

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 430 540**

51 Int. Cl.:

C08F 4/64 (2006.01)

C08F 10/02 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.06.2010 E 10727579 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2013 EP 2438093**

54 Título: **Procedimiento para fabricar copolímeros ramificados de cadena larga (LCB), de bloque, o interconectados de etileno**

30 Prioridad:

05.06.2009 US 184409 P

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

21.11.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KARJALA, TERESA;
EWART, SEAN;
EDDY, CHRISTOPHER;
VIGIL, ALFRED;
DEMIRORS, MEHMET;
MUNJAL, SARAT y
YAU, WALLACE**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 430 540 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

Procedimiento para fabricar copolímeros ramificados de cadena larga (LCB), de bloque, o interconectados de etileno.

Antecedentes de la invención

5 Hoy en día se fabrican y venden muchos tipos de polietileno. En particular, se fabrican dos tipos de polietileno de diversos proveedores y se venden en grandes cantidades. Estos dos tipos son polietileno lineal de baja densidad (LLDPE, del inglés linear low density polyethylene) y polietileno de alta presión por radicales libres (denominado generalmente polietileno de baja densidad LDPE, del inglés low density polyethylene). Algunas veces los usuarios de polímeros combinan estos dos tipos de polietileno para tratar de modificar propiedades tales como fluidez o procesabilidad. Sin embargo, esta combinación también puede producir deficiencias en otras propiedades físicas. Por tanto, sería ventajoso obtener propiedades mecánicas similares a las del LLDPE y también una procesabilidad similar a la del LDPE.

15 En la solicitud de patente internacional PCT WO 03/091262 se describe el uso de catalizadores como se describe en la reivindicación 1 de la presente invención para la polimerización de etileno y se indica que la polimerización se puede llevar a acabo en varios reactores. Sin embargo, no se describe la producción en una primera etapa de un polímero de etileno con una cristalinidad de al menos 50% medida mediante DSC y tampoco se describe una segunda etapa en la que el etileno adicional se polimeriza en presencia de un iniciador de radicales libres.

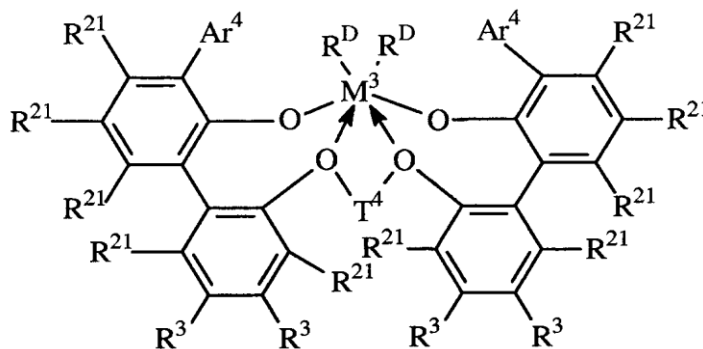
Los autores de la presente invención han encontrado ahora nuevos polímeros que poseen los atributos de rendimiento, tanto del LLDPE como del LDPE.

20 Breve sumario de la invención

En una realización, la invención es un procedimiento que comprende:

A) polimerizar etileno en presencia de un catalizador para formar un polímero cristalino basado en etileno que tiene una cristalinidad de al menos 50%, como se determinó por DSC en un primer reactor o en una primera parte de un reactor de múltiples partes; y

25 B) hacer reaccionar el polímero cristalino basado en etileno con etileno adicional en presencia de un iniciador de radicales libres, para formar un polímero etilénico en al menos otro reactor o en una parte posterior de un reactor de múltiples partes, en donde el catalizador de (A) es un complejo metálico de un ariloxiéter polivalente que corresponde a la fórmula:



30 en la que M^3 es Ti, Hf o Zr, preferiblemente Zr;

Ar^4 es independientemente en cada caso un grupo arilo C_{9-20} sustituido, en el que los sustituyentes, independientemente en cada caso, se seleccionan del grupo que consiste en alquilo; cicloalquilo y grupos arilo; y derivados de los mismos sustituidos con halo, trihidrocarbilsililo y halohidrocarbilo, con la condición de que al menos un sustituyente carezca de coplanitud con el grupo arilo al que está unido;

T^4 es independientemente en cada caso un grupo alquileno C_{2-20} , cicloalquileno o cicloalquenileno, o un derivado de los mismos inerte sustituido;

R^{21} es independientemente en cada caso hidrógeno, halo, grupo hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, trihidrocarbilsililhidrocarbilo, alcoxi o di(hidrocarbilo)amino de hasta 50 átomos sin contar hidrógeno;

40 R^3 es independientemente en cada caso hidrógeno, halo, hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, trihidrocarbilsililhidrocarbilo, alcoxi o amino de hasta 50 átomos sin contar hidrógeno, o dos grupos R^3 juntos en el mismo anillo de arileno, o un

grupo R^3 y un R^{21} en el mismo o en diferente anillo de arileno que forman juntos un grupo ligando divalente unido al grupo arileno en dos posiciones o unen dos anillos arileno diferentes; y

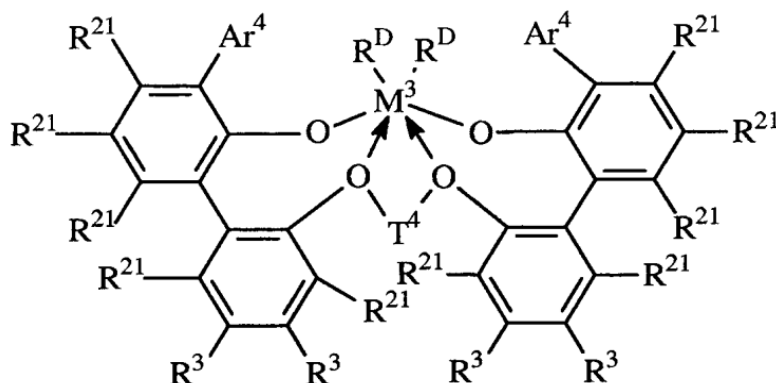
5 R^D es independientemente en cada caso halo o un grupo hidrocarbilo o trihidrocarbilsililo de hasta 20 átomos sin contar hidrógeno, o 2 grupos R^D juntos son un grupo hidrocarbilenlo, hidrocarbadiilo, dieno o poli(hidrocarbilsilileno, especialmente cuando la reacción de la etapa (B) tiene lugar mediante polimerización por injerto.

Preferiblemente, los compuestos polares si están presentes en el primer reactor o en la primera parte de un reactor de múltiples partes, no inhiben la actividad del catalizador de metaloceno.

En otra realización, la invención es un procedimiento que comprende:

10 A) polimerizar etileno en presencia de un catalizador para formar un polímero cristalino basado en etileno que tiene una cristalinidad de al menos 50% como se determinó por DSC en un primer reactor o en una primera parte de un reactor de múltiples partes; y

15 B) hacer reaccionar el polímero cristalino basado en etileno con etileno adicional en presencia de un iniciador de radicales libres, para formar un polímero etilénico en al menos un reactor o en una parte posterior de un reactor de múltiples partes, en donde el catalizador de (A) es un complejo metálico de un ariloxiéter polivalente que corresponde a la fórmula:



en la que M^3 es Ti,

20 Ar^4 es independientemente en cada caso un grupo arilo C_{9-20} sustituido, en el que los sustituyentes, independientemente en cada caso, se seleccionan del grupo que consiste en alquilo; cicloalquilo y grupos arilo; y derivados de los mismos sustituidos con halo, trihidrocarbilsililo y halohidrocarbilo, con la condición de que al menos un sustituyente carezca de coplanitud con el grupo arilo al que está unido;

T^4 es independientemente en cada caso un grupo alquileno C_{2-20} , cicloalquileno o cicloalquenileno, o un derivado de los mismos inerte sustituido;

25 R^{21} es independientemente en cada caso hidrógeno, halo, grupo hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, trihidrocarbilsililhidrocarbilo, alcoxi o di(hidrocarbilsilil)amino de hasta 50 átomos sin contar hidrógeno;

30 R^3 es independientemente en cada caso hidrógeno, halo, hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, trihidrocarbilsililhidrocarbilo, alcoxi o amino de hasta 50 átomos sin contar hidrógeno, o dos grupos R^3 juntos en el mismo anillo de arileno, o un grupo R^3 y un R^{21} en el mismo o en diferente anillo de arileno que forman juntos un grupo ligando divalente unido al grupo arileno en dos posiciones o unen dos anillos arileno diferentes; y

35 R^D es independientemente en cada caso halo o un grupo hidrocarbilo o trihidrocarbilsililo de hasta 20 átomos sin contar hidrógeno, o 2 grupos R^D juntos son un grupo hidrocarbilenlo, hidrocarbadiilo, dieno o poli(hidrocarbilsilileno. Preferiblemente, cada etapa de polimerización (A) y (B) comprende un procedimiento de polimerización por alta presión. En cualquiera de las polimerizaciones, preferiblemente la etapa (A) se realiza a una temperatura de 50 a 350°C y/o a una presión de 0,7 a 420 MPa (de 100 psi a 60.000 psi).

También, preferiblemente el polímero etilénico de cualquiera de las realizaciones tiene un valor gpcBR mayor que 0,05, como se determinó por el índice de ramificación gpcBR. Cuando el polímero basado en etileno altamente ramificado se forma separadamente de las realizaciones citadas anteriormente, puede tener un valor gpcBR mayor que 0,05.

40

Breve descripción de las figuras

Ninguna.

Descripción detallada de la invención

5 Actualmente, cuando un polímero basado en etileno de alta cristalinidad se usa con un polímero basado en etileno de cadena larga altamente ramificado y baja cristalinidad, no hay medios mecánicos para crear una mezcla que combine fielmente todas las ventajas de rendimiento físicas del polímero basado en etileno, con todas las características de procesamiento favorables del polímero basado en etileno de cadena larga altamente ramificado. Se describen composiciones y métodos que abordan estos problemas.

10 Con el fin de lograr una mejora de las propiedades físicas más allá de una mera mezcla física de un polímero basado en etileno con un polímero basado en etileno altamente ramificado, se encontró que al unir los dos constituyentes separados (un polímero cristalino basado en etileno y un polímero basado en etileno de cadena larga altamente ramificado) se obtiene como resultado un material polimérico etilénico con propiedades físicas similares o superiores a las del componente de polímero basado en etileno, al tiempo que mantiene las características de procesabilidad similares a las del componente de polímero basado en etileno de cadena larga altamente ramificado.
15 Se cree que la estructura polimérica etilénica descrita, se compone de sustituyentes de polímero basado en etileno altamente ramificado injertados, o ramificaciones de polímero de cadena larga basado en etileno generadas mediante polimerización por radicales libres originadas a partir de un sitio radicalizado, sobre un polímero basado en etileno. La composición descrita es un polímero etilénico que consta de un polímero cristalino basado en etileno con ramificaciones de cadena larga de polímero basado en etileno de cadena larga altamente ramificado.

20 La combinación de propiedades físicas y de procesamiento del polímero etilénico descrito, no se observa en meras mezclas de polímeros basados en etileno con polímeros basados en etileno de cadena larga altamente ramificados. La peculiar estructura química del polímero etilénico descrito es ventajosa, puesto que se unen el polímero basado en etileno y el sustituyente de polímero basado en etileno de cadena larga altamente ramificado. Cuando se unen, los dos materiales de diferente cristalinidad producen un material polimérico diferente a una mera mezcla de
25 constituyentes. La combinación de dos conjuntos diferentes de materiales ramificados y cristalinos, da como resultado un polímero etilénico con mejores propiedades físicas que las del polímero basado en etileno de cadena larga altamente ramificado y mejor procesabilidad que la del polímero basado en etileno.

El índice de fluidez en masa fundida del polímero etilénico descrito puede ser de 0,01 a 1.000 g/10 minutos, como se midió mediante ASTM 1238-04 (2,16 kg y 190°C).

30 Polímeros cristalinos basados en etileno

El polímero cristalino basado en etileno puede comprender unidades derivadas a partir de uno o más copolímeros de α -olefina, siempre que haya al menos 50 por ciento en moles de monómero de etileno polimerizado en el polímero.

35 El polímero cristalino basado en etileno puede ser un polietileno de alta densidad (HDPE, del inglés high density polyethylene) y puede tener una densidad en el intervalo de 0,94 a 0,97 g/cm³. El HDPE es habitualmente un homopolímero de etileno o un interpolímero de etileno y bajos niveles de uno o más copolímeros de α -olefina. El HDPE puede comprender menos del 5% en moles de las unidades derivadas de uno o más copolímeros de α -olefina.

40 El polímero cristalino basado en etileno puede ser un polímero basado en etileno lineal como, por ejemplo, polietileno lineal de baja densidad y polietileno de ultra baja densidad (ULDPE, del inglés ultra low density polyethylene) que se caracterizan por la ausencia de ramificaciones de cadena larga, en contraste con los polímeros basados en etileno de baja cristalinidad y altamente ramificados convencionales, tales como los LDPE.

45 El polímero cristalino basado en etileno puede ser un copolímero de etileno y al menos un comonómero de α -olefina, el cual puede tener, por ejemplo, de 3 a 20 átomos de carbono. Preferiblemente, el comonómero de α -olefina puede tener de 3 a 8 átomos de carbono. Ejemplos de comonómeros de α -olefina incluyen, pero no se limitan a, propileno, 1-buteno, 3-metil-1-buteno, 1-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno 1-hexeno, 1-hepteno, 4,4-dimetil-1-penteno, 3-etil-1-penteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y 1-eicoseno. Un copolímero puede incorporar un comonómero de α , ω -olefina.

50 El polímero cristalino basado en etileno puede ser un "polímero de etileno sustancialmente lineal" lo cual se refiere a polímeros de etileno homogéneamente ramificados que tienen ramificaciones de cadena larga. La expresión no se refiere a polímeros de etileno ramificados homogéneamente o heterogéneamente que tienen una cadena polimérica principal lineal. La cadena polimérica principal de los polímeros de etileno sustancialmente lineales se sustituye por 0,01 ramificaciones de cadena larga/1.000 átomos de carbono a 3 ramificaciones de cadena larga/1.000 átomos de carbono, más preferiblemente de 0,01 ramificaciones de cadena larga/1.000 átomos de carbono a 1 ramificación de
55 cadena larga/1.000 átomos de carbono, y especialmente de 0,05 ramificaciones de cadena larga/1.000 átomos de carbono a 1 ramificación de cadena larga/1.000 átomos de carbono.

Los polímeros de etileno ramificados homogéneamente son polímeros de etileno homogéneos que poseen ramificaciones de cadena corta y que se caracterizan por tener un índice de distribución de ramificación en la composición relativamente alto (CDBI, del inglés composition distribution breadth index). Es decir, el polímero de etileno tiene un CDBI mayor que o igual a 50 por ciento, preferiblemente mayor que o igual a 70 por ciento, más preferiblemente mayor que o igual a 90 por ciento y esencialmente falta de una fracción de polímero (cristalino) de alta densidad medible.

El CDBI se define como el porcentaje en peso de las moléculas de polímero que tienen un contenido de comonomero dentro del 50 por ciento, del contenido de comonomero en moles total medio y representa una comparación de la distribución de comonomero en el polímero con respecto a la distribución de comonomero esperada para una distribución de Bernoulli. El CDBI de las poliolefinas se calcula fácilmente a partir de los datos obtenidos por métodos conocidos en la técnica, tales como, por ejemplo, fraccionamiento por elución con elevación de temperatura (TREF, del inglés temperature rising elution fractionation) como se describe, por ejemplo, en el trabajo de Wild et al., *Journal of Polymer Science, Poly. Phys. Ed.*, Vol. 20, página 441 (1982), L.D. Cady, "The Role of Comonomer Type and Distribution in LLDPE Product Performance," SPE Regional Technical Conference, Quaker Square Hilton, Akron, OH, (October 1-2, 1985); o en la patente de EE.UU. n° 5.008.204 (Stehling). Sin embargo, las técnicas TREF no incluyen cantidades de purga en los cálculos de CDBI. Más preferiblemente, la distribución de comonomero del polímero se determina usando análisis RMN ¹³C según las técnicas descritas, por ejemplo, en la patente de EE.UU. n° 5.292.845 (Kawasaki, et al.) y por J. C. Randall, en *Rev. Macromol. Chem. Phys.*, C29, pp. 201-317.

Las expresiones "polímero de etileno lineal ramificado homogéneamente" y "polímero de etileno lineal ramificado homogéneamente/ α -olefina" significan que el polímero de olefina tiene una distribución de ramificaciones de cadena corta homogénea o estrecha (es decir, que el polímero tiene un CDBI relativamente alto) pero no tiene ramificaciones de cadena larga. Es decir, el polímero basado en etileno lineal es un polímero de etileno homogéneo que se caracteriza por la ausencia de ramificaciones de cadena larga. Los polímeros de etileno lineal ramificados homogéneamente, se caracterizan por tener generalmente una distribución de pesos moleculares, M_w/M_n , menor que 3, preferiblemente menor que 2,8, más preferiblemente menor que 2,3.

La presencia de distribución de ramificaciones de cadena larga se puede determinar en los homopolímeros de etileno usando espectroscopia de resonancia magnética nuclear de ¹³C (RMN) y se cuantifica usando el método descrito por Randall (*Rev. Macromol. Chem. Phys.*, C29, Vol. 2 y 3, pp. 285-297). Hay otras técnicas conocidas útiles para determinar la presencia de ramificaciones de cadena larga en los polímeros de etileno, que incluyen interpolímeros de etileno/1-octeno. Dos ejemplos de dichos métodos son la cromatografía por permeación de gel acoplada a un detector de difusión de luz láser con ángulo bajo (GPC-LALLS) y la cromatografía por permeación de gel acoplada con un detector viscosimétrico diferencial (GPC-DV). El uso de estas técnicas para la detección de ramificaciones de cadena larga y las teorías subyacentes han sido bien documentados en la bibliografía. Véase, por ejemplo, Zimm, G.H. y Stockmayer, W.H., *J. Chem. Phys.*, 17, 1301 (1949) y Rudin, A., *Modern Methods of Polymer Characterization*, John Wiley & Sons, Nueva York (1991), pp. 103-112.

En otro aspecto adicional, los polímeros de etileno sustancialmente lineales son polímeros de etileno ramificados homogéneamente y se describen en ambas patentes de EE.UU. n°s 5.272.236 y 5.278.272 (ambas de Lai et al.). Los polímeros de etileno sustancialmente lineales ramificados homogéneamente se pueden preparar a partir de la polimerización en disolución, suspensión o en fase gaseosa de etileno y uno o más comonomeros de α -olefina opcionales, en presencia de un catalizador de geometría restringida, tal como el método descrito en la patente europea 0416815 (Stevens, et al.).

Las expresiones "heterogéneo" y "ramificados heterogéneamente" significan que el polímero de etileno se puede caracterizar como una mezcla de moléculas de interpolímeros que tienen diversas relaciones en moles de etileno a comonomero. Los polímeros de etileno lineales ramificados homogéneamente están disponibles de The Dow Chemical Company, con el nombre comercial polietileno lineal de baja densidad DOWLEX™ y como resinas de polietileno de ultra baja densidad ATTANE™. Los polímeros de etileno lineales ramificados homogéneamente se pueden preparar a partir de la polimerización en disolución, suspensión o en fase gaseosa de etileno y uno o más comonomeros de α -olefina opcionales en presencia de un catalizador Ziegler-Natta, mediante procedimientos como los descritos en la patente de EE.UU. n° 4.076.698 (Anderson, et al.).

En general, los polímeros basados en etileno de alta cristalinidad tienen una densidad mayor que o igual a 0,89 g/cm³, preferiblemente mayor que o igual a 0,91 g/cm³, y preferiblemente menor que o igual a 0,97 g/cm³. Todas las densidades se determinan mediante el método de densidad descrito en la sección Métodos de ensayo.

Polímeros basados en etileno de cadena larga altamente ramificados

Los polímeros basados en etileno de cadena larga altamente ramificados, tales como los polietilenos de baja densidad (LDPE), se pueden fabricar mediante un procedimiento de alta presión usando química de radicales libres para polimerizar el monómero de etileno. La típica densidad de polímero es de 0,91 g/cm³ a 0,94 g/cm³. El polietileno de baja densidad puede tener índice de fluidez en masa fundida (I₂) de 0,01 a 150 g/10 minutos. Los polímeros basados en etileno de cadena larga altamente ramificados, tales como el LDPE también pueden citarse como "polímeros de etileno de alta presión", lo que significa que el polímero es parcial o totalmente

homopolimerizado en reactores autoclave o tubular a presiones manométricas superiores a 91 mPa (13 psi) con el uso de iniciadores de radicales libres, tales como peróxidos (véase, por ejemplo, la patente de EE.UU. n° 4.599.392 (McKinney, *et al.*)). El procedimiento crea un polímero con ramificaciones significativas, que incluyen ramificaciones de cadena larga.

- 5 Los polímeros basados en etileno de cadena larga altamente ramificados son típicamente homopolímeros de etileno; sin embargo, el polímero puede comprender unidades derivadas de uno o más copolímeros de α -olefina, siempre que haya al menos 50 por ciento en moles de monómero de etileno polimerizado en el polímero.

Los comonómeros que se pueden usar para formar el polímero basado en etileno altamente ramificado incluyen, pero no se limitan a, comonómeros de α -olefina, que tienen típicamente no más de 20 átomos de carbono. Por ejemplo, los comonómeros de α -olefina, pueden tener de 3 a 10 átomos de carbono; o como alternativa, los comonómeros de α -olefina pueden tener, por ejemplo, de 3 a 8 átomos de carbono. Ejemplos de comonómeros de α -olefina incluyen, pero no se limitan a, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, y 4-metil-1-penteno. Como alternativa, ejemplos de comonómeros incluyen, pero no se limitan a ácidos carboxílicos de C_3 - C_8 α - β -insaturados, en particular ácido maléico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido acrílico, ácido metacrílico y derivados de ácido crotonico de ácidos carboxílicos de C_3 - C_8 α - β -insaturados, por ejemplo, ésteres de ácidos carboxílicos de C_3 - C_{15} insaturados, en particular éster de alcoholes de C_1 - C_6 , o anhídridos, en particular metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de terc-butilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de terc-butilo, anhídrido metacrílico, anhídrido maléico y anhídrido itacónico. Como otra alternativa, ejemplos de comonómeros incluyen, pero no se limitan a, carboxilatos de vinilo, por ejemplo acetato de vinilo. Como otra alternativa, ejemplos de comonómeros incluyen, pero no se limitan a, acrilato de n-butilo, ácido acrílico y ácido metacrílico.

Procedimiento

El polímero cristalino basado en etileno se puede producir antes o de forma separada al procedimiento de reacción con el polímero basado en etileno altamente ramificado. En otros procedimientos descritos, el polímero cristalino basado en etileno se puede formar *in situ* y en presencia de polímero basado en etileno altamente ramificado dentro de un reactor bien agitado, tal como un reactor tubular o un reactor autoclave. El polímero basado en etileno de cadena larga altamente ramificado se forma en presencia de etileno.

En un procedimiento, el polímero cristalino basado en etileno se prepara externamente al procedimiento de reacción usado para formar el polímero etilénico, combinado en un reactor común en presencia de etileno bajo condiciones de polimerización por radicales libres, y sometido a condiciones de procedimiento y reactantes para efectuar la formación del polímero etilénico.

En otro procedimiento, tanto el polímero basado en etileno de cadena larga altamente ramificado como el polímero cristalino basado en etileno, se preparan en diferentes partes posteriores del mismo procedimiento y se combinan luego en una parte común aguas abajo del procedimiento en presencia de etileno, bajo condiciones de polimerización por radicales libres. El polímero cristalino basado en etileno y el sustituyente de polímero basado en etileno de cadena larga altamente ramificado, se forman en zonas o áreas de reacción posteriores separadas, tales como autoclaves separados o una parte aguas arriba de un reactor tubular. Los productos procedentes de estas zonas o áreas de reacción posteriores, luego se transportan a, y combinan en, una zona o área de reacción aguas abajo en presencia de un etileno bajo condiciones de polimerización por radicales libres, para facilitar la formación de un polímero etilénico según las realizaciones de la presente invención. En algunos procedimientos, se añade etileno de nueva aportación adicional al procedimiento aguas abajo de las zonas o áreas de reacción posteriores para facilitar, tanto la formación como el injerto, de polímeros basados en etileno de cadena larga altamente ramificados en el polímero cristalino basado en etileno y la reacción del monómero de etileno directamente con el polímero cristalino basado en etileno, para formar el polímero etilénico descrito. En algunos otros procedimientos, al menos una de las corrientes de producto procedentes de las zonas o áreas de reacción delanteras, es tratada antes de alcanzar el área o zona de reacción aguas abajo para neutralizar cualquier residuo o subproductos que pueda impedir las reacciones aguas abajo.

En una realización del procedimiento *in situ*, el polímero cristalino basado en etileno se crea en una primera zona o área delantera de reacción, tal como en un primer autoclave o en una primera parte aguas arriba de un reactor tubular. A continuación, la corriente de producto resultante se transporta a una zona o área de reacción aguas abajo, en donde hay presencia de etileno en condiciones de polimerización por radicales libres. Estas condiciones soportan, tanto la formación como el injerto, de polímero basado en etileno de cadena larga altamente ramificado, en el polímero cristalino basado en etileno, formando por tanto un polímero etilénico. En algunos otros procedimientos, los compuestos que generan radicales libres se añaden a la zona o área de reacción aguas abajo para facilitar la reacción de injerto. En algunos otros procedimientos, se añade etileno de nueva aportación adicional al procedimiento aguas abajo de las zonas o áreas de reacción delanteras para facilitar, tanto la formación como el injerto, de polímero basado en etileno de cadena larga altamente ramificado y la reacción del monómero de etileno con el polímero cristalino basado en etileno para formar el polímero etilénico descrito. En algunos procedimientos, la corriente de producto procedente de la zona o área de reacción delantera es tratada antes de alcanzar la zona o área de reacción aguas abajo, para neutralizar cualquier residuo o subproductos de la anterior reacción que pueda inhibir la formación de polímero basado en etileno altamente ramificado, el injerto de polímero basado en etileno de

cadena larga altamente ramificado sobre el polímero cristalino basado en etileno, o la reacción de monómero de etileno con el polímero cristalino basado en etileno para formar el polímero etilénico descrito.

5 En otra realización del procedimiento *in situ*, el polímero cristalino basado en etileno se crea en la misma zona o área de reacción que el polímero basado en etileno de cadena larga altamente ramificado bajo condiciones que soportan la producción, tanto del polímero cristalino basado en etileno como del polímero basado en etileno de
10 cadena larga altamente ramificado, y el injerto de los dos tipos de polímeros. En algunos procedimientos, se pueden añadir compuestos generadores de radicales libres y catalizadores de polietileno cristalinos, a la misma zona de reacción con etileno de nueva aportación para producir el polímero de etileno descrito. En algunos otros procedimientos, se puede añadir una sustancia adicional a la zona del reactor para evitar que cualquier residuo o subproducto afecte, tanto las especies formadoras de radicales libres como el catalizador de polietileno cristalino.

15 Para producir el polímero cristalino basado en etileno, se puede usar un procedimiento de polimerización en fase gaseosa. La reacción de polimerización en fase gaseosa tiene lugar habitualmente a bajas presiones con etileno gaseoso, hidrógeno, un sistema catalítico, por ejemplo, un catalizador que contiene titanio, y opcionalmente, uno o más comonómeros, alimentados de manera continua a un reactor de lecho fluidizado. Dicho sistema funciona normalmente a una presión de 2,1 a 2,45 MPa (de 300 a 350 psi) y a una temperatura de 100°C.

20 Para producir el polímero cristalino basado en etileno, se puede usar un procedimiento de polimerización en fase de disolución. Dicho procedimiento se realiza normalmente en un reactor bien agitado, tal como en un reactor de bucle o un reactor de esfera, a una temperatura de 150 a 575°C, preferiblemente de 175 a 205°C, y a unas presiones de 0,21 a 7 MPa (de 30 a 1.000 psi), preferiblemente de 0,21 a 5,25 MPa (de 30 a 750 psi). El tiempo de residencia de dicho procedimiento es de 2 a 20 minutos, preferiblemente de 10 a 20 minutos. Se alimentan al reactor de manera continua etileno, disolvente, catalizador, y opcionalmente uno o más comonómeros. Ejemplos de catalizadores en estas realizaciones incluyen, pero no se limitan a, catalizadores Ziegler-Natta, de geometría restringida y metallocenos. Ejemplos de disolventes incluyen isoparafinas. Por ejemplo, dichos disolventes están disponibles comercialmente con el nombre comercial Isopar E, (ExxonMobil Chemical Co., Houston, Texas). La mezcla
25 resultante del polímero basado en etileno y disolvente se retira posteriormente del reactor y se aísla el polímero. El disolvente se recupera normalmente a través de una unidad de recuperación de disolvente, es decir, intercambiadores de calor y tambor de separación de vapor y líquido, y se recicla de vuelta al sistema de polimerización.

30 Se puede usar cualquier sistema adecuado para alimentar polímero cristalino basado en etileno al reactor, en donde se puede hacer reaccionar con un polímero basado en etileno de cadena larga altamente ramificado. Por ejemplo, en los casos donde el polímero cristalino basado en etileno se produce usando un procedimiento en fase gaseosa, el polímero cristalino basado en etileno se puede disolver en etileno a una presión superior a la presión del reactor del polímero basado en etileno de cadena larga altamente ramificado, a una temperatura al menos lo suficientemente alta como para disolver el polímero cristalino basado en etileno y a una concentración que no produce una viscosidad excesiva, antes de alimentarlo al reactor del polímero basado en etileno de cadena larga altamente
35 ramificado.

40 Para producir el polímero cristalino basado en etileno, se puede usar un procedimiento de polimerización iniciado con radicales libres a alta presión. Se conocen dos tipos diferentes de procedimientos de polimerización iniciados con radicales libres a alta presión. En el primer tipo, se usa un recipiente autoclave agitado que tiene una o más zonas de reacción. En el segundo tipo, se usa un tubo encamisado como un reactor, que tiene una o más zonas de reacción. Las longitudes de reactor adecuadas, pero no limitativas, pueden ser de 100 a 3.000 metros, preferiblemente de 1.000 a 2.000 metros. El inicio de una zona de reacción para cada tipo de reactor se define por la inyección lateral de cualquier iniciador de la reacción, etileno, telómero, comonómero(s), así como cualquier combinación de los mismos. El procedimiento a alta presión se puede llevar a cabo en reactores autoclave o tubular, o en una combinación de reactores autoclave y tubular, cada uno de los cuales comprende una o más zonas de
45 reacción.

50 Para producir el polímero basado en etileno de cadena larga altamente ramificado, se usa habitualmente un procedimiento de polimerización iniciado con radicales libres a alta presión. Se conocen dos tipos diferentes de procedimientos de polimerización iniciados con radicales libres a alta presión. En el primer tipo, se usa un recipiente autoclave agitado que tiene una o más zonas de reacción. En el segundo tipo, se usa un tubo encamisado como un reactor, que tiene una o más zonas de reacción. Las longitudes de reactor adecuadas pueden ser de 100 a 3.000 metros, preferiblemente de 1.000 a 2.000 metros. El inicio de una zona de reacción para cualquier tipo de reactor se define por la inyección lateral de cualquier iniciador de la reacción, etileno, telómero, comonómero(s), así como cualquier combinación de los mismos. El procedimiento a alta presión se puede llevar a cabo en reactores autoclave o tubular, o en una combinación de reactores autoclave y tubular, cada uno de los cuales comprende una o más
55 zonas de reacción.

60 Algunos procedimientos se pueden usar bien sea para la homopolimerización de etileno en presencia de un polímero basado en etileno o para la copolimerización de etileno con uno más de otros comonómeros en presencia de un polímero basado en etileno, siempre que estos monómeros sean copolimerizables con etileno bajo condiciones de radicales libres en condiciones de alta presión para formar polímeros basados en etileno de cadena larga altamente ramificados.

Los agentes de transferencia de cadena o telógenos (CTA, del inglés chain transfer agents) se usan normalmente para controlar el índice de fluidez en masa fundida en un procedimiento de polimerización por radicales libres. Para la polimerización por radicales libres a alta presión, estos agentes CTA pueden ser de muchos tipos diferentes, tales como hidrocarburos saturados, hidrocarburos insaturados, aldehídos cetonas o alcoholes. Los típicos agentes CTA que se pueden usar incluyen propileno, isobutano, n-butano, 1-buteno, metil-etil-cetona, propionaldehído, Isopar E, (ExxonMobil Chemical Co.), e isopropanol. La cantidad de agentes CTA para usar en el procedimiento es 0,03 a 10 por ciento en peso de la mezcla total de reacción.

Los iniciadores de radicales libres que se usan generalmente para producir polímeros basados en etileno son oxígeno, el cual se usa en reactores tubulares en cantidades convenciones de entre 0,0001 y 0,005% en peso, equiparado al peso del monómero polimerizable, y peróxidos. Los iniciadores preferidos son peroxipivalato de t-butilo, peróxido de di-t-butilo, peroxiacetato de t-butilo y t-butil-peroxi-2-hexanoato, o mezclas de los mismos. Estos iniciadores de peróxido orgánico se usan en cantidades convenciones de entre 0,005 y 0,2% en peso, equiparado al peso del monómero polimerizable.

El iniciador de peróxido puede ser, por ejemplo, un peróxido orgánico. Ejemplos de peróxidos orgánicos incluyen peróxidos cíclicos, peróxidos de diacilo, peróxidos de dialquilo, hidroperóxidos, peroxicarbonatos, peroxidicarbonatos, peroxiésteres, y peroxicetales.

Ejemplos de peróxidos cíclicos incluyen 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxano. Dichos peróxidos cíclicos, por ejemplo, están comercialmente disponibles con el nombre comercial Trigonox 301 (Akzo Nobel; Arnhem, The Netherlands). Ejemplos de peróxidos de diacilo incluyen peróxido de di(3,5,5-trimetilhexanoilo). Dichos peróxidos de diacilo, por ejemplo, están comercialmente disponibles con el nombre comercial Trigonox 36 (Akzo Nobel). Ejemplos de peróxidos de dialquilo incluyen 2,5-dimetil-2,5-di-(terc-butilperoxi)hexano; 2,5-dimetil-2,5-di-(ter-butilperoxi)hexano-3; peróxido de di-terc-amilo; peróxido de di-terc-butilo; y peróxido de terc-butil-cumilo. Dichos peróxidos de dialquilo, por ejemplo, están comercialmente disponibles con el nombre comercial Trigonox 101, Trigonox 145, Trigonox 201, Trigonox B, y Trigonox T (Akzo Nobel). Ejemplos de hidroperóxidos incluyen hidroperóxido de terc-amilo; e hidroperóxido de 1, 1, 3,3-tetrametilbutilo. Dichos hidroperóxidos, por ejemplo, están comercialmente disponibles con el nombre comercial Trigonox TAHP, y Trigonox TMBH (Akzo Nobel). Ejemplos de peroxicarbonatos incluyen carbonato de terc-butilperoxi-2-etilhexilo; carbonato de terc-amilperoxi-2-etilhexilo; y carbonato de terc-butilperoxi-isopropilo. Dichos peroxicarbonatos, por ejemplo, están comercialmente disponibles con el nombre comercial Trigonox 117, Trigonox 131, y Trigonox BPIC (Akzo Nobel). Ejemplos de peroxidicarbonatos incluyen peroxidicarbonatos de di(2-etilhexilo), y peroxidicarbonatos de di-sec-butilo. Dichos peroxidicarbonatos, por ejemplo, están comercialmente disponibles con el nombre comercial Trigonox EHP, y Trigonox SBP (Akzo Nobel). Ejemplos de peroxiésteres incluyen peroxi-2-etilhexanoato de terc-amilo; peroxineodecanoato de terc-amilo; peroxipivalato de terc-amilo; peroxibenzoato de terc-amilo; peroxiacetato de terc-amilo; 2,5-dimetil-2,5-di(2-etilhexanoilperoxi)hexano; peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo; peroxineodecanoato de terc-butilo; peroxineoheptanoato de terc-butilo; peroxipivalato de terc-butilo; peroxidietilacetato de terc-butilo; peroxiisobutirato de terc-butilo; peroxi-2-etilhexanoato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo; peroxineodecanoato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo; peroxipivalato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo; peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de terc-butilo; peroxineodecanoato de cumilo; peroxibenzoato de terc-butilo; y peroxiacetato de terc-butilo. Dichos disolventes de peroxiésteres, por ejemplo, están comercialmente disponibles con el nombre comercial Trigonox 121, Trigonox 123, Trigonox 125, Trigonox 127, Trigonox 133, Trigonox 141, Trigonox 21, Trigonox 23, Trigonox 257, Trigonox 25, Trigonox 27, Trigonox 41, Trigonox 421, Trigonox 423, Trigonox 425, Trigonox 42, Trigonox 99, Trigonox C, y Trigonox F (Akzo Nobel). Ejemplos de peroxicetales incluyen 1,1-di(terc-amilperoxi)-ciclohexano; 1,1-di(terc-butilperoxi)-ciclohexano; 1,1-di(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano; y 2,2-di(terc-butilperoxi)-butano. Dichos peroxicetales, por ejemplo, están comercialmente disponibles con el nombre comercial Trigonox 122, Trigonox 22, Trigonox 29, y Trigonox D (Akzo Nobel). El sistema iniciador de radicales libres puede, por ejemplo, incluir una mezcla o combinación de cualquiera de los iniciadores de peróxido mencionados previamente. El iniciador de peróxido puede comprender menos de 60 por ciento en peso del sistema iniciador del tipo de radicales libres.

El sistema iniciador del tipo de radicales libres incluye además al menos un disolvente hidrocarbonado. El disolvente hidrocarbonado puede ser, por ejemplo, un disolvente hidrocarbonato de C₅ a C₃₀. Ejemplos de disolventes hidrocarbonatos incluyen disolventes minerales, disolventes parafínicos normales, disolventes isoparafínicos, disolventes cíclicos. Los disolventes hidrocarbonados se pueden seleccionar, por ejemplo, del grupo que consiste en n-octano, iso-octano (2,2,4-trimetilpentano), n-dodecano, iso-dodecano, (2,2,4,6,6-pentametilheptano), y otros disolventes parafínicos. Ejemplos de disolventes hidrocarbonados tales como los disolventes isoparafínicos, por ejemplo, están comercialmente disponibles con el nombre comercial Isopar C, Isopar E, e Isopar H, (ExxonMobil Chemical Co.). El disolvente hidrocarbonado puede comprender menos de 99 por ciento en peso del sistema iniciador del tipo de radicales libres.

En algunos procedimientos, el sistema iniciador del tipo de radicales libres puede incluir además un co-disolvente polar. El co-disolvente polar puede ser un co-disolvente de alcohol, por ejemplo, un alcohol de C₁ a C₃₀. Adicionalmente, la funcionalidad alcohol del co-disolvente de alcohol puede ser, por ejemplo, monofuncional o multifuncional. Ejemplos de alcoholes como co-disolvente polar incluyen, pero no se limitan a, isopropanol (2-propanol), alcohol alílico 1(-pentanol), metanol, etanol, propanol, butanol, 1,4-butanodiol, combinaciones de los mismos, mezclas de los mismos. El co-disolvente polar puede comprender menos de 40 por ciento en peso del sistema iniciador del tipo de radicales libres.

El co-disolvente polar puede ser un aldehído, por ejemplo, propionaldehído. Sin embargo, el potencial de reactividad de los aldehídos como agentes de transferencia de cadena, debería de tomarse en cuenta cuando se usan dichos aldehídos como co-disolventes polares.

5 El co-disolvente polar puede ser una cetona, tal como acetona o tetrahidrofurano. Sin embargo, el potencial de reactividad de las cetonas como agentes de transferencia de cadena, debería de tomarse en cuenta cuando se usan dichas cetonas como co-disolventes polares.

10 En algunos procedimientos, el sistema iniciador del tipo de radicales libres puede comprender además, un agente de transferencia de cadena como un disolvente o como una mezcla para inyección simultánea. Como se analizó previamente, los agentes de transferencia de cadena incluyen, pero no se limitan a, propano, isobutano, acetona, propileno, isopropanol, 1-buteno, propionaldehído, y metil-etil-cetona. En otros procedimientos descritos, el agente de transferencia de cadena se puede cargar en el reactor a través de un puerto de entrada separado del sistema iniciador. En otro procedimiento, el agente de transferencia de cadena se puede mezclar con etileno, presurizar, y luego inyectar en el reactor en su propio sistema de inyección.

15 En algunos procedimientos, un iniciador de peróxido se puede disolver o diluir inicialmente en un disolvente hidrocarbonado, y a continuación se puede añadir un co-disolvente polar a la mezcla de iniciador de peróxido y disolvente hidrocarbonado, antes de medir el sistema iniciador del tipo de radicales libres en el reactor de polimerización. En otro procedimiento, un iniciador de peróxido se puede disolver en el disolvente hidrocarbonado en presencia de un co-disolvente polar.

20 El iniciador del tipo de radicales libres usado en el procedimiento, puede iniciar el sitio de injerto en el polímero cristalino basado en etileno. Ejemplos de iniciadores del tipo de radicales libres, incluyen los iniciadores del tipo de radicales libres analizados previamente, tales como peróxidos y azocompuestos. En algunos otros procedimientos de realizaciones de la invención, se puede usar también radiación ionizante para liberar el hidrógeno extractable y crear el sitio radicalizado en el polímero basado en etileno lineal. Los iniciadores orgánicos son los medios preferidos de extraer el hidrógeno extractable, tales como usar peróxido de dicumilo, peróxido de di-terc-butilo, perbenzoato de t-butilo, peróxido de benzoílo, hidroperóxido de cumeno, peroctoato de t-butilo, peróxido de metil-etil-cetona, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butil-peroxi)hexano, peróxido de laurilo, y peracetato de terc-butilo, peróxido de t-butil α -cumilo, peróxido de di-t-butilo, peróxido de di-t-amilo, peroxibenzoato de t-amilo, 1,1-bis(t-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, α, α' -bis(t-butilperoxi)-1,3-diisopropilbenceno, α, α' -bis(t-butilperoxi)-1,4-diisopropilbenceno, 2,5-bis-(t-butilperoxi)-2,5-dimetilciclohexano, y 2,5-bis-(t-butilperoxi)-2,5-dimetil-3-hexino. Un azocompuesto preferido es nitrito de azobisisobutulo.

35 Los catalizadores adecuados para usar en algunos procedimientos incluyen cualquier compuesto o combinación de compuestos, que se adapte para preparar polímeros de composición o tipo deseados, bien sea polímeros basados en etileno cristalinos o polímeros basados en etileno de cadena larga altamente ramificados. Tanto los catalizadores homogéneos como los heterogéneos, y combinaciones de los mismos, se pueden emplear con los catalizadores preferidos de la invención. En algunos procedimientos, se pueden usar catalizadores heterogéneos, que incluyen las bien conocidas composiciones de Ziegler-Natta, especialmente los haluros de metal de Grupo 4 soportados sobre haluros de metal de Grupo 2, o haluros y alcóxidos mezclados y los bien conocidos catalizadores basados en cromo o vanadio. En algunos procedimientos, los catalizadores para usar pueden ser catalizadores homogéneos que comprenden un compuesto organometálico o complejo metálico relativamente puro, especialmente compuestos o complejos basados en metales seleccionados de Grupos 3-10 o de la serie de lantánidos. Si se usa más de un catalizador en un sistema, se prefiere que ningún catalizador empelado afecte adversamente el rendimiento de otro catalizador bajo las condiciones de polimerización. Deseablemente, la actividad de ningún catalizador se reduce en más del 25 por ciento, más preferiblemente en más del 10 por ciento bajo las condiciones de polimerización. Ejemplos de sistemas catalíticos se pueden encontrar en las patentes de EE.UU. n°s 5.272.236 (Lai, *et al.*); 5.278.272 (Lai, *et al.*); 6.054.544 (Finlayson, *et al.*); 6.335.410 (Finlayson, *et al.*); y 6.723.810 (Finlayson, *et al.*); las solicitudes de patente internacional PCT publicadas n°s WO 2003/091262 (Boussie, *et al.*); 2007/136497 (Konze, *et al.*); 2007/136506 (Konze, *et al.*); 2007/136495 (Konze, *et al.*); y 2007/136496 (Aboeella, *et al.*). Otros catalizadores se pueden encontrar en la solicitud de patente de EE.UU. publicada n° 2007/0167578 (Arriola, *et al.*).

50 Los catalizadores preferidos para usar en el procedimiento de la invención, incluyen los descritos en las solicitudes de patente internacional WO 2007/136496, WO 2007/136495, WO 2007/136497, WO 2007/136506, WO 2007/020624 y WO 2007/075299.

55 En procedimientos que emplean un catalizador complejo de metal, dicho catalizador se puede activar para formar una composición catalítica activa por combinación con un cocatalizador, preferiblemente un cocatalizador formador de cationes, un ácido fuerte de Lewis, o una combinación de los mismos. Los cocatalizadores adecuados para usar incluyen alumoxanos poliméricos u oligoméricos, especialmente metil alumoxano, así como compuestos inertes, compatibles, no coordinantes, formadores de iones. El compuesto denominado metil alumoxano modificado (MMAO, del inglés modified methyl aluminoxano) es también adecuado para usar como cocatalizador. Una técnica para preparar dicho alumoxano modificado se describe en la patente de EE.UU. n° 5.041.584 (Crapo, *et al.*). Los alumoxanos también se pueden preparar como se describe en las patentes de EE.UU. n°s 5.542.199 (Lai, *et al.*); 4.544.762 (Kaminsky *et al.*); 5.015.749 (Schmidt, *et al.*); y 5.041.585 (Deavenport, *et al.*). Otros cocatalizadores preferidos son compuestos de boro inertes y no coordinantes, tales como perfluoroarilborano ($B(C_6F_5)_3$) y la clase de

compuestos conocidos como tetraquis(pentafluorofenil)boratos de bis-alquilo de sebo hidrogenado-metil-amonio, que son mezclas de complejos con la estructura química general $[(R_2NCH_3)^+ [B(C_6F_5)_4]^-]$, en donde R puede ser un alquilo de C₁₄, C₁₆ ó C₁₈. Otros cocatalizadores preferidos se pueden encontrar en la solicitud de patente de EE.UU. publicada nº 2007/0167578.

5 En algunos procedimientos, los coadyuvantes de procesamiento, tales como los plastificantes, se pueden incluir también en el producto de polímero etilénico. Estos coadyuvantes incluyen los ftalatos, tales como ftalo de dioctilo y ftalato de diisobutilo, aceites naturales tales como lanolina, y parafina, aceites nafténicos y aromáticos obtenidos a partir de la refinación de petróleo, y resinas líquidas de alimentaciones de rosina o petróleo. Ejemplos de clases de aceites útiles como coadyuvantes de procesamiento incluyen aceite mineral blanco, tal como aceite Kaydol
10 (Chemtura Corp.; Middlebury, Conn.) y aceite nafténico Shellflex 371 (Shell Lubricants; Houston, Tex.). Otro aceite adecuado es aceite Tufflo (Lyondell Lubricants; Houston, Tex.).

En algunos procedimientos, los polímeros etilénicos se tratan con uno o más estabilizantes, por ejemplo, antioxidantes, tales como Irganox 1010 e Irgafos 168 (Ciba Specialty Chemicals; Glattbrugg, Switzerland). En general, los polímeros se tratan con uno o más estabilizantes antes de una extrusión u otros procedimientos en
15 masa fundida. En otros procedimientos de realizaciones de la presente invención, otros aditivos poliméricos incluyen absorbedores de luz ultravioleta, agentes antiestáticos, pigmentos, tintes, agentes nucleantes, cargas, agentes desmoldantes, retardantes de llamas, plastificantes, coadyuvantes de procesamiento, lubricantes, estabilizantes, inhibidores de humo, agentes de control de viscosidad, agentes anti-bloqueo. La composición polimérica etilénica puede comprender, por ejemplo, menos del 10 por ciento por el peso combinado de uno o más aditivos, en base al
20 peso del polímero etilénico de las realizaciones de la presente invención.

El polímero etilénico producido se puede combinar posteriormente. En algunas composiciones poliméricas etilénicas, se pueden combinar además uno o más antioxidantes en el polímero y luego se peletiza el compuesto polimérico. El polímero etilénico compuesto, puede contener cualquier cantidad de uno o más antioxidantes. Por ejemplo, el polímero etilénico compuesto puede comprender de 200 a 600 partes de uno o más antioxidantes fenólicos, por un
25 millón de partes de polímero. Asimismo, el polímero etilénico compuesto puede comprender de 800 a 1.200 partes de antioxidante basado en fosfito, por un millón de partes de polímero. El polímero etilénico compuesto descrito, además puede comprender de 300 a 1.250 partes de estearato de calcio por un millón de partes de polímero.

Usos

El polímero etilénico se puede emplear en una variedad de procedimientos convencionales de fabricación de
30 materiales termoplásticos para producir artículos útiles, que incluyen objetos que comprenden al menos una capa de una película, tal como una película monocapa, o al menos una capa en una película multicapa preparada mediante procedimientos de moldeo por colada, soplado, calandrado, o revestimiento por extrusión; artículos moldeados, tales como artículos moldeados por soplado, moldeados por inyección, o rotomoldeados; extrusiones; fibras; y materiales tejidos y no tejidos. Las composiciones termoplásticas que comprenden el polímero etilénico incluyen mezclas con
35 otros materiales naturales o sintéticos, polímeros, aditivos, agentes reforzantes, aditivos resistentes a la ignición, antioxidantes, estabilizantes, colorantes, extendedores, reticulantes, agentes de soplado, y plastificantes.

El polímero etilénico se puede usar para producir fibras para otras aplicaciones. Las fibras que se pueden preparar a partir del polímero etilénico o mezclas del mismo incluyen fibras cortadas, cable, multicomponente, núcleo/envoltura, trenzadas, y monofilamento. Los procedimientos adecuados para formar fibras incluyen técnicas de hilado directo y soplado en masa fundida, como se describe en las patentes de EE.UU. nºs 4.340.563 (Appel, *et al.*), 4.663.220 (Wisneski, *et al.*), 4.668.566 (Nohr, *et al.*), y 4.322.027 (Reba), fibras hiladas con gel como se describe en la patente de EE.UU. nº 4.413.110 (Kavesh, *et al.*), materiales tejidos y no tejidos, como se describe en la patente de EE.UU. nº 3.485.706 (May), o estructuras formadas a partir de dichas fibras, que incluyen mezclas con otras fibras, tales como poliéster, nailon o algodón, artículos termoconformados, formas extrudidas, que incluyen extrusiones y co-
45 extrusiones de perfiles, artículos calandrados, y fibras e hilos estirados, retorcidos o rizados.

Se pueden añadir aditivos y adyuvantes al polímero etilénico posterior a la formación. Los aditivos adecuados incluyen cargas, tales como partículas orgánicas e inorgánicas, que incluyen arcillas, talco, dióxido de titanio, zeolitas, metales en polvo, fibras orgánicas e inorgánicas, que incluyen fibras de carbono, fibras de nitruro de silicio, alambre o malla de acero, y cordón de nailon o poliéster, nanopartículas, arcillas, y demás; agentes mejoradores de
50 la adherencia, aceites diluyentes, que incluyen aceites parafínicos o naftalénicos; y otros polímeros naturales y sintéticos, que incluyen otros polímeros que se preparan o se pueden preparar de acuerdo con los métodos de las realizaciones de la invención.

Se pueden realizar combinaciones y mezclas de polímero etilénico con otras poliolefinas. Los polímeros adecuados para combinar con el polímero etilénico de las realizaciones de la presente invención incluyen polímeros
55 termoplásticos y no termoplásticos, incluyendo polímeros naturales y sintéticos. Ejemplos de polímeros para mezclar incluyen polipropileno, (ambos polipropilenos modificantes de impacto, polipropileno isotáctico, polipropileno atáctico, y copolímeros aleatorios de etileno y propileno), diversos tipos de polietileno que incluyen LDPE por radicales libres a alta presión, LLDPE Ziegler- Natta, PE metaloceno, que incluyen PE de reactor múltiple (mezclas "en reactor" de PE Ziegler- Natta y PE metaloceno, tales como los productos descritos en las patentes de EE.UU. nºs 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.*)), acetato de vinilo (EVA, del inglés ethylen-vinyl acetate), copolímeros de etileno y alcohol vinílico, poliestireno, poliestireno modificado de impacto, ABS, copolímeros de bloques estireno y butadieno, y derivados hidrogenados de los mismos (SBS y SEBS), y poliuretanos termoplásticos. Los polímeros homogéneos, tales como plastómeros y elastómeros de olefinas, copolímeros basados en etileno y propileno (por ejemplo, polímeros disponibles con el nombre comercial Versify™ Plastomers & Elastomers (The Dow Chemical Company), Surpass™ (Nova Chemicals), y Vistamaxx™ (ExxonMobil Chemical Co.)) pueden ser útiles también como componentes en composiciones que comprenden el polímero etilénico.

Definiciones

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

Los términos "mezcla" o "mezcla polimérica," como se usan en la presente invención, quieren decir una mezcla física íntima (es decir, sin reacción) entre dos o más polímeros. Una mezcla puede ser o no miscible (no fases separadas a nivel molecular). Una mezcla puede ser o no fase separada. Una mezcla puede contener o no una o más configuraciones de dominio, como se determina mediante espectroscopia de transmisión electrónica, dispersión de la luz, dispersión de rayos X, y otros métodos conocidos en la técnica. La mezcla se puede efectuar mezclando físicamente los dos o más polímeros a un nivel macro (por ejemplo, mezclando en masa fundida resinas o en compuestos) o a un nivel micro (por ejemplo, formándose simultáneamente dentro del mismo reactor).

El término "lineal" se refiere a polímeros en los que la cadena polimérica principal del polímero carece de ramificaciones de cadena larga medibles o demostrables, por ejemplo, el polímero se puede sustituir con una media de menos de 0,01 ramificación larga por 1.000 átomos de carbono.

El término "polímero" se refiere a un compuesto polimérico preparado polimerizando monómeros, ya sean del mismo o diferente tipo de monómero. El término genérico "polímero" abarca el término "homopolímero", empleado usualmente para referirse a polímeros preparados a partir de un solo tipo de monómero, y el término "interpolímero" como se define. El término "polímero de etileno/ α -olefina" es indicativo de interpolímeros como los descritos.

El término "interpolímero" se refiere a polímeros preparados por la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. El término genérico "interpolímero" incluye copolímeros, empleado usualmente para referirse a polímeros preparados a partir de dos monómeros diferentes, y polímeros preparados a partir de más de dos tipos diferentes de monómeros.

La expresión "polímero basado en etileno" se refiere a un polímero que contiene más del 50% en moles de monómero de etileno polimerizado (basado en la cantidad total de monómeros polimerizables), y, opcionalmente, puede contener al menos un comonómero.

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

La expresión "polímero etilénico" se refiere a un polímero que resulta de la unión intermolecular de un polímero cristalino basado en etileno y al menos un polímero basado en etileno de cadena larga altamente ramificado.

Métodos de ensayo

Densidad

Las muestras para medir de la densidad se preparan según la norma ASTM D 1928. Las medidas se hacen en una hora de prensado de la muestra usando la norma ASTM D792, procedimiento B.

Para algunos polímeros basados en etileno de cadena larga altamente ramificados, la densidad se calcula ("densidad calculada") en gramos por centímetro cúbico, basado en relación con el calor de fusión (H_f) en Julios por gramo de la muestra. El calor de fusión de la muestra polimérica se determina usando el método de cristalinidad por DSC descrito *infra*.

Índice de Fluidez en masa fundida

El índice de fluidez en masa fundida, o I_2 , se mide según la norma ASTM D 1238, condiciones 190°C/2,16 kg, y se expresa en gramos eluidos por 10 minutos. I_{10} se mide de acuerdo con la norma ASTM D 1238, condiciones 190°C/10 kg, y se expresa en gramos eluidos por 10 minutos.

Cristalinidad por DSC

La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) se puede usar para medir la conducta de fusión y cristalización de un polímero a lo largo de un amplio intervalo de temperaturas. Para realizar este análisis se usa, por ejemplo, el TA Instruments Q1000 DSC, provisto de un sistema de enfriamiento refrigerado (RCS, del inglés refrigerated cooling

system) y un autocargador de muestras. Durante el ensayo, se usa una purga de nitrógeno gaseoso con un caudal de 50 ml/min. Cada muestra se presiona en masa fundida para formar una película delgada a aproximadamente 175 °C; la muestra de masa fundida se enfría después con aire hasta temperatura ambiente (~25 °C). Una muestra de 3-10 mg, de 6 mm de diámetro, se extrae del polímero enfriado, se pesa, se coloca en una cubeta de aluminio ligero (50 mg, aprox.) y se cierra herméticamente. Después se realiza el análisis para determinar sus propiedades térmicas.

[0062] La conducta térmica de la muestra se determina subiendo y bajando una rampa de temperatura de la muestra para crear un flujo de calor frente al perfil de temperaturas. Primero se calienta la muestra rápidamente a 180°C y se mantiene isotérmica durante 3 minutos con el fin de separar su historia térmica. Después se enfría la muestra a -40°C a una velocidad de enfriamiento de 10°C/minuto y se mantiene isotérmica a -40°C durante 3 minutos. La muestra se calienta luego a 150 °C (esta es la rampa de "segundo calor") a una velocidad de calentamiento de 10°C/minuto. Se registran las curvas de enfriamiento y del segundo calentamiento. La curva de enfriamiento se analiza fijando los puntos extremos de la línea de base, desde el comienzo de la cristalización hasta -20 °C. La curva de calentamiento se analiza fijando los puntos extremos de la línea de base, desde -20°C hasta el final de la masa fundida. Los valores determinados son temperatura del pico de fusión (T_m), temperatura del pico de cristalización (T_c), calor de fusión (H_f) (en Julios por gramo), y el % de cristalinidad calculado para muestras de polietileno usando la Ecuación 2:

$$\% \text{ de Cristalinidad} = ((H_f)/(292 \text{ J/g})) \times 100 \text{ (Ec. 2)}$$

El calor de fusión (H_f) y la temperatura del pico de fusión, se indican a partir de la curva de segundo calor. La temperatura del pico de cristalización se determina a partir de la curva de enfriamiento.

Cromatografía de permeación en gel (GPC)

El sistema GPC consiste en un cromatógrafo de alta temperatura Waters (Milford, MA) 150C (otros instrumentos GPC de altas temperaturas adecuados incluyen Polymer Laboratories (Shropshire, UK) Modelo 210 y Modelo 220) equipado con un refractómetro diferencial a bordo (RI). Detectores adicionales pueden incluir un detector de infrarrojos IR4 de Polymer ChAR (Valencia, España), detector de dispersión de luz por láser de 2 ángulos de Precisión Detectors (Amherst, MA) Modelo 2040, y un viscosímetro de disolución capilar 150R 4 Viscotek (Houston, TX). Un sistema GPC con los dos últimos detectores independientes y al menos uno de los primeros detectores se denomina a veces "3D-GPC", mientras que el término "GPC" solo se refiere en general al GPC convencional. Dependiendo de la muestra, se usa o el ángulo de 15 grados o el ángulo de 90 grados del detector de difusión de luz para fines de cálculo. Se realiza la recogida de datos usando el programa informático Viscotek TriSEC, Versión 3, y un Viscotek Data Manager DM400 de 4 canales. El sistema también está equipado con un dispositivo de degaseado de disolvente en-línea de Polymer Laboratories (Shropshire, UK). Se pueden usar columnas GPC de alta temperatura adecuadas, tal como cuatro columnas de 13 micrómetros Shodex HT803 de 30 cm de largo, o cuatro columnas de Polymer Labs de 30 cm de envase de tamaño de poro mixto de 20 micrómetros (MixA LS, Polymer Labs). El compartimento del carrusel de muestras funciona a 140 °C y el compartimento de la columna funciona a 150 °C. Las muestras se preparan a una concentración de 0, 1 gramos de polímero en 50 mililitros de disolvente. El disolvente cromatográfico y el disolvente de preparación de la muestra contienen 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT, del inglés butylated hydroxytoluene). Ambos disolventes se rocían con nitrógeno. Las muestras de polietileno se agitan suavemente a 160°C durante cuatro horas. El volumen de inyección es de 200 microlitros. El caudal por el sistema GPC se fija en 1 ml/minuto.

El conjunto de la columna GPC se calibra antes de llevar a cabo los ejemplos, aplicando veintidós patrones de poliestireno de distribución de pesos moleculares estrecha. El peso molecular (MW, del inglés molecular weight) de los patrones varía de 580 a 8.400.000 gramos por mol, y los patrones se incluyen en 6 mezclas "cóctel". Cada mezcla patrón tiene al menos una década de separación entre pesos moleculares individuales. Las mezclas patrón se adquieren de Polymer Laboratories (Shropshire, UK). Los patrones de poliestireno se preparan a 0,025 g en 50 mL de disolvente para pesos moleculares iguales a, o mayores que, 1.000.000 gramos por mol y 0,05 g en 50 ml de disolvente para pesos moleculares menores que 1.000.000 gramos por mol. Los patrones de poliestireno se disolvieron a 80°C con agitación suave durante 30 minutos. Se realizan primero las mezclas patrón estrechas con el fin de disminuir el componente de peso molecular más alto para minimizar la degradación. Los pesos moleculares de pico patrón de poliestireno se convierten en M_w de polietileno, usando la K de Mark-Houwink y valores a (citados a veces como α) mencionados más adelante para poliestireno y polietileno. Véase la sección Ejemplos para una demostración de este procedimiento.

Con 3D-GPC, el peso molecular medio ponderal absoluto (" $M_{w, Abs}$ ") y la velocidad intrínseca también se obtienen independientemente a partir de patrones de polietileno estrechos adecuados, usando las mismas condiciones mencionadas previamente. Estos patrones de polietileno lineales estrechos se pueden obtener de Polymer Laboratories (Shropshire, UK; Parte N° PL2650-0101 y PL2650-0102).

El enfoque sistemático para la determinación de compensaciones del multi-detector se realiza de una manera consistente con la publicada por Balke, Mourey, *et al.* (Mourey and Balke, *Chromatography Polym.*, Capítulo 12, (1992)) (Balke, Thitiratsakul, Lew, Cheung, Mourey, *Chromatography Polym.*, Capítulo 13, (1992)), el triple detector de optimización log (M_w y viscosidad intrínseca) resulta de poliestireno amplio de Dow 1683 (American Polymer

Standards Corp.; Mentor, OH) o su equivalente con respecto a la calibración de columna patrón estrecha que resulta de la curva de calibración de patrones de poliestireno estrecha. Los resultados de peso molecular, explican la determinación de la compensación de volumen del detector, se obtienen de una manera consistente con la publicada por Zimm (Zimm, B. H., J. Chem. Phys., 16, 1099 (1948)) y Kratochvíl (Kratochvíl, P., *Classical Light Scattering from Polymer Solutions*, Elsevier, Oxford, NY (1.987)). La concentración total inyectada usada en la determinación del peso molecular se obtiene del área del detector de masa y la constante del detector de masa procedente de un homopolímero de polietileno lineal adecuado, o uno de los patrones de polietileno. Los pesos moleculares calculados se obtienen usando una constante de dispersión de luz procedente de uno o más de los patrones de polietileno mencionados y un coeficiente de concentración de índice de refracción, dn/dc , de 0,104. Generalmente, la respuesta del detector de masa y la constante de dispersión de la luz se deberían determinar a partir de un patrón lineal con un peso molecular en exceso de 50.000 daltons. La calibración del viscosímetro se puede realizar usando los métodos descritos por el fabricante o alternativamente usando los valores publicados de patrones lineales adecuados, tales como Materiales de Referencia Estándar (SRM, del inglés Standard Reference Materials) 1475a, 1482a, 1483 ó 1484a. Se supusieron concentraciones cromatográficas suficientemente bajas para eliminar abordar los efectos del 2^{do} coeficiente virial (efectos de la concentración sobre el peso molecular).

g' por 3D-GPC

El índice (g') para el polímero de muestra se determina primero calibrando los detectores de dispersión de luz, viscosidad y concentración descritos en el método supra de la cromatografía de permeación en gel con el homopolímero de polietileno SRM 1475a (o una referencia equivalente). Las compensaciones de detector de dispersión de luz y viscosímetro se determinan en relación al detector de concentración como se describe en la calibración. Las líneas base se extraen de los cromatogramas de dispersión de luz, viscosímetro y concentración, y después se fijan ventanas de integración asegurando la integración de todo el intervalo de volumen de retención de bajo peso molecular en los cromatogramas de dispersión de luz y viscosímetro que indican la presencia de polímero detectable a partir del cromatograma de índice refractario. Se usa un homopolímero de polietileno lineal para establecer una línea de referencia lineal Mark-Houwink (MH) inyectando una referencia de polietileno de amplio peso molecular, tal como el patrón SRM1475a, calculando el archivo de datos y registrando la viscosidad intrínseca (IV, del inglés intrinsic viscosity) y peso molecular (Mw), cada uno derivado de los detectores de dispersión de luz y viscosidad respectivamente y la concentración como se determinó mediante la constante de masa de detector RI para cada corte cromatográfico. Para el análisis de muestras se repite el procedimiento para cada corte cromatográfico para obtener una línea de Mark-Houwink. Cabe señalar que para algunas de las muestras puede ser necesario extrapolar los pesos moleculares menores, la viscosidad intrínseca y los resultados de los pesos moleculares, para que el peso molecular y la viscosidad intrínseca medidos se acerquen asintóticamente a una curva de calibración de GPC de homopolímero lineal. Con este fin, muchas muestras de polímeros basados en etileno de cadena larga altamente ramificados requieren que la línea de referencia lineal se modifique un poco para justificar la contribución de las ramificaciones de cadena corta, antes de proceder con el cálculo del índice de ramificaciones de cadena larga (g').

Se calcula una g' prima (g') para cada corte cromatográfico de muestra ramificada (i) y se mide el peso molecular (M_i) según la Ecuación 5:

$$g'_i = (IV_{\text{muestra},i} / IV_{\text{referencia lineal},j}) \quad (\text{Ec. 5}),$$

en la que para el cálculo se utiliza la $IV_{\text{referencia lineal},j}$ a un peso molecular equivalente, M_i , en la muestra de referencia lineal. En otras palabras, la muestra IV corte (i) y la referencia IV corte (j) tienen el mismo peso molecular ($M_i = M_j$). Por simplificar, los cortes $IV_{\text{referencia lineal},j}$ se calculan a partir de un polinomio de quinto orden del gráfico de Mark-Houwink de referencia. La relación IV , o g' , se obtiene sólo en pesos moleculares superiores a 3.500 debido a limitaciones de señal a ruido en los resultados de dispersión de luz. El número de ramificaciones a lo largo del polímero de muestra (B_n) en cada corte de resultado (i) se pueden determinar mediante la Ecuación 6, suponiendo un factor de protección de viscosidad épsilon de 0,75:

$$\left[\frac{IV_{\text{muestra},i}}{IV_{\text{referencia lineal},j}} \right]_{M_{i=j}}^{1.33} = \left[\left(1 + \frac{B_{n,i}}{7} \right)^{1/2} + \frac{4}{9} \frac{B_{n,i}}{\pi} \right]^{-1/2} \quad (\text{Ec. 6}).$$

Finalmente, la cantidad media LCBf por 1.000 átomos de carbono en el polímero a través de todas los cortes (i) se pueden determinar mediante la Ecuación 7:

$$LCBf = \frac{\sum_{M=3500}^i \left(\frac{B_{n,i}}{M_i / 14000} c_i \right)}{\sum c_i} \quad (\text{Ec. 7}).$$

Índice de ramificación gpcBR por 3D-GPC

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

El índice de ramificación gpcBR se determina primero calibrando los detectores de dispersión de luz, viscosidad y concentración como se describió previamente. Se sustraen líneas bases de los cromatogramas de dispersión de luz, viscosidad y concentración. Se fijan ventanas de integración para asegurar la integración de todo el intervalo de volumen de retención de bajo peso molecular en los cromatogramas de dispersión de luz y viscosímetro, que indican la presencia de polímero detectable a partir del cromatograma de índice refractario. A continuación, se usan los patrones de polietileno lineal para establecer las constantes de polietileno y poliestireno de Mark-Houwink como se describió previamente. Tras obtener las constantes, los dos valores se usan para construir dos calibraciones convencionales de referencia lineal ("cc") para el peso molecular del polietileno y la viscosidad intrínseca del polietileno en función del volumen de elución, como se muestra en las ecuaciones 8 y 9:

$$M_{PE} = \left(\frac{K_{PS}}{K_{PE}} \right)^{1/\alpha_{PE}+1} \cdot M_{PS}^{\alpha_{PS}+1/\alpha_{PE}+1} \quad (\text{Ec. 8}), \text{ y}$$

$$[\eta]_{PE} = K_{PS} \cdot M_{PS}^{\alpha+1} / M_{PE} \quad (\text{Ec. 9}).$$

El índice de ramificación gpcBR es un método consistente para la caracterización de ramificaciones de cadena larga. Véase el trabajo de See Yau, Wallace W., "Examples of Using 3D-GPC - TREF for Polyolefin Characterization", Macromol. Symp., 2007, 257, pp. 29-45. El índice evita los cálculos 3D-GPC corte por corte usado tradicionalmente en la determinación de los valores g' y cálculos de frecuencia de ramificaciones, a favor de áreas enteras de detector de polímero y producto escalar de área. A partir de los resultados de 3D-GPC, se puede obtener el M_w aparente de la muestra, mediante el detector de dispersión de luz (LS) usando el método de área de pico. El método evita la relación corte por corte de la señal del detector de dispersión de luz, por encima de la señal del detector de concentración, como se requiere en la determinación de los valores g' .

$$M_w = \sum_i w_i M_i = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) M_i = \frac{\sum_i C_i M_i}{\sum_i C_i} = \frac{\sum_i LS_i}{\sum_i C_i} = \frac{\text{Area LS}}{\text{Area Conc.}} \quad (\text{Ec. 10}).$$

El cálculo del área en la ecuación 10 ofrece más precisión porque como es un área global de muestra, es mucho menos sensible a variaciones causadas por el ruido del detector y configuraciones de GPC sobre la línea base y límites de integración. Lo que es mas importante, el área del pico no se ve afectada por las compensaciones de volumen del detector. De manera similar, la viscosidad intrínseca de la muestra de alta precisión (IV) se obtiene mediante el método de área mostrado en la Ecuación 11:

$$IV = [\eta] = \sum_i w_i IV_i = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) IV_i = \frac{\sum_i C_i IV_i}{\sum_i C_i} = \frac{\sum_i DP_i}{\sum_i C_i} = \frac{\text{Area DP}}{\text{Area Conc.}} \quad (\text{Ec. 11}),$$

en la que DP_i , significa la señal de presión diferencial monitorizada desde un viscosímetro en línea.

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

- 5 Inicialmente, el peso molecular y la viscosidad intrínseca de una muestra patrón de polietileno lineal, tal como SRM1475a o un equivalente, se determinan usando las calibraciones convencionales, tanto para el peso molecular como para la viscosidad intrínseca en función del volumen de elución, para la ecuaciones 12 y 13:

$$M_{w,cc} = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) M_i = \sum_i w_i M_i \quad (\text{Ec. 12}), \text{ y}$$

$$[\eta]_{cc} = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) IV_i = \sum_i w_i IV_i \quad (\text{Ec. 13}).$$

- 10 La ecuación 14 se usa para determinar el índice de ramificación gpcBR

$$gpcBR = \left[\left(\frac{[\eta]_{cc}}{[\eta]} \right) \cdot \left(\frac{M_w}{M_{w,cc}} \right)^{\alpha_{PE}} - 1 \right] \quad (\text{Ec. 14}),$$

- en la que $[\eta]$ es la viscosidad intrínseca medida, $[\eta]_{cc}$ es la viscosidad intrínseca de una calibración convencional, M_w es el peso molecular medio ponderal medido y $M_{w,cc}$ es el peso molecular medio ponderal de la calibración convencional. El M_w por dispersión de luz (LS) usando la Ecuación (10) se cita frecuentemente como el M_w absoluto, mientras que el $M_{w,cc}$ de la Ecuación (12) que usa la curva de calibración de peso molecular por GPC convencional se cita frecuentemente como el M_w de la cadena polimérica. Todos los valores estadísticos con el subscrito "cc" se determinaron usando sus volúmenes de elución respectivos, la curva de calibración convencional correspondiente como se describió previamente, y la concentración (C_i) derivada de la respuesta del detector de masa. Los valores no-subscritos son valores no medidos basados en el detector de masa, LALLS, y áreas del viscosímetro. El valor de K_{PE} se ajusta repetidamente hasta que la muestra de referencia lineal tenga un valor medido de gpcBR de cero. Por ejemplo, los valores finales para α y Log K para la determinación de gpcBR en este caso particular son 0,725 y -3,355, respectivamente, para polietileno, y 0,722 y -3,993 para poliestireno, respectivamente.

- Una vez que se hayan determinado los valores K y α , se repite el procedimiento usando las muestras ramificadas. Las muestras ramificadas se analizan usando las constantes de Mark-Houwink finales como los mejores valores de calibración "cc" y aplicando las ecuaciones 10-14.

- La interpretación del gpcBR es sencilla. Para polímeros lineales, el gpcBR calculado para la Ecuación 11 estará cerca de cero, puesto que los valores medidos mediante LS y viscosimetría estarán cerca del patrón de calibración convencional. Para polímeros ramificados, el gpcBR será mayor que cero, especialmente con altos niveles de LCB, debido a que el M_w medido del polímero será mayor que el $M_{w,cc}$ calculado, y el IV_{cc} calculado será mayor que el polímero medido IV . De hecho, el valor de gpcBR representa el cambio IV fraccional debido al efecto de contracción del tamaño molecular como resultado de la ramificación del polímero. Un valor de gpcBR de 0,5 ó 2,0 significaría un efecto de contracción del tamaño molecular de IV al nivel de 50% y 200%, respectivamente, frente a la molécula de polímero lineal de peso equivalente.

- Para estos ejemplos en particular, la ventaja de usar gpcBR en comparación con los cálculos del índice g' y de frecuencia de ramificaciones es debido a la mayor precisión del gpcBR. Todos los parámetros usados en la determinación del índice de gpcBR se obtienen con buena precisión, y no son afectados adversamente por la baja respuesta del detector 3D-GPC a alto peso molecular del detector de concentración. Los errores en la alineación del volumen del detector, tampoco afecta la precisión de la determinación del índice de gpcBR. En otros casos particulares, se pueden preferir otros métodos para determinar los momentos M_w , que la técnica mencionada previamente.

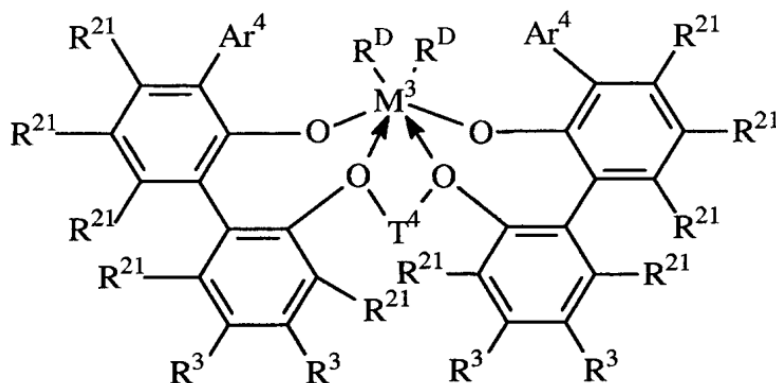
A menos que se indique otra cosa, implícito a partir del contexto o habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes están basados en peso.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento, que comprende:

A) polimerizar etileno en presencia de un catalizador para formar un polímero cristalino basado en etileno que tiene una cristalinidad de al menos 50% como se determinó por DSC en un primer reactor o en una primera parte de un reactor de múltiples partes; y

B) hacer reaccionar el polímero cristalino basado en etileno (A) con etileno adicional en presencia de un iniciador de radicales libres, para formar un polímero etilénico en al menos un reactor o en una parte posterior de un reactor de múltiples partes, en donde el catalizador de (A) es un complejo metálico de un ariloxiéter polivalente que corresponde a la fórmula:



en la que M^3 es Hf o Zr, preferiblemente Zr; o M^3 es Ti

Ar^4 es independientemente en cada caso un grupo arilo C_{9-20} sustituido, en el que los sustituyentes, independientemente en cada caso, se seleccionan del grupo que consiste en alquilo; cicloalquilo y grupos arilo; y derivados de los mismos sustituidos con halo, trihidrocarbilsililo y halohidrocarbilo, con la condición de que al menos un sustituyente carezca de coplanitud con el grupo arilo al que está unido;

T^4 es independientemente en cada caso un grupo alquileno C_{2-20} , cicloalquileno o cicloalquenileno, o un derivado de los mismos inerte sustituido;

R^{21} es independientemente en cada caso hidrógeno, halo, grupo hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, trihidrocarbilsililhidrocarbilo, alcoxi o di(hidrocarbilo)amino de hasta 50 átomos sin contar hidrógeno;

R^3 es independientemente en cada caso hidrógeno, halo, hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, trihidrocarbilsililhidrocarbilo, alcoxi o amino de hasta 50 átomos sin contar hidrógeno, o dos grupos R^3 juntos en el mismo anillo de arileno, o un grupo R^3 y un R^{21} en el mismo o en diferente anillo de arileno que forman juntos un grupo ligando divalente unido al grupo arileno en dos posiciones o unen dos anillos arileno diferentes; y

R^D es independientemente en cada caso halo o un grupo hidrocarbilo o trihidrocarbilsililo de hasta 20 átomos sin contar hidrógeno, o 2 grupos R^D juntos son un grupo hidrocarbilo, hidrocarbilo, dieno o poli(hidrocarbilo)silileno.

2. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde la reacción de la etapa (B) tiene lugar mediante polimerización por injerto, y en donde M^3 es Hf o Zr.

3. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde los compuestos polares si están presentes en el primer reactor o en la primera parte de un reactor de múltiples partes, no inhiben la actividad del catalizador de metalloceno, y en donde M^3 es Hf o Zr.

4. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde cada etapa de polimerización (A) y (B) comprende un procedimiento de polimerización a alta presión.

5. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde la etapa (A) se realiza a una temperatura de 50 a 350°C.

6. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde la etapa (A) se realiza a una presión de 0,7 a 420 MPa (de 100 psi a 60.000 psi).