alquilo, r es de 1 a 100; R11 se selecciona de H o un alquilo, R12 se selecciona de H o un alquilo, R13 se selecciona de H o un alquilo, R14 se selecciona de H o un alquilo;

5

v) cualquier combinación de dos o más de i) a iv) y

B') una o más unidades derivadas de al menos el comonomero 1 o una combinación de comonomero 1 con comonomero 2,

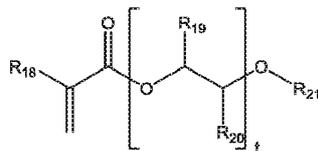
comonomero 2



10

en donde, para el comonomero 2, R16 es H o alquilo y R17 se selecciona de H o un alquilo;

b) comonomero 1:



15

en donde, para el comonomero 1, R18 y R21 son cada uno independientemente H o un alquilo, t es de 1 a 50; R19 se selecciona de H o un alquilo y R20 se selecciona de H o un alquilo.

### Breve descripción de los dibujos

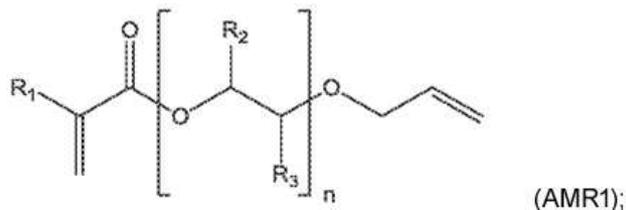
La figura 1 representa un esquema de polimerización para una polimerización de la invención usando un reactor tubular.

### Descripción detallada

20 Como se discutió anteriormente, la invención proporciona un procedimiento para formar un polímero a base de etileno, comprendiendo dicho procedimiento polimerizar una mezcla de reacción que comprende etileno y al menos los siguientes A) y B):

A) un agente modificador de la reología (AMR) seleccionado de los siguientes i) a v):

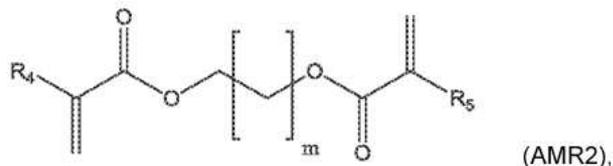
i) AMR1:



25

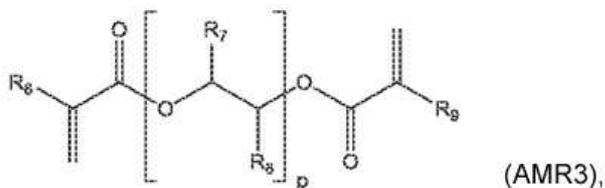
en donde, para AMR 1, R1 es H o alquilo y además H o un alquilo C1-C4 y además un H o metilo y además metilo; n es de 1 a 50, además de 1 a 20, además de 5 a 20; R2 se selecciona de H o un alquilo y además H o un alquilo C1-C4 y además un H o metilo y además H; y R3 se selecciona de H o un alquilo y además H o un alquilo C1-C4 y además un H o metilo y además H;

ii) AMR2:



en donde, para AMR2, R4 y R5 son cada uno, independientemente, H o un alquilo y además H o un alquilo C1-C4 y además un H o metilo y además metilo; y m es de 1 a 50, además de 1 a 20, además de 5 a 20;

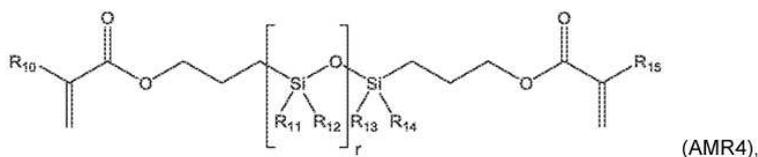
5 iii) AMR3:



en donde, para AMR3, R6 y R9 son cada uno, independientemente, H o un alquilo y además H o un alquilo C1-C4 y además un H o metilo y además metilo; p es de 1 a 50, además de 1 a 20, además de 5 a 20; R7 se selecciona de H o un alquilo y además H o un alquilo C1-C4 y además un H o metilo y además H; y R8 se selecciona de H o un alquilo y además H o un alquilo C1-C4 y además un H o metilo y además H;

10

iv) AMR4:



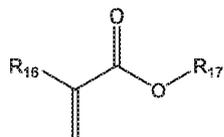
en donde, para AMR4, R10 y R15 son cada uno, independientemente, H o un alquilo y además H o un alquilo C1-C4 y además un H o metilo y además metilo; r es de 1 a 100, además de 1 a 70, además de 1 a 50, además de 5 a 30; R11 se selecciona de H o un alquilo y además H o un alquilo C1-C4 y además un H o metilo y además metilo; R12 se selecciona de H o un alquilo y además H o un alquilo C1-C4 y además un H o metilo y además metilo; R13 se selecciona de H o un alquilo y además H o un alquilo C1-C4 y además un H o metilo y además metilo; R14 se selecciona de H o un alquilo y además H o un alquilo C1-C4 y además un H o metilo y además metilo;

15

v) cualquier combinación de dos o más de i) a iv); y

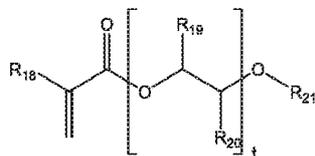
20 B) al menos comonomero 1 o una combinación de comonomero 1 con comonomero 2,

comonomero 2:



R16 es H o alquilo y además H o un alquilo C1-C4 y además un H o metilo y además metilo; y R17 se selecciona de H o un alquilo y además H o un alquilo C1-C20 y además un alquilo C1-C20;

25 comonomero 1:



R18 y R21 son cada uno, independientemente, H o un alquilo y además H o un alquilo C1-C4 y además un H o metilo y además metilo; t es de 1 a 50, además de 1 a 20, además de 5 a 20; R19 se selecciona de H o un alquilo y R20 se selecciona de H o un alquilo y además H o un alquilo C1-C4 y además un H o metilo y además H.

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

En una realización, la mezcla de reacción comprende además al menos un iniciador de radicales libres.

En una realización, la polimerización tiene lugar a una presión mayor o igual que 100 MPa.

10 En una realización, para el procedimiento inventivo, la polimerización tiene lugar en una configuración de reactor que comprende lo siguiente: a) un reactor autoclave, b) un reactor tubular o c) una reacción en autoclave junto con un reactor tubular.

En una realización, el componente A) es un agente modificador de la reología (AMR) seleccionado de i), ii), iii) o v).

En una realización, el componente A) es un agente modificador de la reología (AMR) seleccionado de ii), iii) o v).

En una realización, el componente A) es un agente modificador de la reología (AMR) seleccionado de iii). En una realización adicional, el componente B) se selecciona del comonomero 1.

15 En una realización, la polimerización tiene lugar en al menos un reactor tubular o al menos un autoclave.

En una realización, el procedimiento tiene lugar en una configuración de reactor que comprende al menos un reactor tubular.

20 En una realización, la presión de polimerización es mayor o igual que 100 MPa. En una realización adicional, la polimerización tiene lugar a al menos una presión de 150 MPa a 350 MPa. En una realización adicional, la polimerización tiene lugar a al menos una temperatura de 100 °C a 380 °C. En una realización adicional, el procedimiento tiene lugar en una configuración de reactor que comprende al menos un reactor tubular.

En una realización, la polimerización tiene lugar en al menos un autoclave.

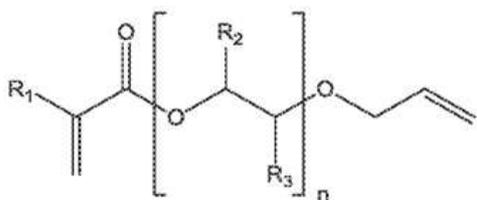
25 En una realización, el componente A) se agrega a la polimerización (corriente de etileno entrante) en una cantidad del 0,001 al 0,300 por ciento en moles, además del 0,003 al 0,300 por ciento en moles, basado en los moles totales de etileno, componente A) y componente B) añadidos a la polimerización. En una realización adicional, la polimerización tiene lugar en dos reactores. En otra realización, la polimerización tiene lugar en un reactor.

30 La invención también proporciona una composición que comprende el polímero a base de etileno formado a partir de un procedimiento inventivo o un procedimiento inventivo de una o más realizaciones como se describe en la presente memoria. En una realización, la composición comprende  $\geq 92$  por ciento en peso o  $\geq 95$  por ciento en peso o  $\geq 98$  por ciento en peso o  $\geq 99$  por ciento en peso del polímero a base de etileno, basado en el peso de la composición.

En una realización, el polímero a base de etileno comprende al menos los siguientes A') y B'):

A') una o más unidades derivadas de al menos un agente modificador de la reología (AMR) seleccionado de los siguientes i) a v):

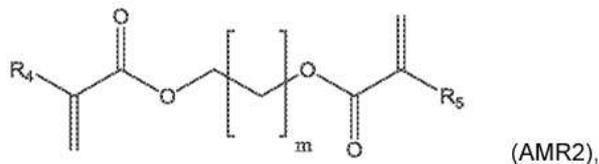
i) AMR1:



35 en donde, para AMR1, R1 es H o alquilo y además H o un alquilo C1-C4 y además un H o metilo y además metilo; n es de 1 a 50, además de 1 a 20, además de 5 a 20; R2 se selecciona de H o un alquilo y además H o un alquilo C1-C4 y además un H o metilo y además H; y R3 se selecciona de H o un alquilo y además H o un alquilo C1-C4 y además un H o metilo y además H;

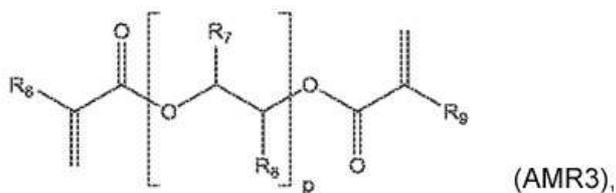
40

ii) AMR2:



en donde, para AMR2, R4 y R5 son cada uno, independientemente, H o un alquilo y además H o un alquilo C1-C4 y además un H o metilo y además metilo; y m es de 1 a 50, además de 1 a 20, además de 5 a 20;

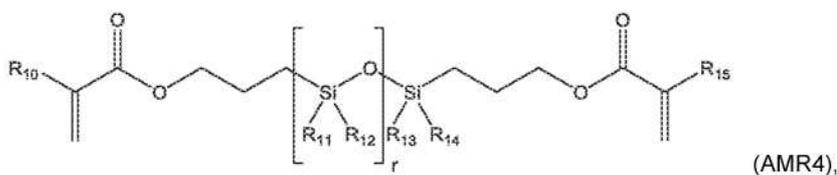
5 iii) AMR3:



en donde, para AMR3, R6 y R9 son cada uno, independientemente, H o un alquilo y además H o un alquilo C1-C4 y además un H o metilo y además metilo; p es de 1 a 50, además de 1 a 20, además de 5 a 20; R7 se selecciona de H o un alquilo y además H o un alquilo C1-C4 y además un H o metilo y además H; y R8 se selecciona de H o un alquilo y además H o un alquilo C1-C4 y además un H o metilo y además H;

10

iv) AMR4:



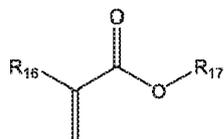
en donde, para AMR4, R10 y R15 son cada uno, independientemente, H o un alquilo y además H o un alquilo C1-C4 y además un H o metilo y además metilo; r es de 1 a 100, además de 1 a 70, además de 1 a 50, además de 5 a 30; R11 se selecciona de H o un alquilo y además H o un alquilo C1-C4 y además un H o metilo y además metilo; R12 se selecciona de H o un alquilo y además H o un alquilo C1-C4 y además un H o metilo y además metilo; R13 se selecciona de H o un alquilo y además H o un alquilo C1-C4 y además un H o metilo y además metilo; R14 se selecciona de H o un alquilo y además H o un alquilo C1-C4 y además un H o metilo y además metilo;

15

v) cualquier combinación de dos o más de i) a iv); y

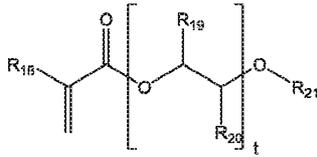
20 B') una o más unidades derivadas del comonomero 1 o comonomero 1 y comonomero 2,

comonomero 2:



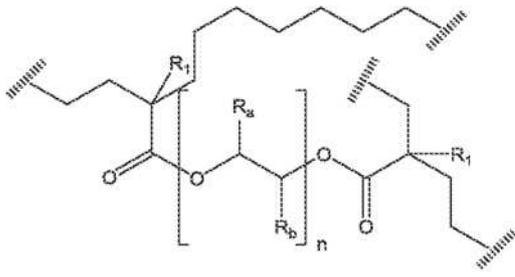
R16 es H o alquilo y además H o un alquilo C1-C4 y además un H o metilo y además metilo; y R17 se selecciona de H o un alquilo y además H o un alquilo C1-C20 y además un alquilo C1-C20;

25 comonomero 1:



5 en donde, para el comonomero 1, R18 y R21 son cada uno, independientemente, H o un alquilo y además H o un alquilo C1-C4 y además un H o metilo y además metilo; t es de 1 a 50, además de 1 a 20, además de 5 a 20; R19 se selecciona de H o un alquilo y R20 se selecciona de H o un alquilo y además H o un alquilo C1-C4 y además un H o metilo y además H.

En una realización, el polímero a base de etileno comprende al menos una estructura seleccionada de la estructura 1:



(Estructura 1),

10 en donde, para la estructura 1, n es de 1 a 50, de 1 a 20, además de 5 a 20; R1 se selecciona de H o alquilo, Ra se selecciona de H o alquilo y Rb se selecciona de H o alquilo. En la estructura 1 anterior, la notación « !!!!!!!!! » representa una ruptura en el centro de un enlace carbono-carbono covalente en la porción de cadena principal hidrocarbonada del polímero a base de etileno.

En una realización, el polímero a base de etileno comprende, en forma polimerizada,  $\geq 92$  por ciento en peso de etileno o  $\geq 95$  por ciento en peso de etileno o  $\geq 98$  por ciento en peso de etileno o  $\geq 99$  por ciento en peso de etileno, basado en el peso del polímero.

15 En una realización, el polímero a base de etileno es un polímero a base de etileno polimerizado por radicales libres a alta presión ( $\geq 100$  MPa). En una realización adicional, el polímero comprende, en forma polimerizada,  $\geq 92$  por ciento en peso de etileno o  $\geq 95$  por ciento en peso de etileno o  $\geq 98$  por ciento en peso de etileno o  $\geq 99$  por ciento en peso de etileno, basado en el peso del polímero.

En una realización, la composición comprende además al menos un aditivo.

20 En una realización, la composición comprende además al menos otro polímero. Por ejemplo, el otro polímero difiere del polímero a base de etileno de la invención en una o más propiedades, por ejemplo, densidad, índice de fusión (I2), Mp, Mn o Mp/Mn.

25 La invención también proporciona un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de una composición inventiva de una o más realizaciones descritas en la presente memoria. En una realización, el artículo es una película o un recubrimiento.

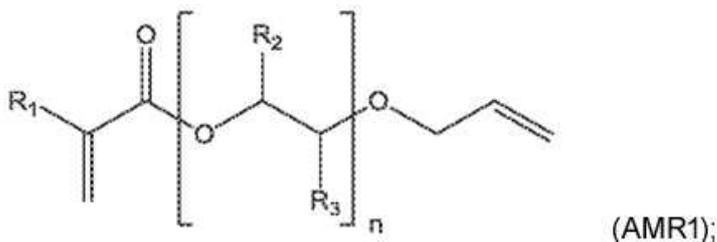
En una realización, el artículo es una película.

En una realización, el artículo es un revestimiento y además un revestimiento por extrusión.

La invención también proporciona una composición que comprende un polímero a base de etileno, que comprende al menos los siguientes A') y B'):

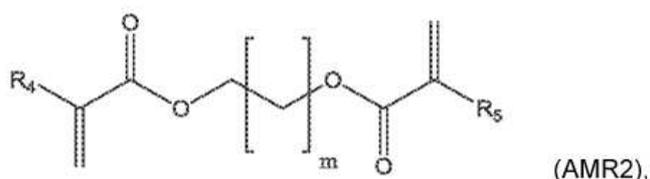
30 A') una o más unidades derivadas de al menos un agente modificador de la reología (AMR) seleccionado de los siguientes i) a v):

i) AMR1:



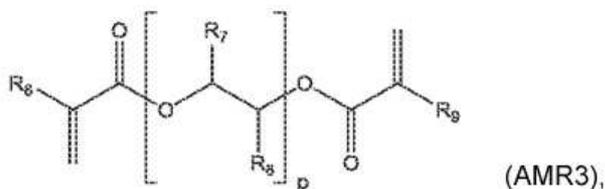
5 en donde, para AMR1, R1 es H o alquilo y además H o un alquilo C1-C4 y además un H o metilo y además metilo; n es de 1 a 50, además de 1 a 20, además de 5 a 20; R2 se selecciona de H o un alquilo y además H o un alquilo C1-C4 y además un H o metilo y además H; y R3 se selecciona de H o un alquilo y además H o un alquilo C1-C4 y además un H o metilo y además H;

ii) AMR2:



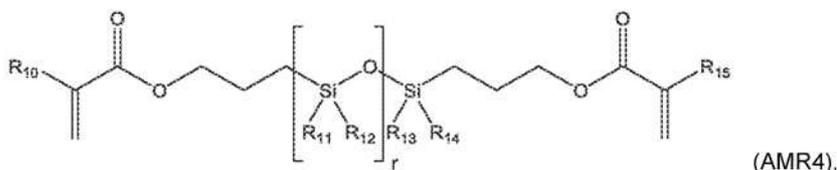
10 en donde, para AMR2, R4 y R5 son cada uno, independientemente, H o un alquilo y además H o un alquilo C1-C4 y además un H o metilo y además metilo; y m es de 1 a 50, además de 1 a 20, además de 5 a 20;

iii) AMR3:



15 en donde, para AMR3, R6 y R9 son cada uno, independientemente, H o un alquilo y además H o un alquilo C1-C4 y además un H o metilo y además metilo; p es de 1 a 50, además de 1 a 20, además de 5 a 20; R7 se selecciona de H o un alquilo y además H o un alquilo C1-C4 y además un H o metilo y además H; y R8 se selecciona de H o un alquilo y además H o un alquilo C1-C4 y además un H o metilo y además H;

iv) AMR4:

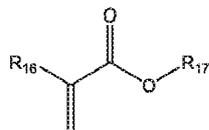


20 en donde, para AMR4, R10 y R15 son cada uno, independientemente, H o un alquilo y además H o un alquilo C1-C4 y además un H o metilo y además metilo; r es de 1 a 100, además de 1 a 70, además de 1 a 50, además de 5 a 30; R11 se selecciona de H o un alquilo y además H o un alquilo C1-C4 y además un H o metilo y además metilo; R12 se selecciona de H o un alquilo y además H o un alquilo C1-C4 y además un H o metilo y además metilo; R13 se selecciona de H o un alquilo y además H o un alquilo C1-C4 y además un H o metilo y además metilo; R14 se selecciona de H o un alquilo y además H o un alquilo C1-C4 y además un H o metilo y además metilo;

25 v) cualquier combinación de dos o más de i) a iv); y

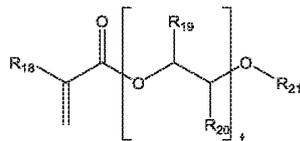
B') una o más unidades derivadas de al menos un comonómero seleccionado del comonómero 1 o una combinación de comonómero 1 con 2,

comonomero 2:



R16 es H o alquilo y además H o un alquilo C1-C4 y además un H o metilo y además metilo; y R17 se selecciona de H o un alquilo y además H o un alquilo C1-C4 y además un H o metilo y además metilo,

5 comonomero 1:



R18 y R21 son cada uno, independientemente, H o un alquilo y además H o un alquilo C1-C4 y además un H o metilo y además metilo; t es de 1 a 50, además de 1 a 20, además de 5 a 20; R19 se selecciona de H o un alquilo y R20 se selecciona de H o un alquilo y además H o un alquilo C1-C4 y además un H o metilo y además H.

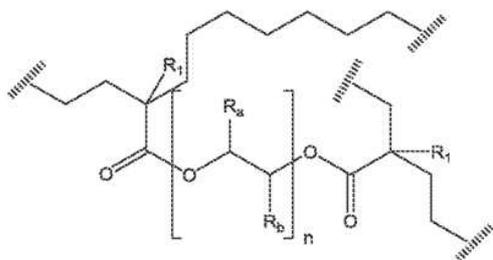
10 Una composición inventiva puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

En una realización, el componente A') es un agente modificador de la reología (AMR) seleccionado de i), ii), iii) o v).

En una realización, el componente A') es un agente modificador de la reología (AMR) seleccionado de ii), iii) o v).

15 En una realización, el componente A') es un agente modificador de la reología (AMR) seleccionado de iii). En una realización adicional, el componente B') se selecciona del comonomero 2.

En una realización, el polímero a base de etileno comprende al menos una estructura seleccionada de la estructura 1:



(Estructura 1),

20 en donde, para la estructura 1, n es de 1 a 50, de 1 a 20, además de 5 a 20; R1 se selecciona de H o alquilo, Ra se selecciona de H o alquilo y Rb se selecciona de H o alquilo. En la estructura 1 anterior, la notación « ||||| » representa una ruptura en el centro de un enlace carbono-carbono covalente en la porción de la cadena principal hidrocarbonada del polímero a base de etileno.

En una realización, la composición comprende además al menos un aditivo.

25 En una realización, la composición comprende además al menos otro polímero. Por ejemplo, el otro polímero difiere del polímero a base de etileno de la invención en una o más propiedades, por ejemplo, densidad, índice de fusión (I2), Mp, Mn o Mp/Mn.

La invención también proporciona un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de una composición inventiva de una o más realizaciones descritas. En una realización, el artículo es una película o un recubrimiento.

En una realización, el artículo es una película.

30 En una realización, el artículo es un revestimiento y además un revestimiento por extrusión.

Tanto para el procedimiento inventivo como para la composición inventiva, el 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 polímero a base de etileno es un polímero a base de etileno polimerizado por radicales libres a

alta presión ( $\geq 100$  MPa). En una realización adicional, el polímero comprende, en forma polimerizada,  $\geq 92$  por ciento en peso de etileno o  $\geq 95$  por ciento en peso de etileno o  $\geq 98$  por ciento en peso de etileno o  $\geq 99$  por ciento en peso de etileno, basado en el peso del polímero.

5 En una realización, el polímero a base de etileno comprende, en forma reaccionada, una cantidad mayor o igual que 0,050 moles del agente modificador de la reología por 1000 moles de carbonos de la cadena principal del polímero a base de etileno y mayor o igual que 0,050 moles de comonomero por 1000 moles de carbonos de la cadena principal a base de etileno, basado en el peso del polímero. En una realización adicional, el polímero a base de etileno es un polímero a base de etileno polimerizado por radicales libres a alta presión ( $\geq 100$  MPa). En una realización adicional, el polímero comprende, en forma polimerizada,  $\geq 92$  por ciento en peso de etileno o  $\geq 95$  por ciento en peso de etileno o  $\geq 98$  por ciento en peso de etileno o  $\geq 99$  por ciento en peso de etileno, basado en el peso del polímero.

10 En una realización, el polímero a base de etileno comprende, en forma reaccionada, una cantidad menor o igual que 10 moles del agente modificador de la reología por 1000 moles de carbonos de la cadena principal del polímero a base de etileno y una cantidad menor o igual que 10 moles de comonomero por 1000 moles de carbonos de la cadena principal del polímero a base de etileno, basado en el peso del polímero. En una realización adicional, el polímero a base de etileno es un polímero a base de etileno polimerizado por radicales libres a alta presión ( $\geq 100$  MPa). En una realización adicional, el polímero comprende, en forma polimerizada,  $\geq 92$  por ciento en peso de etileno o  $\geq 95$  por ciento en peso de etileno o  $\geq 98$  por ciento en peso de etileno o  $\geq 99$  por ciento en peso de etileno, basado en el peso del polímero.

15 En una realización, el polímero a base de etileno comprende, en forma reaccionada, al menos el 0,03 por ciento en peso del agente modificador de la reología y al menos el 0,03 por ciento en peso del comonomero basado en el peso del polímero. En una realización adicional, el polímero a base de etileno es un polímero a base de etileno polimerizado por radicales libres a alta presión ( $\geq 100$  MPa). En una realización adicional, el polímero comprende, en forma polimerizada,  $\geq 92$  por ciento en peso de etileno o  $\geq 95$  por ciento en peso de etileno o  $\geq 98$  por ciento en peso de etileno o  $\geq 99$  por ciento en peso de etileno, basado en el peso del polímero.

20 En una realización, el polímero a base de etileno tiene un índice de fusión ( $I_2$ ) de 0,3 g/10 min a 100 g/10 min o de 0,5 g/10 min a 50 g/10 min o de 0,8 g/10 min a 20 g/10 min o de 1,0 g/10 min a 10 g/10 min.

En una realización, el polímero a base de etileno tiene una densidad mayor o igual que 0,900 o mayor o igual que 0,905 o mayor o igual que 0,910, gramos por centímetro cúbico ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ).

25 En una realización, el polímero a base de etileno tiene una densidad menor o igual que 0,950 o menor o igual que 0,940 o menor o igual que 0,930 gramos por centímetro cúbico ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ).

En una realización, el polímero a base de etileno tiene una densidad de  $0,900 \text{ g}/\text{cm}^3$  a  $0,950 \text{ g}/\text{cm}^3$  o de  $0,905 \text{ g}/\text{cm}^3$  a  $0,940 \text{ g}/\text{cm}^3$  o de  $0,910 \text{ g}/\text{cm}^3$  a  $0,930 \text{ g}/\text{cm}^3$ .

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

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

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

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

#### Procedimiento

Para producir un polímero a base de etileno altamente ramificado se usa típicamente un procedimiento de polimerización iniciado por radicales libres a alta presión. Se conocen dos tipos diferentes de procedimientos de polimerización iniciados por radicales libres a alta presión. En el primer tipo, se usa un recipiente de autoclave con agitación que tiene una o más zonas de reacción. El reactor autoclave normalmente tiene varios puntos de inyección para alimentación de iniciador o monómero o ambos. En el segundo tipo, se usa un tubo con camisa como reactor que tiene una o más zonas de reacción. Las longitudes adecuadas, pero no limitantes, del reactor pueden ser de 100 a 3000 metros (m) o de 1000 a 2000 metros. El comienzo de una zona de reacción, para cualquier tipo de reactor, se define típicamente por la inyección lateral de cualquiera de los iniciadores de la reacción, etileno, agente de transferencia de cadena (o telómero), comonomero(s), así como cualquier combinación de los mismos. El procedimiento a alta presión puede llevarse a cabo en reactores autoclaves o tubulares que tengan una o más zonas de reacción o en una combinación de reactores autoclaves y tubulares, comprendiendo cada uno una o más zonas de reacción. En una realización, se inyecta un iniciador en una zona de reacción donde se tiene que inducir la polimerización por radicales libres.

A menudo se usa un agente de transferencia de cadena convencional para controlar el peso molecular. En una realización preferida, se añaden uno o más agentes de transferencia de cadena (los ATC) convencionales a un procedimiento de polimerización de la invención. El ATC típico que se puede usar incluye, entre otros, propileno, isobutano, n-butano, 1-buteno, metil etil cetona, acetona, acetato de etilo, propionaldehído, ISOPAR® (ExxonMobil Chemical Co.) e isopropanol. En una realización, la cantidad de ATC usada en el procedimiento es del 0,03 al 10 por ciento en peso de la mezcla total de reacción.

En una realización, la polimerización puede tener lugar en un reactor tubular como se describe en la Solicitud de Patente Internacional PCT/US12/059469, presentada el 10 de octubre de 2012. En esta Solicitud de Patente se describe un reactor multizona que describe posiciones alternativas de la alimentación de etileno de entrada para controlar la relación de etileno a ATC y, por lo tanto, controlar las propiedades del polímero. Se puede agregar etileno de entrada simultáneamente en múltiples posiciones para lograr la relación deseada de etileno a transferencia de cadena. De manera similar, la adición de puntos de adición de ATC de entrada puede seleccionarse cuidadosamente para controlar las propiedades del polímero como se describe en la Solicitud de Patente Internacional PCT/US12/064284 (presentada el 9 de noviembre de 2012). Se puede agregar ATC de entrada simultáneamente en múltiples posiciones para lograr la relación deseada de ATC a etileno. Del mismo modo, los puntos de adición y la cantidad de agentes modificadores de la reología, descritos en esta solicitud, se pueden controlar para controlar la formación de geles mientras se maximiza la propiedad deseada de mayor resistencia en estado fundido y mayor rendimiento en aplicaciones específicas. El agente de modificación de la reología de entrada puede agregarse simultáneamente en múltiples posiciones para lograr la relación deseada de agente de modificación de la reología a etileno. El uso de un agente modificador de la reología (o agente de ramificación o de acoplamiento) para ensanchar la distribución del peso molecular y aumentar la resistencia en estado fundido del polímero impondrá requisitos adicionales sobre la distribución del ATC y el agente modificador de la reología a lo largo de un sistema reactor para lograr el cambio deseado en las propiedades del producto sin posibles impactos negativos, o minimizando posibles efectos negativos, como la formación de gel, el ensuciamiento del reactor, las inestabilidades del procedimiento y la baja eficiencia del agente de ramificación.

En una realización, la polimerización tiene lugar en al menos un reactor tubular. En el sistema multireactor, el reactor autoclave generalmente precede al reactor tubular. Los puntos de adición y las cantidades de etileno de entrada, ATC de entrada y agente de ramificación de entrada pueden controlarse apropiadamente para lograr las relaciones deseadas de ATC a etileno y agente modificador de la reología a etileno en las alimentaciones a las zonas de reacción o en las zonas de reacción.

En una realización, el agente modificador de la reología se agrega a la polimerización en una cantidad del 0,001 al 0,300 por ciento en moles, además del 0,003 al 0,300 por ciento en moles, basado en los moles totales de etileno y el agente modificador de la reología agregado a la polimerización. En una realización adicional, la polimerización tiene lugar en dos reactores. En otra realización, la polimerización tiene lugar en un reactor con múltiples zonas de reacción o al menos dos.

El etileno usado para la producción de polímero a base de etileno puede ser etileno purificado, que se obtiene eliminando los componentes polares de una corriente de reciclaje de bucle o usando una configuración de sistema de reacción, de modo que solo se use etileno de entrada para hacer el polímero inventivo. No es típico que se requiera etileno purificado para hacer un polímero a base de etileno. En tales casos, se puede usar etileno del bucle de reciclaje. En una realización, el procedimiento incluye un bucle de reciclaje del procedimiento para mejorar la eficiencia de conversión.

En una realización, el polímero a base de etileno comprende, en forma polimerizada, etileno, un agente modificador de la reología (componente A), un comonomero (componente B) y, opcionalmente, otro u otros comonomeros más y otro comonomero adicional. Otros comonomeros incluyen, entre otros,  $\alpha$ -olefinas, acrilatos (distintos del componente B), metacrilatos (distintos del componente B) y anhídridos, no teniendo ninguno típicamente más de 20 átomos de carbono.

#### Iniciadores

Los iniciadores de radicales libres se usan generalmente para producir los polímeros inventivos a base de etileno. Los ejemplos de peróxidos orgánicos incluyen, entre otros, peróxidos cíclicos, peróxidos de diacilo, peróxidos de dialquilo, hidroperóxidos, peroxicarbonatos, peroxidicarbonatos, peroxiésteres y peroxicetales. Iniciadores preferidos son peroxipivalato de t-butilo, peróxido de di-t-butilo, peroxiacetato de t-butilo y peroxi-2-hexanoato de t-butilo o mezclas de los mismos. En una realización, estos iniciadores de peroxi orgánicos se usan en una cantidad del 0,001 al 0,2 por ciento en peso, basado en el peso de monómeros polimerizables.

En una realización, se agrega un iniciador a al menos una zona de reacción de la polimerización y en donde el iniciador tiene una «temperatura de semivida a un segundo» mayor que 255 °C, preferiblemente mayor que 260 °C. En una realización adicional, tales iniciadores se usan a una temperatura de polimerización máxima de 320 °C a 350 °C. En una realización adicional, el iniciador comprende al menos un grupo peróxido incorporado en una estructura de anillo. Los ejemplos de tales iniciadores incluyen, entre otros, 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 de United Initiators. Véanse también las Publicaciones de Patente Internacional núms. WO 02/14379 y WO 01/68723.

#### Aditivos

5 Una composición inventiva puede comprender uno o más aditivos. Los aditivos incluyen, entre otros, estabilizadores, plastificantes, agentes antiestáticos, pigmentos, colorantes, agentes nucleantes, rellenos, antideslizantes, retardantes de llama, agentes auxiliares de elaboración, inhibidores de humo, agentes de control de la viscosidad y agentes antibloqueo. La composición polimérica puede comprender, por ejemplo, menos del 10 por ciento del peso combinado de uno o más aditivos, basado en el peso del polímero inventivo.

10 En una realización, los polímeros de esta invención se tratan con uno o más estabilizadores, por ejemplo, antioxidantes, tales como IRGANOX 1010, IRGANOX 1076 e IRGAFOS 168. En general, los polímeros se tratan con uno o más estabilizadores antes de la extrusión u otros procedimientos de fusión.

15 Una composición inventiva puede comprender además al menos otro polímero, además de un polímero a base de etileno de la invención. Se pueden preparar mezclas y mixturas del polímero de la invención con otros polímeros. Los polímeros adecuados para mezclar con los polímeros de la invención incluyen polímeros naturales y sintéticos. Los polímeros ejemplares para mezclar incluyen polímeros a base de propileno (tanto polipropileno modificador de impacto, polipropileno isotáctico, polipropileno atáctico y copolímeros aleatorios de propileno/etileno), varios tipos de polímeros a base de etileno, incluyendo LDPE de alta presión y radicales libres, LLDPE heterogéneamente ramificado (típicamente a través de catálisis de Ziegler-Natta), PE lineal o sustancialmente lineal homogéneamente ramificado (típicamente a través de un solo sitio, incluida la catálisis con metaloceno), incluyendo PE de reactor múltiple (composiciones «en el reactor» de PE heterogéneamente ramificado y PE homogéneamente ramificado, como los productos referidos en las Patentes de EE. UU. USP 6,545,088 (Kolthammer et al.); 6,538,070 (Cardwell, et al.); 6,566,446 (Parikh, et al.); 5,844,045 (Kolthammer et al.); 5,869,575 (Kolthammer et al.) y 6,448,341 (Kolthammer et al.)), etileno-acetato de vinilo (EVA), copolímeros de etileno/alcohol vinílico, poliestireno, poliestireno modificado por impacto, ABS, copolímeros de bloque de estireno/butadieno y sus derivados hidrogenados (SBS y SEBS) y poliuretanos termoplásticos. Otros polímeros a base de etileno incluyen polímeros homogéneos, como plastómeros y elastómeros de olefina (por ejemplo, polímeros disponibles bajo las designaciones comerciales plastómeros AFFINITY® y elastómeros ENGAGE® (The Dow Chemical Company) y EXACT® (ExxonMobil Chemical Co.)). Los copolímeros a base de propileno (por ejemplo, los polímeros disponibles bajo la designación comercial plastómeros y elastómeros VERSIFY® (The Dow Chemical Company) y VISTAMAXX® (ExxonMobil Chemical Co.) también pueden ser útiles como componentes en mezclas que comprendan un polímero inventivo.

20

25

30

#### Aplicaciones

Los polímeros de esta invención pueden emplearse en diversos procedimientos convencionales de fabricación de termoplásticos para producir artículos útiles, incluidos, entre otros, recubrimientos, tales como recubrimientos de extrusión; películas monocapa y multicapa; artículos moldeados, tales como artículos moldeados por soplado, moldeados por inyección o rotomoldeados; fibras y telas tejidas o no tejidas. Un polímero de la invención se puede usar en diversas películas, incluidas, entre otras, películas retráctiles transparentes, películas retráctiles de colación, películas estiradas fundidas, películas de ensilaje, campanas extensibles, selladores y láminas posteriores de pañales. Otras aplicaciones adecuadas incluyen, entre otras, alambres y cables, juntas y perfiles, adhesivos; componentes de calzado y autopartes interiores.

35

#### 40 Definiciones

A menos que se indique lo contrario, esté implícito en el contexto o sea habitual en la técnica, todas las partes y los porcentajes se basan en el peso y todos los métodos de prueba son actuales a la fecha de presentación de esta solicitud.

45 El término «composición», como se usa en la presente memoria, incluye una mixtura de materiales que comprenden la composición, así como productos de reacción y productos de descomposición formados a partir de los materiales de la composición.

Los términos «mezcla» o «mezcla de polímeros», como se usan, se refieren a una mixtura de dos o más polímeros. Una mezcla puede ser o no miscible (no separada en fases a nivel molecular). Una mezcla puede estar o no separada en fases. Una mezcla puede contener o no una o más configuraciones de dominio, según lo determinado por espectroscopía electrónica de transmisión, dispersión de luz, dispersión de rayos X y otros métodos conocidos en la técnica. La mezcla puede efectuarse mezclando físicamente los dos polímeros o más en el macronivel (por ejemplo, resinas de mezcla fundida o combinación) o el micronivel (por ejemplo, formación simultánea dentro del mismo reactor).

50

El término «polímero» se refiere a un compuesto preparado polimerizando monómeros, ya sea del mismo tipo o de un tipo diferente. El término genérico polímero abarca, así, el término homopolímero (que se refiere a los polímeros preparados a partir de un solo tipo de monómero con el entendimiento de que se pueden incorporar cantidades traza de impurezas en la estructura del polímero) y el término «interpolímero» como se define a continuación. Pueden

55

incorporarse cantidades traza de impurezas al polímero o dentro del 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.

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

El término «interpolímero a base de etileno» se refiere a un interpolímero que comprende una cantidad mayoritaria de etileno polimerizado, basado en el peso del interpolímero y comprende al menos un comonómero.

El término «copolímero a base de etileno» se refiere a un copolímero que comprende una cantidad mayoritaria de etileno polimerizado, basado en el peso del interpolímero y un comonómero, como los únicos tipos de monómero.

El término «polímero a base de propileno» se refiere a un polímero que comprende una cantidad mayoritaria de propileno polimerizado, basado en el peso del polímero, y, opcionalmente, puede comprender al menos un comonómero.

Con los términos «que comprende», «que incluye», «que tiene» y sus derivados, no se pretende excluir la presencia de ningún componente, paso o procedimiento adicionales, independientemente de si los mismos se describen específicamente o no. Para evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas mediante el uso del término «que comprende» pueden incluir cualquier aditivo, adyuvante o compuesto adicionales, ya sean poliméricos o no, a menos que se indique lo contrario. Por el contrario, con el término «que consiste esencialmente en» se excluye del alcance de cualquier citación subsiguiente cualquier otro componente, paso o procedimiento, excepto aquellos que no sean esenciales para la operabilidad. Con el término «que consiste en» se excluye cualquier componente, paso o procedimiento no específicamente delineado o listado.

#### Métodos de prueba

Índice de fusión - El índice de fusión, o I<sub>2</sub>, se midió de acuerdo con ASTM D 1238 (procedimiento B), condición 190 °C/2,16 kg y se indicó en gramos eluidos por 10 minutos. El I<sub>10</sub> se midió de acuerdo con ASTM D 1238, condición 190 °C/10 kg y se indicó en gramos eluidos por 10 minutos.

#### Resistencia en estado fundido

La resistencia en estado fundido se midió a 190 °C, usando un Göettfert Rheotens 71,97 (Göettfert Inc.; Rock Hill, SC). La muestra fundida (de aproximadamente 25 a 50 gramos) se alimentó con un reómetro capilar Göettfert Rheotester 2000, equipado con un ángulo de entrada plano (180 grados) de longitud 30 mm y un diámetro de 2 mm. La muestra se alimentó al cilindro (L = 300 mm, diámetro = 12 mm), se comprimió y se dejó fundir durante 10 minutos, antes de extruirla a una velocidad constante del pistón de 0,265 mm/s, que corresponde a una velocidad de corte de la pared de 38,2 s<sup>-1</sup> para el diámetro dado de la boquilla. El extruido pasó a través de las ruedas del Rheotens, ubicadas 100 mm por debajo de la salida de la boquilla y fue arrastrado por las ruedas hacia abajo, a una velocidad de aceleración de 2,4 mm/s<sup>2</sup>. La fuerza (en cN) ejercida sobre las ruedas se registró en función de la velocidad de las ruedas (en mm/s). Las muestras se repitieron al menos dos veces, hasta que se superpusieron dos curvas de la fuerza (en cN) en función de la velocidad del filamento (en mm/s), luego se indicó la curva que tenía la velocidad más alta en la ruptura del filamento. La resistencia en estado fundido se indicó como la fuerza de meseta (cN) antes de que se rompiera el filamento.

#### Mediciones de la fragmentación por MALDI-TOF MS y MALDI-TOF/TOF CID

Todas las muestras se analizaron usando un Bruker UltrafleXtreme MALDI-TOF/TOF MS (Bruker Daltronics Inc., Billerica, MA), equipado con un láser Nd: YAG de 355 nm. Los espectros se obtuvieron en el modo de reflexión de iones positivos de la siguiente manera: a) la resolución en masa fue mayor que 20 000 de ancho completo a la mitad de la altura máxima (acmm), b) se observó resolución isotópica en todo el intervalo de masa detectado y c) la intensidad del láser se estableció que era aproximadamente un 10 % mayor que la del umbral. Los voltajes de los instrumentos fueron optimizados para cada espectro para lograr la mejor relación señal a ruido. La calibración de masa externa se realizó usando estándares de proteínas (Peptide Mix II) de un kit de péptidos en masa estándar (Bruker Daltronics) y un método de calibración de siete puntos usando bradiquinina (clip 1-7) (m = 757,40 Da), angiotensina II (m = 1046,54 Da), angiotensina I (m = 1296,68 Da), sustancia P (m = 1347,74 Da), ACTH (clip 1-17) (m = 2093,09 Da), ACTH (clip 18-39) (m = 2465,20 Da) y somatostatina 28 (m = 3147,47 Da), para obtener una precisión de masa monoisotópica mejor que  $\Delta m = \pm 0,05$  Da. El instrumento se calibró antes de cada medición para garantizar condiciones experimentales constantes.

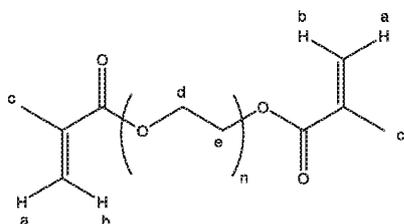
Para los experimentos de fragmentación de CID, se usó argón como gas de colisión a presiones de 200 MPa ( $1,5 \times 10^{-6}$  torr) y la energía de colisión ascendió a 20 keV<sup>1,2</sup>. Aquí, keV = 1000 electronvoltios (una unidad de energía). Todos los espectros fueron adquiridos en el modo reflexión de la siguiente manera: a) con una resolución de masa

mayor que 20 000 de ancho completo a la mitad de la altura máxima (acmm) y b) resolución isotópica observada en todo el intervalo de masa detectado. Los espectros MALDI se barrieron en una matriz de ditranol (Aldrich) dopada con trifluoroacetato de sodio (NaTFA; Aldrich). Las muestras se prepararon usando el método de gotas secas, con relaciones en peso (mg) de 60 : 10 : 1 (matriz MALDI: polímero: NaTFA) en tetrahidrofurano (THF, Fisher)<sup>3</sup>. Después de agitar la mezcla en agitadora vorticial durante 30 segundos, se pipeteó 1 µl de la mezcla sobre la placa de muestra MALDI y se dejó secar al aire a temperatura ambiente<sup>3</sup>. Los datos de MS y MS/MS se procesaron usando el *software* Polymerix 3.0 suministrado por Sierra Analytics (Modesto, CA). Referencias (1) Altuntas, E.; Krieg, A.; Baumgaertel, A.; Crecelius, A. C.; Schubert, U. S., *J. Polm. Sci.*, Parte A: Polym. Chem. 2013, 51, 1595-1605. (2) Altuntas, E.; Krieg, A.; Crecelius, A. C.; Schubert, U. S., Nota de aplicación Bruker # ET-37. (3) Gies, A. P. en *Mass spectrometry in polymer chemistry*; Barner-Kowollik, C.; Gruending, T.; Falkenhagen, J.; Weidner, S., Eds. John Wiley & Sons, Ltd.; West Sussex, Inglaterra, 2012.

Determinación por RMN de <sup>1</sup>H del Mn promedio de dimetacrilato de poli(etilenglicol)

El Mn nominal del PEG DMA (Mn 750) fue de 750, pero este valor varía de un lote a otro. El siguiente método se usó para determinar el Mn de este PEG DMA usado en la sección experimental a continuación. Preparación de la muestra: Las muestras se prepararon disolviendo aproximadamente 50 mg de muestra en 2,5 ml de CDCl<sub>3</sub>, a temperatura ambiente, en un tubo de RMN NORELL de 5 mm. Parámetros de adquisición de datos: La RMN de <sup>1</sup>H se realizó en un espectrómetro Bruker AVANCE 400 MHz, a temperatura normal. Se usó una secuencia de pulso ZG con n = 16, d1 = 30, AQ (adquisición, en inglés) = 4, SW (ancho espectral, en inglés) = 20 y SWH (ancho espectral en hertz, en inglés) = 8012.

Cálculos: El espectro se integró para dar 2 H para la señal correspondiente al protón «a» (6,13 ppm, ver más abajo). La suma de integrales a 4,30 ppm (unidades de etilenglicol (EG) cerca de los extremos de la cadena) y 3,66 ppm (todas las unidades EG restantes) corresponde a las señales «d» + «e» = 4H\* promedio # unidades EG/cadena. Suponiendo que el PM de cada unidad EG = 44,05 g/mol y el peso de los grupos terminales dimetacrilato corresponde a 154,16 g/mol, el Mn (g/mol) a partir de RMN = (promedio # unidades EG/cadena \* 44,05) + 154,16. Usando este método, «d» + «e» = 49,52 y dividiendo este valor por 4, da 12,4 promedio # unidades EG/cadena. Sustituyendo este valor (promedio # unidades de EG/cadena) en la ecuación anterior, el promedio de Mn para esta muestra se calcula en 700.



Densidad

La muestra se preparó de acuerdo con ASTM D 1928. Las muestras se prensaron a 374 °F (190 °C) y 207 MPa (30 000 psi), durante tres minutos, y luego a 70 °F (21 °C) y 207 MPa (30 000 psi) durante un minuto. Densidad medida usando ASTM D792 (densidad del recocido).

## Parte experimental

Materiales

Dimetacrilato de 1,4-butanodiol (BDDMA, 95 %), disponible de Sigma-Aldrich Chemical Company como número de producto: 234958 y se usó como se recibió.

Metacrilato de poli(etilenglicol) (PEG MA, contiene de 500 ppm a 800 ppm de MEHQ), disponible de Sigma-Aldrich Chemical Company como número de producto: 409537 y se usó como se recibió. El Mn estimado, basado en MALDI-TOF, fue 634 g/mol.

Dimetacrilato de poli(etilenglicol) (PEG DMA, contiene de 900 ppm a 1100 ppm de MEHQ) disponible de Sigma-Aldrich Chemical Company como número de producto 437468 y se usó como se recibió. El Mn = 700 por el método de RMN de <sup>1</sup>H (n = 12,4).

Poli(etilenglicol) metil éter metacrilato (Mn aproximadamente 500 y contiene 100 ppm de inhibidor de MEHQ y 200 ppm de inhibidor de BHT) disponible de Sigma-Aldrich Chemical Company como número de producto: 447943 y se usó como se recibió.

Iniciadores (LDPE de control) - El iniciador de peróxido peroxiacetato de terc-butilo (TPA, solución al 20 % en peso en ISOPAR H) y el iniciador de peróxido peróxido de di-terc-butilo (DTBP, solución al 20 % en peso en ISOPAR H) se combinaron con ISOPAR E en un segundo recipiente de suministro de acero inoxidable 316 para producir 8500 ppm

en masa de TPA y 1881 ppm en masa de DTBP, una relación 5 : 1 de mol de TPA/mol de DTBP. El recipiente se cargó y se descargó cinco veces con 483 kPa (70 psig) de nitrógeno antes de su uso y se mantuvo en almohadilla de nitrógeno durante la operación.

Homopolímero de LDPE (control)

- 5 Se inyectó etileno a 5461 g/h (195 mol/h), a una presión de 193 MPa (1930 bar), en un reactor CSTR de alta presión agitado [167 rad/s (1600 rpm)] de 300 ml, con una camisa de calentamiento externa ajustada a aproximadamente 215 °C. Se añadió propileno (ATC) a la corriente de etileno a una presión de 6,9 MPa (69 bar) y a una velocidad de 111,3 g/h (1,64 mol/h), antes de comprimir la mezcla a 193 MPa (1930 bar), y se inyectó en el reactor. El iniciador de peróxido se añadió directamente al reactor, a través de la pared lateral, a una presión de 193 MPa (1930 bar), y a una velocidad de 22,0 x 10<sup>-2</sup> g/h (1,66 milimol/h) de TPA y 4,8 x 10<sup>-2</sup> g/h (0,33 milimol/h) de DTBP. La conversión de etileno a polímero fue del 13,0 % en peso, basado en la masa de etileno que ingresó en el reactor y la temperatura de reacción promedio fue de 241 °C. Se formó un polímero a base de etileno con un índice de fusión (I<sub>2</sub>) de 5,6 g/10 min. Se recogieron aproximadamente 9,1 kilos (20 libras) de este polímero a base de etileno.

LDPE hecho con dimetacrilato de 1,4-butanodiol (comparativo 1)

- 15 Monómero - El dimetacrilato de 1,4-butanodiol (BDDMA) se cargó en un recipiente de suministro de acero inoxidable 316 y se diluyó con acetato de etilo para producir una concentración final del 8,0 % en peso. Este recipiente se purgó con nitrógeno durante tres horas antes de su uso y se mantuvo en una almohadilla de nitrógeno de 483 kPa (70 psig) durante la operación.

- 20 Agente de transferencia de cadena - El propionaldehído (99 %) se cargó en un recipiente de suministro de acero inoxidable 316 y se diluyó con ISOPAR E para producir una solución del 26 %. El recipiente se cargó y se descargó cinco veces con 483 kPa (70 psig) de nitrógeno antes de su uso y se mantuvo con almohadilla de nitrógeno durante la operación.

- 25 Iniciadores (comparativo 1) - El iniciador de peróxido peroxiacetato de terc-butilo (TPA, solución al 20 % en peso en ISOPAR H) y el iniciador de peróxido peróxido de di-terc-butilo (DTBP, solución al 20 % en peso en ISOPAR H) se combinaron con ISOPAR E en un segundo recipiente de suministro de acero inoxidable 316 para producir 5000 ppm en masa de TPA y 1384 ppm en masa de DTBP, una relación 4 : 1 de mol de TPA/mol de DTBP. El recipiente se cargó y se descargó cinco veces con 483 kPa (70 psig) de nitrógeno antes de su uso y se mantuvo con almohadilla de nitrógeno durante la operación.

- 30 LDPE (comparativo 1) - Se inyectó etileno a 8903 g/h (318 mol/h), a una presión de 193 MPa (1930 bar), en un reactor CSTR de alta presión agitado [167 rad/s (1600 rpm)] de 300 ml, con una camisa de calentamiento externa ajustada a ~210 °C. Se agregó solución de propionaldehído (ATC) a la corriente de etileno a una velocidad de 43,5 g/h (0,19 mol/h), antes de que la mezcla se comprimiera a 193 MPa (1930 bar) y se inyectara en el reactor. La solución de BDDMA en acetato de etilo se bombeó a una presión de 193 MPa (1930 bar) y a una velocidad de 1,63 g/h (7,2 milimol/h) en la mezcla de etileno-propileno, antes de inyectar dicha mezcla en el reactor. El iniciador de peróxido se añadió directamente al reactor, a través de la pared lateral, a una presión de 193 MPa (1930 bar) y a una velocidad de 7,9 x 10<sup>-2</sup> g/h (0,59 milimol/h) de TPA y 2,1 x 10<sup>-2</sup> g/h (0,15 milimol/h) de DTBP. La conversión de etileno a polímero fue del 11,8 % en peso, basado en la masa de etileno que ingresó en el reactor y la temperatura de reacción promedio fue de 256 °C. Se formó un polímero a base de etileno con un índice de fusión (I<sub>2</sub>) de 4,0 g/10 min. Se recogieron aproximadamente 2,7 kilos (6 libras) de este polímero a base de etileno.

- 40 LDPE hecho con dimetacrilato de polietilenglicol (comparativo 2)

- 45 Monómero - El dimetacrilato de poli(etilenglicol) (PEG DMA) no diluido se cargó en un recipiente de suministro de acero inoxidable 316 y se diluyó con acetato de etilo, para producir una concentración final del 2,2 % en peso. Basado en análisis por RMN de <sup>1</sup>H, esta muestra de monómero tenía un promedio de Mn = 700. Este recipiente se purgó con nitrógeno durante tres horas antes de su uso y se mantuvo con una almohadilla de nitrógeno de 483 kPa (70 psig) durante la operación.

- 50 Iniciadores (comparativo 2) - El iniciador de peróxido peroxiacetato de terc-butilo (TPA, solución al 20 % en peso en ISOPAR H) y el iniciador de peróxido peróxido de di-terc-butilo (DTBP, solución al 20 % en peso en ISOPAR H) se combinaron con ISOPAR™ E en un segundo recipiente de suministro de acero inoxidable 316 para producir 8500 ppm en masa de TPA y 1881 ppm en masa de DTBP, una relación 5 : 1 de mol de TPA/mol de DTBP. El recipiente se cargó y se descargó cinco veces con 483 kPa (70 psig) de nitrógeno antes de su uso y se mantuvo con almohadilla de nitrógeno durante la operación.

- 55 Copolímero de LDPE (comparativo 2) - Se inyectó etileno a 8903 g/h (318 mol/h), a una presión de 193 MPa (1930 bar), en un reactor CSTR de alta presión agitado [167 rad/s (1600 rpm)] de 300 ml, con una camisa de calentamiento externa ajustada a ~210 °C. Se añadió propileno (ATC) a la corriente de etileno a una presión de 6,9 MPa (69 bar) y a una velocidad de 82,43 g/h (1,96 mol/h), antes de comprimir la mezcla a 193 MPa (1930 bar) y se inyectó en el reactor. La solución de PEG DMA 750 en acetato de etilo se bombeó a una presión de 193 MPa (1930 bar) y a una velocidad de 5,85 g/h (8,3 milimol/h) en la mezcla de etileno-propileno, antes de inyectar dicha mezcla en el reactor. El iniciador de

peróxido se añadió directamente al reactor, a través de la pared lateral, a una presión de 193 MPa (1930 bar) y a una velocidad de  $16,1 \times 10^{-2}$  g/h (1,22 milimol/h) de TPA y  $3,6 \times 10^{-2}$  g/h (0,25 milimol/h) de DTBP. La conversión de etileno a polímero fue del 13,3 % en peso, basado en la masa de etileno que ingresó en el reactor y la temperatura de reacción promedio fue de 244 °C. Se formó un polímero a base de etileno con un índice de fusión (I2) de 5,7 g/10 min. Se

5

LDPE hecho con metacrilato de metil éter de polietilenglicol (comparativo 3)

Monómero - El metacrilato de metil éter de poli(etilenglicol) no diluido se cargó en un recipiente de suministro de acero inoxidable 316 y se diluyó con acetato de etilo, para producir una concentración final del 8,0 % en peso. Este recipiente se purgó con nitrógeno durante tres horas antes de su uso y se mantuvo con una almohadilla de nitrógeno de 483 kPa (70 psig) durante la operación.

10

Iniciadores (comparativo 3) - El iniciador de peróxido peroxiacetato de terc-butilo (TPA, solución al 20 % en peso en ISOPAR H) y el iniciador de peróxido peróxido de di-terc-butilo (DTBP, solución al 20 % en peso en ISOPAR H) se combinaron con ISOPAR E en un segundo recipiente de suministro de acero inoxidable 316 para producir 8500 ppm en masa de TPA y 1881 ppm en masa de DTBP, una relación 5 : 1 de mol de TPA/mol de DTBP. El recipiente se cargó y se descargó cinco veces con 483 kPa (70 psig) de nitrógeno antes de su uso y se mantuvo con almohadilla de nitrógeno durante la operación.

15

Copolímero de LDPE (comparativo 3) - Se inyectó etileno a 5444 g/h (194 mol/h), a una presión de 193 MPa (1930 bar), en un reactor CSTR de alta presión agitado [167 rad/s (1600 rpm)] de 300 ml, con una camisa de calentamiento externa ajustada a ~206 °C. Se agregó propileno (ATC) a la corriente de etileno a una presión de 6,2 MPa (62 bar) y a una velocidad de 48,6 g/h (1,16 mol/h), antes de comprimir la mezcla a 193 MPa (1930 bar) y se inyectó en el reactor. La solución de PEG MA 500 en acetato de etilo se bombeó a una presión de 193 MPa (1930 bar) y a una velocidad de 14,5 g/h (29 milimol/h) en la mezcla de etileno-propileno, antes de inyectar dicha mezcla en el reactor. El iniciador de peróxido se agregó directamente al reactor, a través de la pared lateral, a una presión de 193 MPa (1930 bar) y a una velocidad de  $22,0 \times 10^{-2}$  g/h (1,66 milimol/h) de TPA y  $4,8 \times 10^{-2}$  g/h (0,33 milimol/h) de DTBP. La conversión de etileno a polímero fue del 13,2 % en peso, basado en la masa de etileno que ingresó en el reactor y la temperatura de reacción promedio fue de 240 °C. Se formó un polímero a base de etileno con un índice de fusión (I2) de 4,1 g/10 min. Se

20

25

LDPE hecho con dimetacrilato de polietilenglicol + metacrilato de polietilenglicol (inventivo 1)

Monómero - Se cargó metacrilato de poli(etilenglicol) (PEG MA) sin diluir en un recipiente de suministro de acero inoxidable 316 y se diluyó con acetato de etilo, para producir una concentración final del 40 % en peso. Basado en el análisis por espectroscopía de masas MALDI-TOF, el PEG MA sin diluir era una mezcla de varios materiales, que incluía el 61 % en peso de metacrilato de poli(etilenglicol) (Mn estimado = 634 g/mol) y el 16 % en peso de dimetacrilato de poli(etilenglicol) (Mn estimado = 789 g/mol) y el 19 % de poli(etilenglicol) (Mn estimado = 684 g/mol); cada porcentaje en peso basado en el peso total de la muestra de PEG MA sin diluir. Este recipiente se purgó con nitrógeno durante tres horas antes de su uso y se mantuvo con almohadilla de nitrógeno de 483 kPa (70 psig) durante la operación.

30

35

Iniciadores - El iniciador de peróxido peroxiacetato de terc-butilo (TPA, solución al 20 % en peso en ISOPAR H) y el iniciador de peróxido peróxido de di-terc-butilo (DTBP, solución al 20 % en peso en ISOPAR H) se combinaron con ISOPAR E en un segundo recipiente de suministro de acero inoxidable 316 para producir 6500 ppm en masa de TPA y 1440 ppm en masa de DTBP, una relación 5 : 1 de mol de TPA/mol de DTBP. El recipiente se cargó y se descargó cinco veces con 483 kPa (70 psig) de nitrógeno antes de su uso y se mantuvo con almohadilla de nitrógeno durante la operación.

40

Copolímero de LDPE - Se inyectó etileno a 7264 g/h (259 mol/h), a una presión de 193 MPa (1930 bar), en un reactor CSTR de alta presión agitado [167 rad/s (1600 rpm)] de 300 ml, con una camisa de calentamiento externa ajustada a aproximadamente 230 °C. Se añadió propileno (ATC) a la corriente de etileno a una presión de 6,2 MPa (62 bar) y a una velocidad de 196 g/h (4,66 mol/h), antes de comprimir la mezcla a 193 MPa (1930 bar) e inyectarla en el reactor. La solución de PEGMA en acetato de etilo se bombeó a una presión de 193 MPa (1930 bar) y a una velocidad de 44,3 g/h a la mezcla de etileno-propileno, antes de inyectar dicha mezcla en el reactor. Esto correspondió a  $9,0 \times 10^{-3}$  mol/h de dimetacrilato de poli(etilenglicol) (Mn = 789) y  $4,7 \times 10^{-2}$  mol/h de metacrilato de poli(etilenglicol) (Mn = 634). El iniciador de peróxido se añadió directamente al reactor, a través de la pared lateral, a una presión de 193 MPa (1930 bar) y a una velocidad de  $26,7 \times 10^{-2}$  g/h (2,03 milimol/h) de TPA y  $5,9 \times 10^{-2}$  g/h (0,41 milimol/h) de DTBP. La conversión de etileno a polímero fue del 15 % en peso, basado en la masa de etileno que ingresó en el reactor y la temperatura de reacción promedio fue de 243 °C. Se formó un polímero a base de etileno con un índice de fusión (I2) de 3,9 g/10 min. Se recogieron aproximadamente 90,7 kilos (200 libras) de este polímero a base de etileno. Los resultados se muestran en la tabla 1. Se ha descubierto inesperadamente que el polímero a base de etileno del ejemplo inventivo tenía «aumentos de la resistencia en estado fundido» de al menos un 50 % más que los polímeros a base de etileno de los ejemplos comparativos y el control.

45

50

55

Tabla 1: Resultados de la polimerización (\*densidad aproximada)

Ej.	Relación molar de monómero AMR/etileno x 10 <sup>6</sup>	Relación molar de comonómero /etileno x 10 <sup>6</sup>	Temperatura promedio del reactor (°C)	Conv. de etileno (% en peso)	Índice de fusión (I2)	Resistencia en estado fundido h (cN)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )
Control	0	0	241	13,0	5,6	5,8	0,920-0,921*
Comp. 1	37	0	256	11,8	4	7,3	0,920*
Comp. 2	26	0	244	13,3	5,7	8,3	0,920*
Comp. 3	0	150	240	13,2	4,1	7,5	-
Inv.1	35	180	243	15,1	3,9	12,8	0,9274

## Polimerización inventiva 2 (simulación - reactor tubular)

5 Un modelo de simulación de polimerización con un esquema de reacción y cinética aplicados lo describe «Goto et al.», véanse las referencias a continuación. Otros marcos de modelado de reactores y productos están disponibles a través de ASPEN PLUS de Aspen Technology, Inc., Burlington, Massachusetts, EE. UU. y PREDICI del Dr. Wulkow Computing in Technology GmbH (CiT), Rastede, Alemania. Las respuestas del procedimiento y del producto predichas por estos marcos modelo están determinadas por los parámetros del reactor y el esquema de reacción y los parámetros cinéticos aplicados. El esquema de reacción y los parámetros cinéticos aplicados se describen a

10 continuación.  
Las simulaciones de polimerización se lograron con el modelo de simulación Goto LDPE, como se describe a continuación: S. Goto et al.; *Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium*, 36, 21-40, 1981 (Título: «Computer model for commercial high pressure polyethylene reactor based on elementary reaction rates obtained experimentally»). Los datos cinéticos usados por «Goto et al.» se derivaron de experimentos de polimerización de polietileno por radicales libres a alta presión realizados a temperaturas, presiones y concentraciones de polímeros variables, como se describe a continuación: K. Yamamoto, M. Sugimoto, «Rate constant for long chain-chain branch formation in free-radical polymerization of ethylene», *J. Macromol. Science-Chem.*, A13 (8), pp. 1067-1080 (1979).  
15 «Goto et al.» describen los siguientes pasos de reacción elementales: i) propagación de etileno, ii) terminación de radicales, iii) retromordida o formación de SCB, iv) transferencia a polímero o formación de LCB, v) eliminación en beta de radicales secundarios que conduce a la formación de vinilo y vi) eliminación en beta de radicales terciarios que conduce a la formación de vinilideno.

20 Consulte la tabla 2 para ver los datos cinéticos de las reacciones principales, donde  $k_0$  es el factor preexponencial o factor de frecuencia;  $E_a$  es la energía de activación, que refleja la dependencia de la temperatura e  $\Delta V$  es el volumen de activación, que refleja la dependencia de la presión. Todas las constantes cinéticas son de «Goto et al.», excepto los valores de  $k_0$ ,  $E_a$  e  $\Delta V$  para la retromordida, que se han optimizado para que reflejen mejor el nivel de ramificaciones metilo (según lo analizado por la técnica RMN de <sup>13</sup>C) en polietileno de alta presión, como una función de las condiciones de presión y temperatura.

Tabla 2: Constantes cinéticas para las reacciones principales

Reacción	$k_0$	$E_a$	$\Delta V$
Unidades	m <sup>3</sup> /(h·kmol)	cal/mol	cm <sup>3</sup> /mol
Propagación	5,63E+11	10 520	-19,7
Terminación	3E+11	3000	13
Retromordida	2,6E+12	12 130	-14
Transferencia a polímero	1,75E+12	14 080	4,4
Eliminación en beta de rad. sec.	5,82E+11	15 760	-22,6
Eliminación en beta de rad. terc.	8,51E+10	14 530	-19,7

Los datos cinéticos para los ATC seleccionados se proporcionan en la tabla 3. Las constantes cinéticas no se han calculado con la ayuda de las constantes cinéticas en el valor Cs (ks/kp), según lo determinado por Mortimer (ver referencias a continuación) y la cinética de propagación de etileno dada por «Goto et al.» (ver tabla 2). Los datos cinéticos para el ATC monomérico seleccionado se dan en la tabla 3. La cinética en «transferencia de cadena al modificador» permite describir la funcionalidad del ATC, mientras que la funcionalidad monomérica se describe mediante las «relaciones de reactividad».

Los polienos se han descrito y modelado mediante la asignación de relaciones cinéticas de reactividad r1 y r2 (ver las tablas 3 y 4 a continuación). Las relaciones de reactividad cinética r1 y r2 están relacionadas, por definición, con la cinética de propagación de etileno por sus dependencias de la temperatura (Ea) y la presión ( $\Delta V$ ). En las simulaciones, se supuso que los polienos no presentaban actividad adicional de transferencia de cadena. Además, para el consumo total, la incorporación y la formación de rama T o H (inter- e intramolecular), se asumió que, después de la incorporación de un grupo funcional, la reactividad del otro grupo funcional no se veía afectada. En realidad, la reactividad del segundo grupo funcional disminuirá después de la incorporación del agente de ramificación a través de su grupo funcional primario en una molécula de polímero. Sin embargo, esta suposición no afectará a la primera parte de este estudio, como se describe en las tablas a continuación. La segunda parte del estudio, que comprende resultados reales de polimerización y simulaciones de estos, se centra en la incorporación del modificador de la reología en el polímero y la conversión en ramificaciones H, para aumentar la resistencia en estado fundido y los valores de G' del polímero formado.

Tabla 3: Constantes cinéticas para el ATC y el PEG MA seleccionados (componente bifuncional)

Componente	Transferencia de cadena al modificador			Relaciones de reactividad	
	kao m <sup>3</sup> /(h·kg mol)	Ea cal/mol	$\Delta V$ cm <sup>3</sup> /mol	r1 (k11/k12)	r2 (k22/k21)
Propileno (ATC)	2,20E+11	13 220	-16,7	3,10	0,77
Isobutano (ATC)	3,51E+11	14 020	-16,7	0,00	0,00
PEG MA***	2,3E11*	11 620*	-16,7*	0,08**	12,5**

\*Parámetros cinéticos para describir la reactividad del grupo ATC del PEG MA.  
 \*\*Parámetros cinéticos para describir la reactividad del grupo monomérico del PEG MA.  
 \*\*\*PEG MA: metacrilato de polietilenglicol.

Tabla 4: Relaciones de reactividad para polienos (componentes del modelo bifuncional)

		Relaciones de reactividad		
		r1B/r1A	r1 (k11/k12)	r2 (k22/k21)
BDMA *	Enlace A	1	0,08	12,50
	Enlace B		0,08	12,50
PEG DMA *	Enlace A	1	0,08	12,5
	Enlace B		0,08	12,5

\*BDMA: dimetacrilato de 1,4-butanodiol. \*PEG DMA: dimetacrilato de polietilenglicol

Los datos de actividad de transferencia de cadena y del esquema de reactividad del comonomero se describen a continuación: P. Ehrlich, G. A. Mortimer, «Fundamentals of the free radical polymerization of ethylene» *Adv. Polymer Sci.*, vol. 7, 386-448 (1970); G. Mortimer, *Journal of Polymer Science: Part A-1*, «Chain transfer in ethylene polymerization» vol. 4, pp. 881-900 (1966); G. Mortimer, *Journal of Polymer Science: Part A-1*, «Chain transfer in ethylene polymerization, part IV, additional study at 1360 atm and 130°C», vol. 8, pp. 1513-1523 (1970); G. Mortimer, *Journal of Polymer Science: Part A-1*, «Chain transfer in ethylene polymerization, part V. The effect of temperature» vol. 8, pp. 1535-1542 (1970); G. Mortimer, *Journal of Polymer Science: part A-1*, «Chain transfer in ethylene polymerization, part V. The effect of pressure», vol. 8, pp. 1543-1548 (1970) y G. Mortimer, *Journal of Polymer Science: part A-1*, «Chain transfer in ethylene polymerization VII. Very reactive and depletable transfer agents», vol. 10, pp. 163-168 (1972).

Descripción del esquema de polimerización inventivo 2 (simulación - reactor tubular)

En la figura 1 se muestra un esquema de flujo de una configuración de polimerización simulada a alta presión que contiene un reactor tubular con una distribución de alimentación de etileno de 100/0/0/0. La corriente (1) es la reposición de etileno de entrada, que se comprime junto con la salida del compresor elevador por el compresor primario a la corriente (2). La corriente (2) se combina con la corriente (18) de reciclaje a alta presión y se alimenta a la entrada del hipercompresor «hiper». En el hiper se presuriza la corriente de alimentación de etileno a un nivel suficiente para alimentar el reactor tubular de alta presión (reactor) a través de la línea 9.

La corriente (4) representa la alimentación de reposición del sistema ATC. Las corrientes (4) de reposición de ATC se pueden alimentar en la(s) entrada(s), entre el (los) pasos(s), en la(s) salida(s) del hiper o en la(s) entrada(s) de las zonas de reacción. Además, el ATC se puede dosificar opcionalmente en la entrada, en la salida o entre los pasos de los sistemas de los compresores primario o elevador. El sistema del ATC puede consistir en un componente o en múltiples componentes e incluye composiciones variables. El alimentador (6) representa la alimentación de «PEG DMA/PEG MA». La temperatura de descarga del hiper está típicamente en el intervalo de 60 °C a 100 °C. La alimentación de etileno a la primera zona de reacción se precalienta típicamente a una temperatura en el intervalo de 130 °C a 180 °C.

Las dimensiones y la configuración del reactor se dan en la tabla 5. En el reactor, la polimerización se inicia con la ayuda de sistemas de iniciación de radicales libres, inyectados o activados en la entrada de cada zona de reacción. La temperatura máxima en cada zona de reacción se controla en un punto establecido, regulando la concentración o la cantidad de alimentación del sistema de inicio al comienzo de cada zona de reacción. Después de terminar la reacción y de haber aplicado múltiples pasos de enfriamiento, la mezcla de reacción se despresuriza o se enfría en (10) y se separa en el separador de alta presión (SAP). En el SAP se separa la mezcla de reacción en una corriente (15) rica en etileno, que contiene cantidades minoritarias de ceras o de polímero arrastrado, y una corriente (11) rica en polímero que se envía para una separación adicional al separador de baja presión (SBP). La corriente (15) de etileno se enfría y se limpia en la corriente (17). La corriente (16) es una corriente de purga para eliminar impurezas o inertes.

El polímero separado en el SBP se procesa adicionalmente en (12). El etileno (13) eliminado en el SBP se alimenta al compresor elevador, donde, durante la compresión, los componentes condensables tales como solvente, aceite lubricante y otros se recogen y se eliminan a través de la corriente (14). La salida del compresor elevador se combina con la corriente (1) de etileno de reposición y el compresor primario lo comprime aún más.

Simulación de reactor tubular inventiva 2

En el ejemplo inventivo en la tabla 5 se muestra una simulación con isobutano como ATC, mientras se aplica una mezcla de «PEG DMA y PEG MA» como agente de ramificación y comonomero, respectivamente, en un reactor tubular de alta presión. Las condiciones del procedimiento y los niveles predichos de ramificación y conversión se muestran en la tabla 5. Todo el etileno y el ATC se alimentaron a la zona de reacción frontal. La presión de entrada fue de 250 MPa (2500 bar), mientras que la caída de presión a lo largo del reactor fue de aproximadamente 32 MPa (320 bar). Las concentraciones de PEG DMA y PEG MA en la alimentación a base de etileno a la zona de reacción frontal fueron, respectivamente, 70 ppm en moles y 360 ppm en moles.

Tabla 5: Ejemplo inventivo de simulación de reactor tubular

	Temperaturas máximas	Temp. de (re) iniciación	IF	Conversión simulada de etileno	LCB simulado	Conversión simulada en ramas H o (T)	Nivel simulado de ramas H o (T)
unidad	°C	°C	g/10 min	%	#/1000C	%	#/1000C
Diámetro interior del tubo 60 mm), distribución de longitud de zona Rx: 400/400/400/400 m y rendimiento 60 000 kg/h							
Inv. 2	305 para cada zona mx	150/248/249 /260	5	36,6	4,79	99,4 (5,4)	0,093 (0,026)

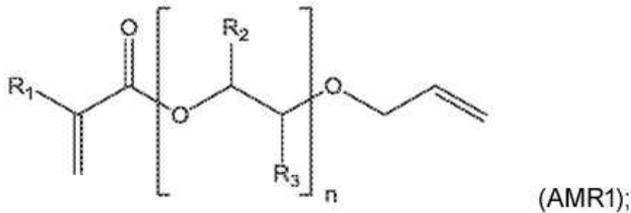
Se espera que el polímero a base de etileno tenga una resistencia en estado fundido significativamente mayor en comparación con lo siguiente: a) un polímero a base de etileno de control polimerizado en ausencia de PEG DMA y PEG MA, b) un polímero a base de etileno comparativo polimerizado en ausencia de PEG DMA y c) un polímero a base de etileno comparativo polimerizado en ausencia de PEG MA. Dichos resultados estarían de acuerdo con los resultados mostrados anteriormente para el ejemplo inventivo 1.

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento para formar un polímero a base de etileno, comprendiendo dicho procedimiento polimerizar una mezcla de reacción que comprende etileno y al menos los siguientes A) y B):

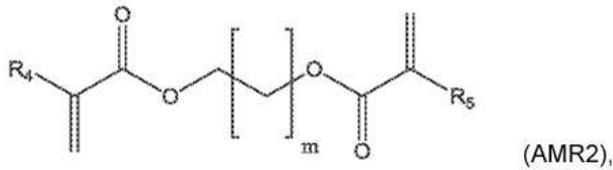
A) un agente modificador de la reología (AMR) seleccionado de los siguientes i) a v):

5 i) AMR1:



en donde, para AMR1, R1 es H o alquilo, n es de 1 a 50, R2 se selecciona de H o un alquilo y R3 se selecciona de H o un alquilo;

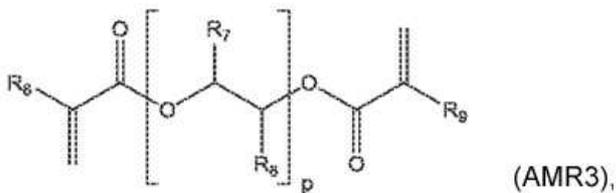
ii) AMR2:



10

en donde, para AMR2, R4 y R5 son cada uno independientemente H o un alquilo, y m es de 1 a 50;

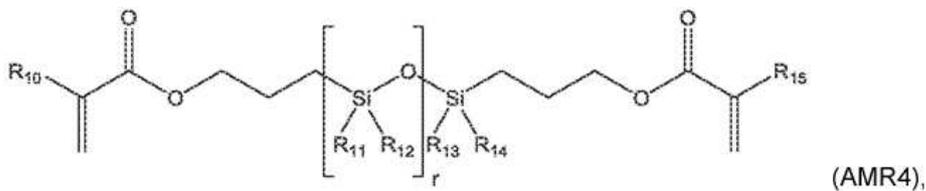
iii) AMR3:



15

en donde, para AMR3, R6 y R9 son cada uno independientemente H o un alquilo, p es de 1 a 50; R7 se selecciona de H o un alquilo y R8 se selecciona de H o un alquilo;

iv) AMR4:



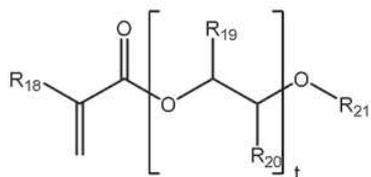
20

en donde, para AMR4, R10 y R15 son cada uno independientemente H o un alquilo, r es de 1 a 100; R11 se selecciona de H o un alquilo, R12 se selecciona de H o un alquilo, R13 se selecciona de H o un alquilo, R14 se selecciona de H o un alquilo;

v) cualquier combinación de dos o más de i) a iv); y

B) al menos un comonómero seleccionado entre los siguientes:

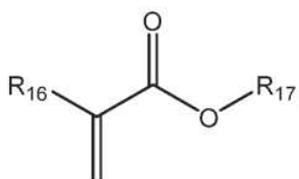
a) comonómero 1:



(comonomero 1),

en donde, para el comonomero 1, R18 y R21 son cada uno independientemente H o un alquilo, t es de 1 a 50; R19 se selecciona de H o un alquilo y R20 se selecciona de H o un alquilo;

b) una combinación de a) y comonomero 2



(comonomero 2),

5

en donde, para el comonomero 2, R16 es H o alquilo y R17 se selecciona de H o un alquilo.

2. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde la mezcla de reacción comprende además al menos un iniciador de radicales libres.

10

3. El procedimiento de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde la polimerización tiene lugar a una presión mayor o igual que 100 MPa.

4. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la polimerización tiene lugar en una configuración de reactor que comprende lo siguiente: a) un reactor autoclave, b) un reactor tubular o c) un reactor autoclave en combinación con un reactor tubular.

15

5. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde A) es un agente modificador de la reología (AMR) seleccionado de i), ii), iii) o v).

6. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde A) es un agente modificador de la reología (AMR) seleccionado de ii), iii) o v).

7. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde A) es un agente modificador de la reología (AMR) seleccionado de iii).

20

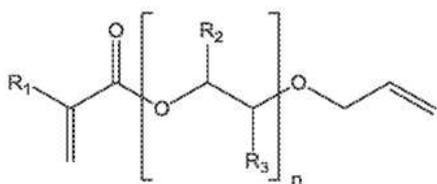
8. Una composición que comprende el polímero a base de etileno formado a partir del procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

9. La composición de la reivindicación 8, en donde el polímero a base de etileno comprende al menos los siguientes A') y B'):

25

A') una o más unidades derivadas de al menos un agente modificador de la reología (AMR) seleccionado de los siguientes i) a v):

i) AMR1:

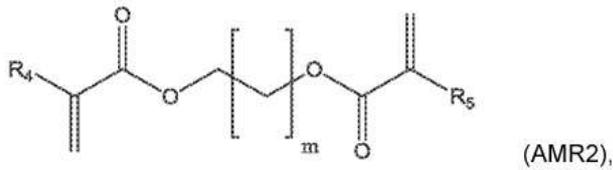


(AMR1);

en donde, para AMR1, R1 es H o alquilo, n es de 1 a 50, R2 se selecciona de H o un alquilo y R3 se selecciona de H o un alquilo;

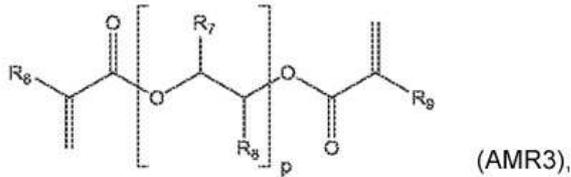
30

ii) AMR2:



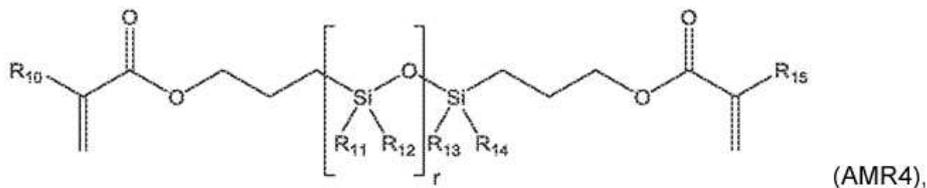
en donde, para AMR2, R4 y R5 son cada uno independientemente H o un alquilo, y m es de 1 a 50;

iii) AMR3:



5 en donde, para AMR3, R6 y R9 son cada uno independientemente H o un alquilo, p es de 1 a 50; R7 se selecciona de H o un alquilo y R8 se selecciona de H o un alquilo;

iv) AMR4:

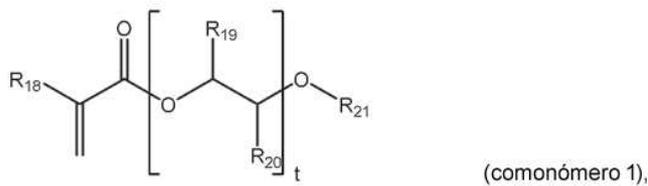


10 en donde, para AMR4, R10 y R15 son cada uno independientemente H o un alquilo, r es de 1 a 100; R11 se selecciona de H o un alquilo, R12 se selecciona de H o un alquilo, R13 se selecciona de H o un alquilo, R14 se selecciona de H o un alquilo;

v) cualquier combinación de dos o más de i) a iv); y

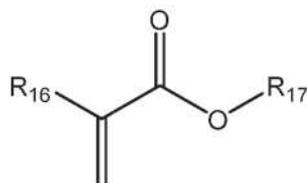
B') una o más unidades derivadas de al menos un comonomero seleccionado de los siguientes:

a) comonomero 1:



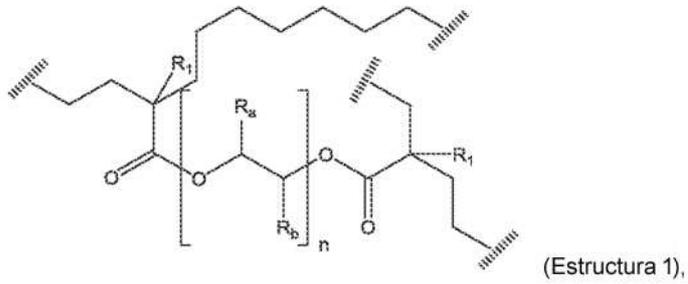
15 en donde, para el comonomero 1, R18 y R21 son cada uno independientemente H o un alquilo, t es de 1 a 50; R19 se selecciona de H o un alquilo y R20 se selecciona de H o un alquilo;

b) una combinación de a) y comonomero 2



en donde, para el comonomero 2, R16 es H o alquilo y R17 se selecciona de H o un alquilo;

10. La composición de la reivindicación 8 o la reivindicación 9, en donde el polímero a base de etileno comprende al menos una estructura seleccionada de la estructura 1:



5 en donde, para la estructura 1, R1 se selecciona de H o alquilo, Ra se selecciona de H o alquilo y Rb se selecciona de H o alquilo.

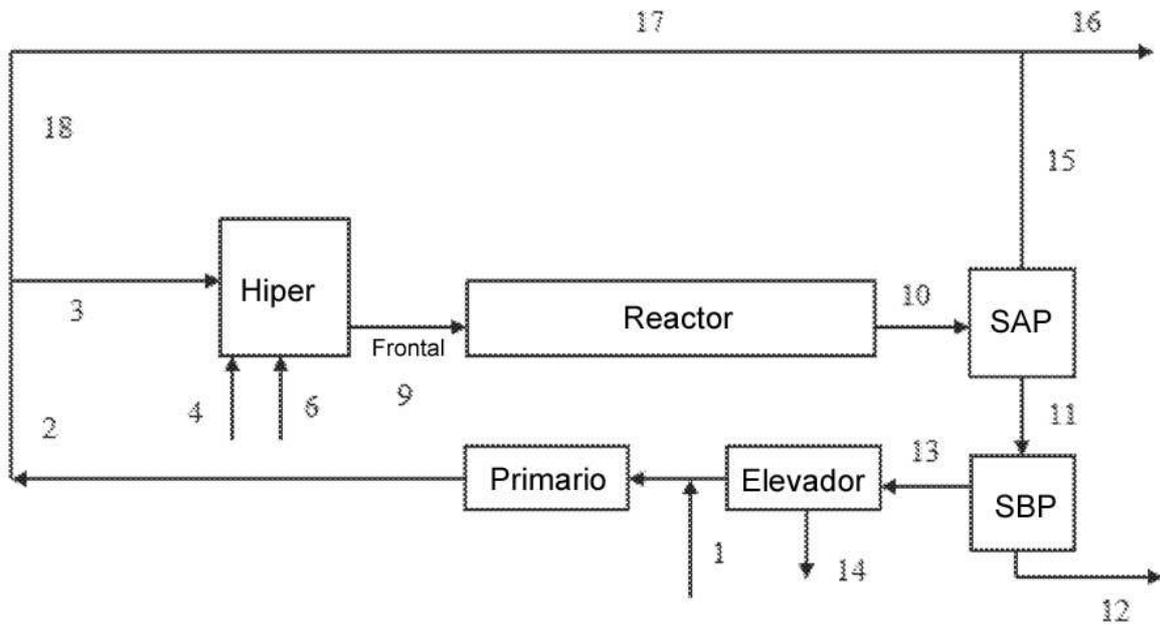


FIGURA 1