

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 524 430**

51 Int. Cl.:

C08L 23/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.11.2011 E 11793922 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.10.2014 EP 2646508**

54 Título: **Procesos para preparar composiciones poliméricas basadas en etileno**

30 Prioridad:

03.12.2010 US 419560 P

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

09.12.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**EWART, SEAN W.;
MUNJAL, SARAT;
VIGIL, ALFRED E.;
KARJALA, TERESA P. y
DEMIRORS, MEHMET**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 524 430 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

Procesos para preparar composiciones poliméricas basadas en etileno

Referencia a las solicitudes relacionadas

5 La presente solicitud reivindica beneficio de la Solicitud Provisional de Estados Unidos N°. 61/419.560, presentada el 3 de diciembre de 2010.

Antecedentes de la invención

10 La presente invención se refiere a nuevas composiciones poliméricas basadas en etileno formadas por medio de procesos de alta presión en presencia de un catalizador molecular y un iniciador de radicales libres. En las polimerizaciones convencionales de polímeros basados en etileno, catalizadores, tales como catalizadores de metalloceno, catalizadores de pos-metalloceno y catalizadores de Ziegler-Natta, cuando se usan en un reactor de alta presión, tienen como resultado incrustaciones excesivas en el reactor. Además, dichos catalizadores, en condiciones de presión elevada, son altamente susceptibles a las descomposiciones, y a partir de geles y polímeros de alto peso molecular. Estos catalizadores también se desactivan por medio de las impurezas en el reactor. En una planta de producción comercial con un sistema de reciclaje de etileno, se pueden producir impurezas polares a partir de productos de ruptura procedentes del iniciador de radicales libres o de agentes usados para la desactivación del catalizador. De este modo, son necesarios procesos de polimerización para formar nuevas composiciones poliméricas basadas en etileno, y que no den lugar a incrustaciones en el reactor. Existe una necesidad adicional de formar cantidades menores de productos de descomposición y cantidades menores de geles y polímeros de peso molecular elevado.

20 El documento GB 1205635 divulga la polimerización continua de etileno en dos o más zonas, que comprende hacer pasar etileno a través de una primera zona de polimerización, a una presión no menor de 1600 atmósferas y una temperatura no menor de 125 °C, en presencia de un iniciador de tipo Ziegler; y hacer pasar la mezcla de polímero y monómero que no ha reaccionado a una segunda zona, a una presión de al menos 1600 atmósferas, y una temperatura mayor que la temperatura más baja de la primera zona, y en presencia de un iniciador de radicales libres.

25 La publicación internacional N°. WO 2010/141557 divulga un proceso para polimerizar etileno, en presencia de un catalizador, para formar un polímero cristalino basado en etileno, que tiene una cristalinidad de al menos 50 %, en un primer reactor o una primera parte de un reactor de multi-partes. Se hace 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 una parte posterior de un reactor de multi-partes.

30 La publicación internacional N°. WO 2009/114661 divulga un polímero etilénico que comprende grupos amilo (de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 2,0 unidades por cada 100 átomos de carbono) y una temperatura máxima de fusión, T_m , en °C, y un calor de fusión, H_f , en J/g. Los valores numéricos de T_m y H_f corresponden a la relación $T_m > (0,2143 \cdot H_f) + 79,643$.

35 Polimerizaciones y/o polímeros adicionales se describen en las siguientes referencias: patentes de Estados Unidos 5084534, 5753578; Publicaciones Internacionales N°. WO 2007/136494, WO 2011/032172; Rau et al., Kinetic Investigations of the Metallocene-Catalyzed Polymerization of Ethylene at High Pressure, Chem. Eng. Technol. 25, 2002, 5, 494-498; Götz et al., Influence of Aluminum Alkyl Compounds on the High-Pressure Polymerization of Ethylene with Ternary Metallocene-Based Catalysts. Investigation of Chain Transfer to Aluminium, Macromolecular Materials and Engineering, 2002, 287, 16-22; Luft et al., and High Pressure Polymerization of Ethylene with a Homogeneous Metallocene Catalyst, Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 212, 1993, 157-166.

40 Como se ha comentado anteriormente, todavía son necesarios procesos de polimerización para formar nuevas composiciones poliméricas basadas en etileno, y que no tengan como resultado incrustaciones en el reactor. También son necesarios dichos procesos que no tengan como resultado la obturación de los inyectores. De manera adicional, son necesarios dichos procesos que formen cantidades menores de productos de descomposición y cantidades menores de geles y polímeros de alto peso molecular; y es necesario formar polímeros con excelente aptitud de procesado. Estas necesidades se han satisfecho por medio de la siguiente invención.

Compendio de la invención

50 La invención proporciona un proceso para formar una composición polimérica basada en etileno, comprendiendo el proceso al menos lo siguiente:

Etapa 1: polimerizar un primer polímero basado en etileno en presencia de al menos un catalizador molecular y un agente de transferencia de cadena de hidrocarburos, y a una presión de polimerización de al menos 14.000 psi;

Etapa 2: polimerizar un segundo polímero basado en etileno.

Breve descripción de los dibujos

Las Figuras 1-4 representan un esquema de una configuración de reactor de ejemplo de un proceso de la invención. En las Figuras 1 y 2, puede haber más de un punto de inyección del catalizador en cada etapa, y más de un punto de inyección de peróxido en cada etapa.

5 La Figura 5 muestra "flujo térmico DSC vs temperatura" de los Ejemplos 1-6.

La Figura 6 muestra "flujo térmico DSC vs temperatura" de los Ejemplos 7-12.

La Figura 7 muestra "temperatura de fusión máxima vs calor de fusión" de DSC de los Ejemplos 1-12, y resinas LDPE disponibles comercialmente 1-30 y reivindica las líneas del documento WO 2009/114661.

La Figura 8 muestra una curva GPC convencional de TDGPC de los Ejemplos 1-6.

10 La Figura 9 muestra una curva GPC convencional de TDGPC de los Ejemplos 7-12.

La Figura 10 muestra detector de concentración de IRF4 con escalado CEF vs temperatura de los Ejemplos 1-3.

La Figura 11 muestra detector de concentración de IRF4 con escalado CEF vs temperatura de los Ejemplos 4 - 6.

La Figura 12 muestra detector de concentración de IRF4 con escalado CEF vs temperatura de los Ejemplos 7 - 9.

La Figura 13 muestra detector de concentración de IRF4 con escalado CEF vs temperatura de los Ejemplos 10 - 12.

15 **Descripción detallada de la invención**

Como se ha comentado anteriormente, la invención proporciona un proceso para formar una composición polimérica basada en etileno, comprendiendo el proceso al menos lo siguiente:

Etapa 1: polimerizar un primer polímero basado en etileno en presencia de al menos un catalizador molecular y un agente de transferencia de cadena de hidrocarburos, y a una presión de polimerización de al menos 14.000 psi;

20 Etapa 2: polimerizar un segundo polímero basado en etileno.

Un proceso de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se ha descrito anteriormente.

En una realización, se polimeriza el segundo polímero basado en etileno en presencia de un iniciador de radicales libres.

25 En una realización, se polimerizan de forma simultánea el primer polímero basado en etileno y el segundo polímero basado en etileno.

En una realización, se polimeriza primero el primer polímero basado en etileno, y en el que se polimeriza el segundo polímero basado en etileno en presencia del primer polímero basado en etileno.

En una realización, la presión de polimerización de la Etapa 1 es de al menos 18.000 psi.

30 En una realización, la presión de polimerización de la Etapa 1 es de al menos 22.000 psi.

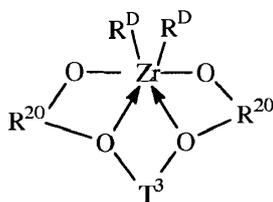
En una realización, la presión de polimerización de la Etapa 1 es de al menos 26.000 psi.

En una realización, la presión de polimerización de la Etapa 1 es de 20.000 psi a 45.000 psi.

En una realización, la presión de polimerización de la Etapa 1 es de 25.000 psi a 35.000 psi.

35 En una realización, la presión de polimerización de la Etapa 1 y la Etapa 2 es de 15.000 a 60.000 psi, preferentemente de 20.000 a 40.000 psi.

En una realización, el catalizador molecular es un complejo de circonio de un arioxiéter polivalente que corresponde a la fórmula:



en la que R^{20} , de manera independiente en cada aparición, es un grupo aromático sustituido de manera inerte o aromático divalente, que presenta cada uno de 5 a 20 átomos sin contar hidrógeno;

T^3 es un hidrocarburo divalente o un grupo silano, que tiene cada uno de 1 a 20 átomos sin contar hidrógeno, o uno de sus derivados sustituidos de forma inerte; y

- 5 R^D , independientemente en cada aparición, es un grupo de ligando monovalente que tiene de 1 a 20 átomos, sin contar hidrógeno, o dos grupos R^D juntos son un grupo de ligando divalente que tiene de 1 a 40 átomos, sin contar hidrógeno.

En una realización, el catalizador molecular es soluble en etileno supercrítico.

En una realización, el catalizador molecular es activo a una temperatura de polimerización mayor o igual que 200°C.

- 10 En una realización, el catalizador molecular es activo a una temperatura de polimerización mayor o igual que 210°C.

En una realización, el catalizador molecular es activo a una temperatura de polimerización mayor o igual que 220°C.

En una realización, el catalizador molecular está seleccionado entre el grupo que consiste en catalizadores de geometría restringida y catalizadores de pos metaloceno (por ejemplo, compuestos de ariloxiéter polivalentes).

- 15 En una realización, el catalizador molecular está seleccionado entre el grupo que consiste en catalizadores de pos metaloceno (por ejemplo, compuestos de ariloxiéter polivalentes). Algunos ejemplos de catalizadores de pos metaloceno se describen en el documento de Estados Unidos N°. Publicación. 2005/0164872 y la Publicación Internacional N°. WO 2007/136494; cada una incorporada en esta memoria por referencia.

- 20 En una realización, el catalizador molecular está seleccionado entre el grupo que consiste en catalizadores de geometría restringida. Algunos ejemplos de catalizadores de geometría restringida se describen en las patentes de Estados Unidos Nos. 5.272.236y 5,278,272; cada una incorporada en esta memoria por referencia.

En una realización, el catalizador tiene una tasa de transferencia de cadena muy elevada hacia etileno.

En una realización, la concentración de catalizador de la Etapa 1 es de 0,001 a 2 ppm en moles, preferentemente de 0,001 a 0,1 ppm en moles, basado en la cantidad total de etileno añadido al proceso de polimerización.

- 25 El catalizador molecular puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se ha descrito anteriormente.

En una realización, se polimeriza el primer polímero basado en etileno en presencia de un cocatalizador de alumoxano. En otra realización, el catalizador de alumoxano está presente en una cantidad menor que 50 ppm en moles, preferentemente menor que 40 ppm en moles, y más preferentemente menor que 30 ppm en moles, basado en la cantidad total de etileno añadido al proceso de polimerización.

- 30 En una realización, el agente de transferencia de cadena de la Etapa 1 comprende de tres a cinco átomos de carbono.

En una realización, el agente de transferencia de cadena de hidrocarburos de la Etapa 1 es un compuesto no aromático.

- 35 En una realización, el agente de transferencia de cadena de la Etapa 1 está seleccionado entre grupos que consisten en alcanos alifáticos C3-C5, alquenos alifáticos C3-C5 y alquinos alifáticos C3-C5..

En una realización, el agente de transferencia de cadena de la Etapa 1 se añade al reactor en una cantidad mayor o igual que 0,2 por ciento en moles, basado en la cantidad total de etileno añadido a este reactor.

En una realización, el agente de transferencia de cadena de la Etapa 1 se añade al reactor en una cantidad mayor o igual que 0,5 por ciento en moles, basado en la cantidad total de etileno añadido a este reactor.

- 40 En una realización, el agente de transferencia de cadena de la Etapa 1 se añade al reactor en una cantidad mayor o igual que 1 por ciento en moles, basado en la cantidad total de etileno añadido a este reactor.

En una realización, el agente de transferencia de cadena de la Etapa 1 se añade al reactor en una cantidad mayor o igual que 4 por ciento en moles, basado en la cantidad total de etileno añadido a este reactor.

- 45 En una realización, el agente de transferencia de cadena de la Etapa 1 se añade al reactor en una cantidad mayor o igual que 3,5 por ciento en moles, basado en la cantidad total de etileno añadido a este reactor.

En una realización, el agente de transferencia de cadena de la Etapa 1 se añade al reactor en una cantidad mayor o igual que 3 por ciento en moles, basado en la cantidad total de etileno añadido a este reactor.

- En una realización, el agente de transferencia de cadena de la Etapa 1 se añade al reactor en una cantidad de 1 a 3,5 por ciento en moles, basado en la cantidad total de etileno añadido a este reactor.
- En una realización, el agente de transferencia de cadena de la Etapa 1 se añade al reactor en una cantidad de 2 a 3 por ciento en moles, basado en la cantidad total de etileno añadido a este reactor.
- 5 En una realización, el agente de transferencia de cadena de la Etapa 1 se añade al reactor en una cantidad de 0,5 a 3 por ciento en moles, basado en la cantidad total de etileno añadido a este reactor.
- El agente de transferencia de cadena de hidrocarburos puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se ha descrito anteriormente.
- 10 En una realización, el iniciador de radicales libres es un peróxido. Algunos ejemplos de peróxidos incluyen, pero sin limitarse a, peróxidos cíclicos, peróxidos de diacilo, peróxidos de dialquilo, hidroperóxidos, peroxicarbonatos, peroxidicarbonatos, peroxiésteres y peroxiacetales.
- En una realización, el iniciador de radicales libres es un peróxido que produce una cantidad mínima de, y preferentemente nada, de productos de jaula polar, y preferentemente no produce dióxido de carbono como producto de jaula. Los productos de jaula polares se describen en M. Buback et al., Initiator Efficiency of tert-Alkyl Peroxyesters in High-Pressure Ethene Polymerization, *Macromol.Chem. Phys.*, 2007, 208, 772-783, incorporado en la presente memoria por referencia. Ejemplos de dichos peróxidos incluyen 2,5-dimetil-2,5-di(tert-butilperoxi)hexano; 1,1-di(tertbutilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano; y di-tertbutilperóxido.
- 15 En una realización, la temperatura de polimerización de la Etapa 1 es mayor o igual que 195°C.
- En una realización, la temperatura de polimerización de la Etapa 1 es mayor o igual que 200°C.
- 20 En una realización, la temperatura de polimerización de la Etapa 1 es mayor o igual que 210°C.
- En una realización, la temperatura de polimerización de la Etapa 1 es mayor o igual que 220°C.
- En una realización, la temperatura de polimerización de la Etapa 1 es de 195°C a 260°C.
- En una realización, la temperatura de polimerización de la Etapa 1 es de 200°C a 240°C.
- En una realización, la temperatura de polimerización de la Etapa 1 es de 210°C a 230°C.
- 25 En una realización, la temperatura de polimerización de la Etapa 2 es de 180°C a 310°C.
- En una realización, la temperatura de polimerización de la Etapa 2 es de 200°C a 280°C.
- En una realización, no se añade hidrógeno a la Etapa 1.
- En una realización, no se añade hidrógeno a la Etapa 2.
- En una realización, no se añade hidrógeno a la Etapa 1 o la Etapa 2.
- 30 En una realización, el proceso no comprende un compuesto que contiene boro.
- En una realización, el proceso comprende además polimerizar un tercer polímero basado en etileno.
- En una realización, se añade al menos un alquil aluminio al proceso tras la Etapa 2.
- Un alquilaluminio es un compuesto con al menos un aluminio unido a uno o más grupos alquilo, tal como trietilaluminio o triisobutilaluminio. Estos incluyen especies de tipo aluminoxano tal como MAO o MMAO-3A CAS#-146905-79-5).
- 35 En una realización, se añade al menos un polialquilen glicol al proceso tras la Etapa 2. En otra realización, el polialquilen glicol tiene un peso molecular medio expresado en número de al menos 200 g/mol, o al menos 250 g/mol o al menos 300 g/mol.
- 40 En una realización, el polialquilen glicol es un compuesto de fórmula $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CHRO})_n\text{H}$, en la que R es un grupo alquilo o hidrógeno. Preferentemente, R=H (polietilen glicol). Preferentemente, n es de 3 a 10 unidades de repetición.
- En una realización, se retiran las impurezas polares en la corriente de reciclaje de etileno por medio de exceso de alquilaluminio o por medio de lechos de tamices moleculares en la corriente de reciclaje de etileno.
- 45 En una realización, se usa un inactivador de catalizador no volátil para desactivar el catalizador antes de que abandone el reactor final en el proceso de polimerización.

- En una realización, el proceso de polimerización es un proceso continuo.
- En una realización, el primer polímero basado en etileno es un homopolímero de polietileno.
- En una realización, el segundo polímero basado en etileno es un homopolímero de polietileno.
- 5 En una realización, el primer polímero basado en etileno es un homopolímero de polietileno, y un segundo polímero basado en etileno es un homopolímero de polietileno.
- En una realización, la composición polimérica basada en etileno tiene un porcentaje de cristalinidad de al menos 45 por ciento, tal y como viene determinado por medio de DSC.
- En una realización, la composición polimérica basada en etileno tiene un porcentaje de cristalinidad de al menos 50 por ciento, tal y como viene determinado por medio de DSC.
- 10 En una realización, la composición polimérica basada en etileno tiene al menos un punto de fusión mayor de 115 °C, tal y como viene determinado por medio de DSC.
- En una realización, la composición polimérica basada en etileno tiene al menos un punto de fusión mayor de 120°C, tal y como viene determinado por medio de DSC.
- En una realización, el proceso de la invención tiene lugar en al menos un reactor de autoclave..
- 15 En una realización, el proceso de la invención tiene lugar en al menos un reactor tubular.
- En una realización, el proceso de la invención tiene lugar en al menos un reactor de autoclave y en al menos un reactor tubular. En una realización adicional, al menos un reactor de autoclave y al menos un reactor tubular están conectados en serie.
- 20 Un proceso de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se ha descrito anteriormente.
- La invención también proporciona una composición polimérica formada por medio de un proceso de la invención.
- En una realización, la composición polimérica tiene una fracción en CEF, a una temperatura de 85 °C, de al menos 5 por ciento en peso (basado en el peso de la composición polimérica) y que tiene un valor $t_{ref}Br$ mayor que 0,5.
- 25 En una realización, la composición polimérica basada en etileno tiene al menos un punto de fusión mayor de 115 °C, tal y como viene determinado por medio de DSC.
- En una realización, la composición polimérica basada en etileno tiene al menos un punto de fusión mayor de 120°C, tal y como viene determinado por medio de DSC.
- En una realización, la composición polimérica basado en etileno tiene una densidad mayor o igual que 0,90 g/cc, preferentemente mayor o igual que 0,91 g/cc, más preferentemente mayor o igual que 0,92 g/cc (1 cc = 1 cm³).
- 30 En una realización, la composición polimérica basada en etileno tiene una densidad menor o igual que 0,96 g/cc, preferentemente menor o igual que 0,95 g/cc, más preferentemente menor o igual que 0,94 g/cc (1 cc = 1 cm³).
- En una realización, la composición polimérica basada en etileno tiene una densidad menor o igual que 0,940 g/cc, o menor o igual que 0,935 g/cc (1 cc = 1 cm³).
- 35 En una realización, la composición polimérica basada en etileno tiene un índice en masa fundida mayor o igual que 0,05 dg/min, preferentemente mayor o igual que 0,10 dg/min, más preferentemente mayor o igual que 0,5 dg/min.
- En una realización, la composición polimérica basada en etileno tiene un índice en masa fundida menor o igual que 100 dg/min, preferentemente menor o igual que 50 dg/min, más preferentemente menor o igual que 20 dg/min.
- Una composición polimérica de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.
- 40 La invención también proporciona una composición que comprende una composición polimérica de la invención y al menos un aditivo.
- Una composición inventiva puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en esta memoria.
- 45 La invención también proporciona un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de una composición polimérica de la invención o una composición de la invención.

Polimerización

- Se ha descubierto que por medio del uso de un catalizador que tiene una tasa de transferencia a etileno muy elevada, se puede eliminar el efecto de la concentración de etileno sobre el peso molecular del polímero. También se ha demostrado que estos catalizadores permiten una mayor presión y una mayor concentración de etileno que, a su vez, aumentan tanto la tasa de propagación como la tasa de transferencia de cadena, manteniendo el peso molecular del polímero constante con una presión creciente.
- Se ha comprobado que hidrógeno en un reactor de presión elevada provoca una mayor conversión de fondo, mayor descomposición, más subproductos hidrogenados y mayor fisuración caústica. Se ha descubierto que por medio del uso de un catalizador que transfiere cadena a etileno, y que tiene una respuesta de temperatura intensa a la tasa de transferencia de cadena, se puede usar la temperatura del reactor como control del peso molecular, y se puede eliminar hidrógeno del reactor.
- Se ha comprobado que los activadores de borato, tales como borato de tritilo, se rompen para formar radicales libres, y provocan descomposiciones a temperaturas y presiones de etileno elevadas. Se ha descubierto que activados con un cocatalizador de aluminóxano, estos cocatalizadores sensibles a la descomposición se pueden eliminar del sistema.
- La incrustación en los reactores de alta presión puede ocurrir debido a LDPE de fondo de peso molecular elevado, iniciada bien térmicamente o bien por medio de oxígeno espontáneo en el sistema. Se ha descubierto que se puede usar un agente de transferencia de cadena de hidrocarburos con el fin de reducir el peso molecular y disminuir las tendencias de incrustación de este LDPE de fondo. CTA's que no se incorporan a la cadena principal pueden resultar preferidos en algunos casos, ya que la densidad permanece en un valor elevado. La incorporación de CTAs, tales como propileno, buteno, hexano y octeno puede resultar preferida en otras aplicaciones, con el fin de rebajar la densidad del polietileno lineal de base, e impartir características diferentes de propiedades físicas al polietileno, debido a la densidad más baja, así como también a la longitud de la cadena lateral que resulta de CTA/comonómero.
- En un proceso comercial, normalmente todos los compuestos polares producidos en el reactor se reciclan y se desactiva un catalizador molecular. Estos compuestos polares pueden incluir productos de descomposición de los peróxidos usados para preparar la parte de LDPE de la composición polimérica o agente de inactivación de catalizador añadidos tras el primer reactor para evitar la polimerización adicional. Para los procesos de la invención descritos en la presente memoria, se ha descubierto que estas impurezas se pueden neutralizar por medio de la adición de alquilaluminio en exceso al reactor, o se pueden evitar por medio del uso de un iniciador de radicales libres de carbono o un agente de inactivación de catalizador no volátil, tal como propileno glicol, BHT o glicerol. Opcionalmente, se pueden añadir lechos de tamices moleculares a la tubería de reciclaje de etileno para retirar cualesquiera impurezas polares antes de su reciclaje de nuevo al reactor.
- En una realización, en un proceso de dos reactores, el agente de inactivación del catalizador se añade después del segundo reactor, y se añade el agente de neutralización de alquilaluminio bien al primer reactor, o a la corriente de etileno entrante antes del primer reactor. De este manera, la neutralización de impurezas puede tener lugar en el segundo reactor, y la corriente de etileno de reciclaje debería quedar limpia.
- En una realización, en un proceso de dos reactores, se añade el agente de neutralización de alquilaluminio después del segundo reactor, pero antes del agente de inactivación de catalizador.
- Ejemplos de algunas configuraciones de reactor del proceso de la invención se muestran en las Figuras 1 y 2. Se puede operar el proceso de la invención en uno o más reactores de tubo, reactores de autoclave, o configuraciones de tubo/autoclave. En una realización, la separación entre el primer polímero basado en etileno y el segundo polímero basado en etileno se controla en el proceso de tubo por medio del uso de longitudes diferentes del tubo para cada zona de reacción. En otra realización, en un proceso de autoclave/tubo o proceso de autoclave, la separación se controla por medio de la división del autoclave en zonas separadas con deflectores. Cada zona se puede usar para producir bien el primer polímero basado en etileno o bien el segundo polímero basado en etileno.
- El etileno usado para la producción de polímeros basados en etileno puede ser etileno purificado, que se obtiene por medio de retirada de los componentes a partir de una corriente de reciclaje de bucle y a partir de etileno nuevo.
- En una realización, el primer polímero basado en etileno es un homopolímero de polietileno.
- En otra realización, el primer polímero basado en etileno comprende etileno y uno o más comonómeros, y preferentemente un comonómero. Los comonómeros incluyen, pero sin limitarse a, comonómeros de α -olefina, que normalmente tiene no más de 20 átomos de carbono. Por ejemplo, los comonómeros de α -olefina pueden tener de 3 a 10 átomos de carbono; o en la alternativa, los comonómeros de α -olefina pueden tener de 3 a 8 átomos de carbono. Los comonómeros de α -olefina ilustrativos 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.
- En una realización, el segundo polímero basado en etileno es un homopolímero de polietileno.

En otra realización, el segundo polímero basado en etileno comprende etileno y uno o más comonómeros, y preferentemente un comonómero. Los comonómeros que se pueden usar en la formación de polímeros ramificados basados en etileno incluyen, pero sin limitarse a, comonómeros de α -olefina, que normalmente no tienen más de 20 átomos de carbono. Por ejemplo, los comonómeros de α -olefina, pueden tener 3 a 10 átomos de carbono; o como alternativa, los comonómeros de α -olefina, por ejemplo, pueden tener 3 a 8 átomos de carbono. Los comonómeros de α -olefina ilustrativos 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. En la alternativa, comonómeros ejemplares incluyen, pero sin limitarse a, ácidos carboxílicos C3-C8, β -insaturados, en particular ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido acrílico, ácido metacrílico y derivados de ácido crotónico de los ácidos carboxílicos C3-C8, β -insaturados, por ejemplo, ésteres de ácido carboxílico C3-C15 insaturado, en particular ésteres de alcanos-C1-C6, 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 maleico y anhídrido itacónico. En otra alternativa, los comonómeros ilustrativos incluyen, pero no se limitan a, carboxilatos de vinilo, por ejemplo acetato de vinilo. En otra alternativa, los comonómeros ilustrativos incluyen, pero no se limitan a, acrilato de n-butilo, ácido acrílico y ácido metacrílico. En otra realización, el(los) comonómero(s) se anade(n) a la polimerización en una cantidad menor que 5 % en moles, o menor que 2 % en moles, basado en la cantidad total de etileno añadido al proceso de polimerización.

Aditivos

Una composición polimérica basada en polímero puede comprender al menos un aditivo. Los aditivos incluyen, pero sin limitarse a, estabilizadores, plastificantes y materiales de relleno. Los estabilizadores incluyen, por ejemplo, antioxidantes, tales como IRGANOX 1010 e IRGAFOS 168 (Ciba Specialty Chemicals); Glattbrugg, Suiza). En general, los polímeros se tratan con uno o más estabilizadores antes de una extrusión u otros procedimientos en fusión. En procedimientos de otras realizaciones, otros aditivos poliméricos incluyen, pero no se limitan a, absorbedores de luz ultravioleta, agentes antiestáticos, pigmentos, colorantes, agentes de nucleación, cargas, agentes antideslizantes, retardantes de llama, plastificantes, auxiliares de procesamiento, lubricantes, estabilizantes, inhibidores de humo, agentes de control de la viscosidad y agentes antibloqueantes. La composición polimérica basada en etileno puede, por ejemplo, comprender menos que 10 por ciento en peso combinado de uno o más aditivos, basado en el peso de la composición final.

Los plastificantes incluyen, pero sin limitarse a, ftalatos, tales como ftalato de dioctilo y ftalato de diisobutilo, aceites naturales tales como lanolina y parafina, aceites nafténicos y aromáticos procedentes de refinado de petróleo, y resinas líquidas procedentes de materias primas de colofonia o petróleo. Clases ilustrativas de aceites útiles como auxiliares de procesamiento incluyen aceite mineral blanco tal como aceite KAYDOL (Chemtura Corp.; Middlebury, Conn.) y aceite nafténico SHELLFLEX 371 (Shell Lubricants; Houston, Tex.). Otro aceite adecuado es el aceite TUFFLO (Lyondell Lubricants; Houston, Tex).

Los materiales de relleno incluyen, pero sin limitarse a, partículas orgánicas o inorgánicas, incluyendo arcillas, talco, dióxido de titanio, zeolitas, metales con forma de polvo, fibras orgánicas o inorgánicas, incluyendo fibras de carbono, fibras de nitruro de silicio, alambre de acero o malla metálica, y nailon o ataduras de poliéster, partículas de tamaño nanométrico, arcillas.

Las composiciones poliméricas basadas en etileno se pueden mezclar u homogeneizar con otros polímeros, tales como otros polímeros basados en olefinas. Los polímeros incluyen, por ejemplo, polímeros termoplásticos o no termoplásticos incluyendo polímeros naturales y sintéticos. Polímeros ilustrativos para mezclar incluyen polipropileno, (tanto polipropileno modificado por impacto, polipropileno isotáctico, polipropileno atáctico, como copolímeros aleatorios de etileno/propileno), diversos tipos de polietileno, incluyendo LPDE de radicales libres, de alta presión, LLDPE de Ziegler-Natta, PE de metaloceno, incluyendo PE de reactores múltiples ("en mezclas en reactor" de PE de Ziegler-Natta y PE de 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.)), copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA), de etileno/alcohol vinílico, poliestireno, poliestireno modificado en impacto, ABS, copolímeros de bloques de estireno/butadieno y derivados hidrogenados de los mismos (SBS y SEBS), y poliuretanos termoplásticos. Los polímeros homogéneos tales como los plastómeros de olefina y elastómeros, copolímeros basados en etileno y propileno (por ejemplo, polímeros disponibles bajo la designación comercial VERSIFY™ Plastomers & Elastomers (The Dow Chemical Company), SURPASS (Nova Chemicals), y VISTAMAXX (ExxonMobil Chemical Co.)) también se pueden utilizar.

Aplicaciones

Se pueden emplear las composiciones poliméricas basadas en etileno en una variedad de procesos de fabricación termoplástica convencional para producir artículos útiles, incluyendo objetos que comprenden al menos una capa de película, tal como una película de monocapa, o al menos una capa en una película de multicapa por medio de procesos de revestimiento por colada, soplado, calandria o extrusión; artículos moldeados, tales como moldeados por soplado, moldeados por inyección o artículos rotomoldeados; extrusiones; fibras; y telas tejidas o no tejidas.

Definiciones

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

5 La expresión "composición polimérica basada en etileno", según se usa en la presente memoria, se refiere a una composición que comprende al menos un polímero basado en etileno, y normalmente comprende al menos dos polímeros basados en etileno. Estas composiciones también pueden incluir un primer polímero basado en etileno, como se describe en la presente memoria, y/o un polímero basado en etileno polimerizado por vía radical (por ejemplo, LDPE).

10 El segundo polímero basado en etileno, como se describe en la presente memoria, se forma a partir de al menos lo siguiente: a) el primer polímero basado en etileno, como se describe en la presente memoria, y b) etileno. En una realización preferida, la cantidad de etileno es mayor que 60 por ciento en peso, preferentemente mayor que 80 por ciento en peso, basado en el peso de suma del primer polímero basado en etileno y etileno.

15 El término "polímero", según se usa en la presente memoria, se refiere a un compuesto polimérico preparado por medio de polimerización de monómeros, del mismo tipo o de tipos diferentes. El término genérico polímero de este modo engloba el término homopolímero (empleado para hacer referencia a polímeros preparados a partir de únicamente un tipo de monómero, con la comprensión de que se pueden incorporar cantidades traza de impurezas en la estructura polimérica) y el término interpolímero como se define a continuación.

20 El término "interpolímero," como se usa en esta memoria, se refiere a polímeros preparados por la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. De este modo, el término genérico interpolímero incluye copolímeros (empleado para hacer referencia a polímeros preparados a partir de dos tipos diferentes de monómeros) y polímeros preparados a partir de dos tipos de monómeros diferentes.

25 La expresión "polímero basado en olefina", según se usa en la presente memoria, se refiere a un polímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria de monómero de olefina, por ejemplo, etileno o propileno (basado en el peso del polímero) y opcionalmente puede comprender uno o más comonómeros.

La expresión "polímero basado en etileno", según se usa en la presente memoria, se refiere a un polímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria de monómero de etileno (basado en el peso total del polímero), y opcionalmente puede comprender uno o más comonómeros.

30 La expresión "interpolímero de etileno/ α -olefina", según se usa en la presente memoria, se refiere a un interpolímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria de monómero de etileno (basado en el peso de interpolímero) y al menos una α -olefina.

La expresión (copolímero de etileno/ α -olefina", según se usa en la presente memoria, se refiere a un copolímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria de monómero de etileno (basado en el peso de copolímero) y una α -olefina, como únicos dos tipos de monómeros.

35 El término "hidrocarburo", según se usa en la presente memoria, se refiere a un compuesto químico que comprende únicamente hidrógeno y átomos de carbono.

La expresión "catalizador molecular", según se usa en la presente memoria, se refiere a un catalizador que se puede definir por medio de una estructura molecular. Este término no incluye catalizadores de Ziegler Natta, que se pueden definir por medio de más de una estructura molecular.

40 La expresión "compuesto que contiene boro", según se usa en la presente memoria, se refiere a un compuesto químico que contiene al menos un átomo de boro.

45 No se pretende que los términos "comprender", "incluir", "tener" y sus derivados excluyan la presencia de ningún componente adicional, etapa o procedimiento, tanto si se describe específicamente como si no. Con el fin de evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas a través del uso del término "comprender" pueden incluir cualquier aditivo adicional, adyuvante o compuesto, ya sea polimérico o de cualquier otro tipo, a menos que se afirme lo contrario. Por el contrario, la expresión "que consiste esencialmente en" excluye del alcance de cualquier recitación posterior cualquier otro componente, etapa o procedimiento, excepto aquellos que no son esenciales para el funcionamiento. La expresión "que consiste en" excluye cualquier componente, etapa o procedimiento que no se indique o enumere específicamente.

50 Métodos de ensayo

A menos que se afirme lo contrario, todos los métodos de ensayo son corrientes como la fecha de expedición de la Solicitud Provisional de Estados Unidos. 61/419.560.

Densidad

Se midió la densidad de acuerdo con ASTM D792, Método B. Se calienta el polímero hasta 374 F y se somete a presión a 2000 libras fuerza (prensa neumática fabricada por Tetrahedron Associates Inc.). Posteriormente, se enfría la muestra hasta 75 F, al tiempo que se mantiene bajo 2000 libras fuerza de presión, para formar una placa polimérica de "5 x 5 pulgadas x 1/8 pulgada. Se cortan tres muestras de "1,25 pulgada. x 1,25 pulgada. x 1/8 pulgada." usando una Prensa de Gotech. Se usaron estras muestras para medir la densidad basada en el principio de Arquímedes en un baño de alcohol isopropílico controlado a 23 °C.

Índice de fusión

El índice de fusión, o I_2 , se mide de acuerdo con ASTM D 1238, Condición 190°C/2,16 kg, y se presenta en gramos eluidos por 10 minutos. I_{10} se mide de acuerdo con ASTM D 1238, Condición 190°C/10 kg, y se presenta en gramos eluidos por 10 minutos.

Calorimetría de Barrido Diferencial

La Calorimetría de Barrido Diferencial (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, equipado con un RCS (sistema de enfriamiento refrigerado) y un dispositivo automático de toma de muestras. Durante la prueba se usa una purga de nitrógeno gas con un caudal de 50 ml/min. Cada muestra se presiona como masa fundida a una película delgada a aproximadamente 175°C; Posteriormente, se enfría al aire la muestra fundida hasta temperatura ambiente (-25 °C). Se extraen 30-10 mg, de muestra de "6 de diámetro a partir del polímero enfriado, se pesan y se colocan en una cazoleta de aluminio (aproximadamente 50 mg) y se pliega. Después se realiza el análisis para determinar sus propiedades térmicas.

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. En primer lugar, se calienta rápidamente la muestra hasta 180 °C, y se mantiene en condiciones isotérmicas durante 3 minutos, con el fin de retirar su historia térmica. A continuación, se enfría la muestra hasta -40 °C, a una tasa de enfriamiento de 10 °C/minuto, y se mantiene en condiciones isotérmicas a -40 °C durante 3 minutos. La muestra se calienta después 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 de fusión máxima (T_m), temperatura de cristalización máxima (T_c), calor de fusión (H_f) (en Julios por gramo), y el % de cristalinidad calculado para las muestras de polietileno usando la Ecuación 1:

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

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.

35 Cromatografía de permeabilidad de gel (GPC)

El sistema GPC consiste en un cromatógrafo de alta temperatura 150 °C de Waters (Milford, MA) (otros instrumentos de GPC de alta temperatura apropiados incluyen Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido) Modelo 210 y Modelo 220) equipado con un refractómetro diferencial incorporado (RI). Detectores adicionales pueden incluir un detector de infrarrojos IR4 de Polymer ChAR (Valencia, España), detector de dispersión de luz láser de 2 ángulos, de Precision Detectors (Amherst, MA), Modelo 2040, y un viscosímetro de disoluciones de 4 capilares Viscotek (Houston, TX) 150R. En ocasiones, un GPC con dos detectores independientes últimos y al menos uno de los primeros detectores es denominado como "3D-GPC", mientras que el término "GPC" solo se refiere de manera general a GPC convencional. Dependiendo de la muestra, se usa el ángulo de 15 grados o bien el ángulo de 90 grados del detector de dispersión de luz para fines de cálculo.

La toma de datos se realiza 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 desgasificador de disolventes en línea, de Polymer Laboratories (Shropshire, UK). Se pueden usar las columnas GPC de alta temperatura apropiadas tal como 13 micro columnas Shodex HT803 de 30 cm de longitud o cuatro columnas Polymer Labs de 30 cm de relleno de tamaño de poro mixto de 20 micrómetros (Mix LS, Polymer Labs). Se hace funcionar el compartimiento del carrusel a 140°C y se hace funcionar el compartimiento de la columna a 150° C. Se preparan las muestras a una concentración de "0,1 gramos de polímero" en 50 mililitros de disolvente. El disolvente cromatográfico y el disolvente de preparación de muestras contienen 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). Ambos disolventes se purgan con nitrógeno. Se agitan suavemente las muestras de polietileno a 160°C durante cuatro horas. El volumen de inyección es 200 microlitros. El caudal a través del GPC se ajusta a 1 ml/minuto.

La columna del GPC se calibra antes de ejecutar los Ejemplos ejecutando veintidós patrones de poliestireno de distribución de pesos moleculares estrecha. El peso molecular (PM) de los patrones oscila de 580 a 8.400.000

gramos por mol, y los patrones están contenidos en 6 mezclas cóctel. Cada mezcla de patrones tiene al menos una decena de separación entre pesos moleculares individuales. Las mezclas patrones se obtienen 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 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. Se disolvieron los patrones de poliestireno a 80°C, con agitación suave, durante 30 minutos. Las mezclas de patrones estrechos se pasan primero con el fin de disminuir los componentes de mayor peso molecular para minimizar la degradación. Los pesos moleculares pico de los patrones de poliestireno son convertidos en M_w de polietileno usando la fórmula Mark-Houwink K y valores α (denominados a veces α) mencionados más adelante para poliestireno y polietileno. Véase la sección de Ejemplos para una demostración de este procedimiento.

Con 3D-GPC, también se obtiene peso molecular medio absoluto (" $M_{w,abs}$ ") y viscosidad intrínseca, de manera independiente de los patrones de polietileno estrechos usando las mismas condiciones mencionadas anteriormente. Estos patrones de polietileno lineal estrechos pueden ser obtenidos en Polymer Laboratories (Shropshire, UK; Partes Nos. PL2650-0101 y PL2650-0102).

El enfoque estratégico para la determinación de desviaciones de multi-detector se lleva a cabo de manera coherente con la publicada por Balke, Mourey, et al. (Mourey y Balke, *Chromatography Polym*, Capítulo 12, (1992)) (Balke, Thitiratsakul, Lew, Cheung, Mourey, *Chromatography Polym*, Capítulo 13 (1992)), optimizando los resultados de log de detector triple (M_w y viscosidad intrínseca) de poliestireno amplio Dow 1683 (American Polymer Standards, Corp.; Mentor, OH) o su equivalente a los resultados de calibración de columna con patrones estrechos a partir de la curva de calibración de patrones de poliestireno estrechos. Los datos de pesos moleculares, que representan la determinación de las compensaciones de volumen del detector, se obtienen de una manera coherente con la publicada por Zimm (Zimm, B.H., *J. Chem. Phys.*, 16, 1099 (1948)) y Kratochvil (Kratochvil, P., *Classical Light Scattering from Polymer Solutions*, Elsevier, Oxford, NY (1987)). La concentración inyectada global usada en la determinación del peso molecular se obtiene a partir del área del detector de masas y la constante del detector de masas derivada de un homopolímero de polietileno lineal adecuado, o uno de los patrones de polietileno. Se obtienen los pesos moleculares calculados usando una constante de dispersión de luz, procedente de uno o más de los patrones de polietileno anteriormente mencionados, y un coeficiente de concentración de índice de refracción, dn/dc , de 0,104. <De manera general, la respuesta del detector de masas y la constante de dispersión de la luz deben determinarse a partir de un patrón lineal con un peso molecular en exceso de aproximadamente 50.000 daltons. Se puede lograr la calibración del viscosímetro usando los métodos descritos por el fabricante o, alternativamente, por medio del uso de los valores de patrones lineales apropiados, tales como Materiales de Referencia de Patrón (SRM) 1475a, 1482a, 1483 o 1484a. Se supone que las concentraciones cromatográficas son lo suficientemente bajas para eliminar la determinación de los efectos del segundo coeficiente viral (efectos de concentración sobre el peso molecular).

35 **g' por medio de 3D-GPC**

Se determina el índice (g') por medio de una primera calibración de la dispersión de luz, viscosidad y detectores de concentración, descrita en el método de Permeabilidad de Gel *supra*, un polietileno de homopolímero 1465 SRM (o una referencia equivalente). La dispersión de luz y las desviaciones del detector viscosímetro de determinan con respecto al detector de concentración, como se ha descrito en la calibración. Se restan las líneas base de la dispersión de luz, viscosímetro y cromatogramas de concentración y posteriormente se ajustan las ventanas de integración, haciendo cierta la integración de todo el intervalo de volumen de retención de peso molecular bajo en los cromatogramas de dispersión de luz y viscosímetro que indican la presencia de un polímero detectable a partir del cromatograma de índice de refracción. Se usa un polietileno de homopolímero lineal para establecer una línea de referencia lineal de Mark-Houwink (MH) por medio de la inyección de una referencia de polietileno de peso molecular amplio, tal como un patrón SRM1475, calculando los datos del archivo, y registrando la viscosidad intrínseca (IV) y el peso molecular (M_w), cada uno procedente de los detectores de dispersión de luz y viscosidad, respectivamente, y la concentración, tal y como viene determinado a partir de la masa de detector RI constante para cada corte cromatográfico. Para el análisis de las muestras, se repite el procedimiento para cada desplazamiento cromatográfico con el fin de obtener una línea de Mark-Houwink de muestra. Nótese que para determinadas muestras puede resultar necesario la extrapolación de los pesos moleculares bajos, la viscosidad intrínseca y los datos de peso molecular, de manera que el peso molecular medio y la viscosidad intrínseca se aproximen de forma asintótica a la curva de calibración GPC de homopolímero. A tal fin, muchas muestras poliméricas basadas en etileno altamente ramificadas requieren que la línea de referencia se modifique ligeramente para tener en cuenta la contribución de la ramificación de cadena corta, antes de proceder con el cálculo de índice (g') de ramificación de cadena larga.

Se calcula una g-prima (g'_i) para cada desplazamiento cromatográfico de muestra ramificada (i) y se mide el peso molecular (M_i) de acuerdo con la Ecuación 2:

$$g'_i = (IV_{\text{Muestra},i} / IV_{\text{referencia lineal},j}) \quad (\text{Ec.2})$$

5 en la que el cálculo utiliza la $IV_{\text{referencia lineal},j}$ a un peso molecular equivalente, M_i , en la muestra de referencia lineal. En otras palabras, el desplazamiento de la muestra IV (i) y el desplazamiento de la referencia IV (j) tienen el mismo peso molecular ($M_i = M_j$). Por cuestiones de simplicidad, los desplazamientos $IV_{\text{referencia lineal},i}$ se calculan a partir del ajuste polinómico de orden cinco del Diagrama de Mark-Houwink de referencia. La proporción IV , o g' , únicamente se obtiene a pesos moleculares mayores que 3.500 debido a las limitaciones de señal-ruido en los datos de dispersión de luz. El número de ramificaciones a lo largo del polímero de muestra (B_n) en cada desplazamiento de datos (i) se puede determinar por medio del uso de la Ecuación 3, asumiendo un factor epsilon de protección de la viscosidad de 0,75:

$$\left[\frac{IV_{\text{Muestra},i}}{IV_{\text{Referencia lineal},j}} \right]_{M_i=j}^{1,33} = \left[\left(1 + \frac{B_{n,i}}{7} \right)^{1/2} + \frac{4}{9} \frac{B_{n,i}}{\pi} \right]^{-1/2} \quad (\text{Ec. 3})$$

10 Finalmente, la cantidad media LCBf por cada 1000 carbonos en el polímero a través de todos los desplazamientos (i) se puede determinar por medio de la Ecuación 4:

$$LCBf = \frac{\sum_{M=3500}^i \left(\frac{B_{n,i}}{M_i / 14000} c_i \right)}{\sum c_i} \quad (\text{Ec. 4})$$

Índice de ramificación gpcBR por medio de GPC-3D

15 En la configuración GPC-3D 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 equivalentes de polietileno de Williams y Ward en aplicación de los siguientes métodos.

20 Se determina el índice de ramificación gpcBR por medio de una primera calibración de los detectores de dispersión de luz, viscosidad y concentración como se ha descrito anteriormente. Posteriormente, se restan las líneas base de los cromatogramas de dispersión de luz, viscosímetro y concentración. A continuación, se ajustan las ventanas de integración para garantizar la integración de todo el intervalo de volumen de retención de peso molecular bajo en los cromatogramas de dispersión de luz y viscosímetro que indican la presencia de un polímero detectable a partir del cromatograma de índice de refracción. A continuación, se usan los patrones de polietileno lineal para establecer las constantes de Mark-Houwink de polietileno y poliestireno como se ha descrito anteriormente. Tras obtener las constantes, se usan los dos valores para construir dos calibraciones convencionales de referencia ("cc") para el peso molecular de polietileno y la viscosidad intrínseca de polietileno como función del volumen de elución, como se muestra en las Ecuaciones 5 y 6:

$$M_{PE} = \left(\frac{K_{PS}}{K_{PE}} \right)^{1/\alpha_{PE}+1} \cdot M_{PS}^{\alpha_{PS}+1/\alpha_{PE}+1} \quad (\text{Ec. 5})$$

y

$$[\eta]_{PE} = K_{PS} \cdot M_{PS}^{\alpha+1} / M_{PE} \quad (\text{Ec. 6})$$

30 El índice de ramificación BR es un método robusto para la caracterización de ramificación de cadena larga. Véase Yau, Wallace W., "Examples of Using 3D-GPC - TREF for Polyolefin Characterization", Macromol. Symp., 2007, 257, 29-45. El índice evita los cálculos de GPC-3D desplazamiento a desplazamiento tradicionalmente usados en la determinación de valores de g' y los cálculos de frecuencia de ramificación en favor de todas las áreas de detector de polímero y los productos de puntos de área. A partir de los datos de GPC-3D, se puede obtener M_w aparente de

muestra por medio del detector de dispersión de luz (LS) usando el método del área máxima. El método evita la proporción de desplazamiento a desplazamiento de la señal del detector de dispersión de luz con respecto a la señal de detector de concentración, tal y como se requiere para la determinación de g' .

$$M_w = \sum_i w_i M_i = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) M_i = \frac{\sum_i C_i M_i}{\sum_i C_i} = \frac{\sum_i LS_i}{\sum_i C_i} = \frac{LS \text{ Area}}{\text{Conc. Area}} \quad (\text{Ec. 7})$$

- 5 El cálculo de área de la Ecuación 7 ofrece más precisión ya que, como área total de muestra, es mucho menos sensible a la variación provocada por el ruido del detector y los ajustes de GPC sobre la línea base y los límites de integración. De manera más importante, el cálculo del área de pico no se ve afectado por las desviaciones de volumen del detector. Similarmente, se obtiene la viscosidad intrínseca de muestra de alta precisión (IV) por medio del método de área mostrado en la Ecuación 8:

$$IV = [\eta] = \sum_i w_i IV_i = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) IV_i = \frac{\sum_i C_i IV_i}{\sum_i C_i} = \frac{\sum_i DP_i}{\sum_i C_i} = \frac{DP \text{ Area}}{\text{Conc. Area}} \quad (\text{Ec. 8})$$

10

en la que DP_i es la señal de presión diferencial controlada directamente por el viscosímetro de forma continua.

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

- 15 Inicialmente, el peso molecular y la viscosidad intrínseca para una muestra de patrón de polietileno, tal como SRM1475a o un equilvanete, se determinan por medio del uso de calibraciones convencionales para peso molecular y viscosidad como una función del volumen de elución, para las Ecuaciones 9 y 10:

$$M_{w,cc} = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) M_i = \sum_i w_i M_i \quad (\text{Ec. 9})$$

y

$$[\eta]_{cc} = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) IV_i = \sum_i w_i IV_i \quad (\text{Ec. 10})$$

20

Se usa la Ecuación 11 para determinar el índice de ramificación gpcBR:

$$gpcBR = \left[\left(\frac{[\eta]_{cc}}{[\eta]} \right) \cdot \left(\frac{M_w}{M_{w,cc}} \right)^{\alpha_{PE}} - 1 \right] \quad (\text{Ec. 11})$$

- 25 en la que $[\eta]$ es la viscosidad intrínseca medida, $[\eta]_{cc}$ es la viscosidad intrínseca procedente de la calibración convencional, M_w es el peso molecular medio expresado en peso medido y $M_{w,cc}$ es el peso molecular medio expresado en eso de la calibración convencional. El M_w por medio de dispersión de luz (LS) usando la Ecuación (7) se denomina comúnmente como M_w absoluto, mientras que $M_{w,cc}$ procedente de la Ecuación (9) usando la curva de calibración de peso molecular GPC convencional con frecuencia se denomina M_w de cadena polimérica. Todos los valores estadísticos con el subíndice "cc" se determinan usando los volúmenes de elución respectivos, la calibración convencional correspondiente como se ha descrito previamente, y la concentración (C) procedente de la respuesta del detector de masas. Los valores que no tienen subíndice son valores medidos basados en el detector de masas, LALLS, y las áreas de viscosímetro. Se ajusta el valor de K_{PE} de forma iterativa hasta que la muestra de
- 30

referencia lineal tenga un valor medido de gpcBR de cero. Por ejemplo, los valores finales de 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.

5 Una vez que se han determinado los valores K y α , se repite el procedimiento usando muestras ramificadas. Se analizan las muestras ramificadas usando las constantes de Mark-Houwink como los valores de calibración "cc" y aplicando las Ecuaciones 7-11.

10 La interpretación de gpcBR es directa. Para los polímeros lineales, gpcBR calculado a partir de la Ecuación 11 es próximo a cero ya que los valores medidos por medio de LS y viscosimetría están próximos al patrón de calibración convencional. Para los polímeros ramificados, gpcBR es mayor que cero, especialmente con niveles elevados de LCB, ya que M_w del polímero medido es mayor que $M_{w,cc}$ calculado, y IV_{cc} calculado es mayor que el IV polimérico medido. De hecho, el valor de gpcBR representa el cambio IV fraccionario debido al efecto de concentración de tamaño molecular como resultado de la ramificación del polímero. Un valor de gpcBR de 0,5 a 2,0 indica un efecto de concentración de tamaño molecular de IV al nivel de 50 % y 200 %, respectivamente, frente a una molécula polimérica lineal de peso equivalente.

15 Para estos Ejemplos particulares, la ventaja de usar gpcBR en comparación con el índice g' y los cálculos de frecuencia de ramificación se debe a la precisión más elevada de gpcBR. Todos los parámetros usados en la determinación del índice de gpcBR se obtienen con buena precisión, y no se ven afectados de manera negativa por la baja respuesta del detector GPC-3D a un peso molecular elevado a partir del detector de concentración. Los errores en la alineación del volumen del detector no afectan a la precisión de la determinación de índice de gpcBR.
20 En otros casos particulares, otros métodos para determinar los momentos M_w pueden resultar preferidos con respecto a la técnica anteriormente mencionada.

Método CEF

25 El análisis de distribución de ramificación polimérica se lleva a cabo por medio de Separación de Elución y Cristalización (CEF) (PolymerChar en España) (B. Monrabal et al, Macromol. Symp. 257, 71-79 (2007)). El instrumento CEF está equipado con tres detectores: un detector de infrarrojos IR4 para medir la concentración de polímero y dos viscosímetros capilares ambos de Polymer ChAR (Valencia, España) y los Detectores de Precisión (Amherst, MA) detector Modelo 2040 de dispersión de luz láser de dos ángulos. Se usa orto-diclorobenceno (ODCB) con 600 ppm de hidroxitolueno butilado antioxidante (BHT) como disolvente. Se hace la preparación de muestra con un dispositivo automático de toma de muestras, durante 2 horas, bajo agitación a 4 mg/ml (a menos que se especifique lo contrario). El volumen de inyección es de 300 μ l. La temperatura superior del horno, en la que se encuentran los detectores y el bucle de inyección, es de 150°C. El perfil de temperatura de CEF es: cristalización a 3°C/min de 110°C a 30°C, equilibrio térmico a 30°C durante 5 minutos, y elución a 3°C/min de 30°C a 140°C. El caudal durante la cristalización es de 0,052 ml/min. El caudal durante la elución es de 0,50 ml/min. Los datos se recogen en un punto de datos/segundo.

35 La columna CEF está rellena de perlas de vidrio de The Dow Chemical Company a 125 micrómetros \pm 6% (MO-SCI Specialty Products) con tubo de acero inoxidable de 1/8 pulgadas. Las perlas de vidrio se lavan con ácido por medio de MO-SCI Specialty. El volumen de la columna es de 2,06 ml. Se lleva a cabo la calibración de la temperatura de columna usando una mezcla de polietileno lineal de Material de Referencia Estándar NIST 1475a (1,0 mg/ml) y Eicosano ($C_{20}H_{42}$) (2 mg/ml) en ODCB. Se calibra la temperatura usando la tasa de calentamiento de elución, de manera que el polietileno lineal NIST 1475a tenga una temperatura máxima a 101,0 °C y Eicosano tenga una temperatura máxima de 30,0 °C. Se calcula la resolución de la columna CEF con una mezcla de polietileno lineal NIST 1475a (1,0 mg/ml) y hexacontano (Fluka, purum, \geq 97,0%) (1mg/ml). Se logra una separación de línea base de hexacontano y polietileno NIST 1475a. El área de hexacontano ($C_{60}H_{122}$) (de 35,0 a 67,0 °C) con respecto al área de NIST 1475a, de 67,0 a 110,0 °C, es de 50 a 50, y la cantidad de fracción soluble por debajo de 35,0 °C es < 1,8 % en peso.
45

La resolución de la columna se define por medio de la siguiente ecuación:

$$\text{Resolución} = \frac{\text{Temperatura pico de NIST 1475a} - \text{Temperatura pico de Hexacontano}}{\text{Anchura a mitad de altura de NIST 1475a} + \text{Anchura a mitad de altura de Hexacontano}}$$

La resolución de columna es de 6,0.

50 El valor de trefBR es un parámetro de ramificación de cadena larga determinado a partir de datos CEF como se describe en Yau, Wallace, W. "Examples of Using 3D-GPC-TREF for Polyolefin Characterization", Macromol. Symp. 2007, 257, 29-45. El trefBR se calcula como se muestra:

$$t_{refBR} \equiv \left[\frac{K * M_{wLS}^{\alpha}}{[\eta]_{T_{refV}}} \right] - 1$$

donde: $\alpha = 0,725$, $\text{Log}K = -3,355$ para polietileno

Los siguientes ejemplos ilustran, pero no limitan explícitamente ni por implicación la presente invención.

Parte Experimental

5 Polimerización Representativa - Dos Zonas de Reacción Separadas

Se separó en dos zonas iguales un reactor de autoclave continuo de "300 ml" de alta presión con un tabique deflector (véase la Figura 3), se presurizó con etileno hasta 28.000 psi, a un caudal de flujo de etileno de 15 libras/hora. Se añadió propileno en una corriente de etileno a 3 % en moles, basado en la cantidad de etileno añadido al proceso de polimerización. Se calentó la mezcla resultante hasta 195 °C. Se añadieron cocatalizador MMAO y el catalizador (CATA), al reactor, a la primera zona, para producir concentraciones en el reactor iguales a 8,2 ppm en moles de A1 y 0,016 ppm en moles de Zr; cada "ppm" estaba basado en la cantidad total de etileno añadido al proceso de polimerización. El catalizador fue dimetil[(2,2'-[1,3 propanodiolbis(oxi-kO)]bis[3",5,5"-tris(1,1-dimetiletil)-5'-metil[1,1':3',1" terfenil]-2'-olato-kO]](2-)- de circonio, (OC-6-33)- (véase la Publicación Internacional N°. WO 2007/136494 (Cat. A11), incorporada por completo por referencia en la presente memoria).

15 Se transfirió el polímero basado en etileno desde la primera zona de reactor hasta la segunda zona de reactor, junto con etileno. Se añadió peróxido a la segunda zona de reactor para producir una concentración en la segunda zona de 2,1 ppm en moles, basado en la cantidad total de etileno añadido al proceso de polimerización.

Se produjo la composición polimérica basada en etileno a 0,78 lb/h (densidad = 0,9296 g/cc, índice en masa fundida (MI o I2) = 1,12 dg/min). Véase Tabla 1 (Ejemplo 2).

20 Tabla 1

| Ejemplo | Flujo C2 (mol/h) | CAT A (ppm en moles) | MMAO (ppm en moles) | PO (ppm en moles) | H2 (mol/h) | C3 (mol/h) | Temp Zona 1 (C) | Temp Zona 2 (C) | MI (dg/min) | Densidad (g/cc) | Conversión (%)* |
|---------|------------------|----------------------|---------------------|-------------------|------------|------------|-----------------|-----------------|-------------|-----------------|-----------------|
| 1 | 242 | 0,027 | 8.35 | 6,8 | 0,411 | 3,78 | 210 | 228 | 1,05 | 0,9215 | 11,4 |
| 2 | 242 | 0,016 | 8,2 | 2,1 | 0,7 | 7,01 | 196 | 199 | 1,12 | 0,9296 | 5,2 |
| 3 | 242 | 0,031 | 8,24 | 3 | 0,3 | 7,3 | 227 | 220 | 0,19 | 0,9379 | 10,2 |
| 4** | 194 | 0,047 | 13,8 | 2,8 | 0 | 6,4 | 208 | 230 | 8,08 | 0,9226 | 7,9 |
| 5** | 194 | 0,049 | 14 | 2,8 | 0 | 5,82 | 210 | 240 | 4,48 | 0,9245 | 8,54 |
| 6** | 194 | 0,055 | 13,6 | 2,72 | 0 | 5,35 | 216 | 240 | 0,64 | 0,9279 | 9,26 |

* % Conversión = [(libras de composición polimérica basada en etileno producidas por hora) / (libras de etileno alimentado por hora)] x 100.

** MI y densidad medidas de la composición que contiene cantidades de ppm de estabilizadores (1330 ppm IRGANOX 1010 y 670 ppm IRGANOX 168).

Polimerización Representativa - Una Zona de Reacción

25 Se presurizó un reactor de autoclave continuo de "300 ml" de alta presión (véase la Figura 4) con etileno hasta 28.000 psi, a un caudal de etileno de 12 libra/h. Se añadió propileno a 1 % en moles, basado en la cantidad total de etileno añadido al proceso de polimerización, al interior de la corriente de etileno. Se calentó esta mezcla hasta 220°C. Se añadió peróxido (PO) para producir una concentración en el reactor de 1,5 ppm en moles, basado en la cantidad total de etileno añadido al proceso de polimerización. Se añadieron cocatalizador MMAO y CAT A al

reactor, para producir concentraciones en el reactor iguales a 16,8 ppm en moles de Al y 0,071 ppm en moles de Zr; cada "ppm" estaba basado en la cantidad total de etileno añadido al proceso de polimerización. Se produjo una composición de polietileno a 0,72 libras/h de polietileno (densidad = 0,9275 g/cc, índice en masa fundida (MI o I2) = 1,92 dg/min). Véase la Tabla 2 (Ejemplo 7).

5 Tabla 2

| Muestra | Flujo C2 (mol/h) | CAT (ppm en moles) | A (ppm en moles) | MMAO (ppm en moles) | PO (ppm en moles) | H2 (mol/h) | C3 (mol/h) | Temp reactor (C) | MI (dg/min) | densidad (g/cc) | Conversión (%)* |
|---------|------------------|--------------------|------------------|---------------------|-------------------|------------|------------|------------------|-------------|-----------------|-----------------|
| 7** | 194 | 0,071 | | 16,8 | 1,5 | 0 | 2,16 | 218 | 1,92 | 0,9275 | 6,02 |
| 8** | 194 | 0,054 | | 12,6 | 1,5 | 0 | 1,96 | 227 | 0,81 | 0,9244 | 8,09 |
| 9** | 194 | 0,051 | | 12,2 | 1,25 | 0 | 2,11 | 232 | 0,76 | 0,9264 | 7,72 |
| 10** | 194 | 0,051 | | 12,2 | 1 | 0 | 2,52 | 227 | 0,29 | 0,9287 | 6,29 |
| 11** | 194 | 0,04 | | 12,2 | 0,4 | 0 | 1,91 | 254 | 12,83 | 0,9279 | 6,46 |
| 12** | 194 | 0,064 | | 20,7 | 0,6 | 0 | 1,16 | 260 | 563 | 0,9242 | 8,26 |

* % Conversión = [(libras de composición polimérica basada en etileno producidas por hora) / (libras de etileno alimentado por hora)] x 100.

** MI y densidad medidas de la composición que contiene cantidades de ppm de estabilizadores (1330 ppm IRGANOX 1010 y 670 ppm IRGANOX 168).

DSC de los Ejemplos

10 Los resultados de DSC de los Ejemplos de la Tabla 1 y 2 se muestran en la Tabla 2 y en las Figuras 5 y 6. La Figura 7 muestra un diagrama de "la temperatura de fusión de pico más elevada frente al calor de fusión" para los Ejemplos 1-12 en los cuales los números de Ejemplo se muestran en la figura, en comparación con los resultados de WO 2009/114661. Los Ejemplos 8-9 y el Ejemplo 12 son de baja densidad (0,9242 - 0,9264 g/cc) y se produjeron en una zona de reacción.

Tabla 3: Temperaturas de fusión (Tm), Calor de Fusión, % de Cristalinidad, y Temperaturas de Cristalización (Tc) De DSC de los Ejemplos 1 - 12.

| Ejemplo | Tm (°C) | Tm2 (°C) | Tm3 (°C) | Calor de fusión (J/g) | % de crist. | Tc (°C) | Tc2 (°C) | Tc3 (°C) |
|---------|---------|----------|----------|-----------------------|-------------|---------|----------|----------|
| 1 | 113,1 | | | 151,5 | 51,9 | 101,0 | 63,8 | |
| 2 | 123,9 | 109,0 | | 160,2 | 54,9 | 111,9 | 102,5 | 66,4 |
| 3 | 128,4 | 104,8 | | 185,4 | 63,5 | 116,7 | NM | |
| 4 | 123,8 | 121,2 | 102,2 | 157,0 | 53,8 | 109,7 | 95,5 | 60,7 |
| 5 | 123,9 | 102,0 | | 160,1 | 54,8 | 111,7 | 95,0 | |
| 6 | 124,9 | 103,8 | | 163,1 | 55,9 | 113,2 | 97,2 | |
| 7 | 114,8 | | | 155,1 | 53,1 | 102,5 | 65,8 | |
| 8 | 112,2 | | | 158,5 | 54,3 | 103,2 | 64,4 | |

| Ejemplo | Tm (°C) | Tm2 (°C) | Tm3 (°C) | Calor de fusión (J/g) | % de crist. | Tc (°C) | Tc2 (°C) | Tc3 (°C) |
|---------|---------|----------|----------|-----------------------|-------------|---------|----------|----------|
| 9 | 111,5 | | | 159,7 | 54,7 | 104,3 | 64,6 | |
| 10 | 124,3 | 110,8 | | 166,8 | 57,1 | 110,4 | 65,5 | |
| 11 | 124,8 | 108,5 | | 163,7 | 56,1 | 111,5 | 102,5 | 64,0 |
| 12 | 112,0 | | | 161,4 | 55,3 | 103,3 | 62,2 | |

TDGPC (Detector Triple GPC o GPC-3D) de los Ejemplos

5 Se analizaron los Ejemplos 1-12 por medio de una técnica de GPC-3D como se ha descrito anteriormente con los resultados de la Tabla 4 y las Figuras 8 y 9. Los Ejemplos muestran un amplio intervalo de propiedades con pesos moleculares medidos expresados en peso de 39.540-127.730 g/mol, distribuciones de peso molecular de $M_w/M_n = 3,88-7,81$, $gpcBR = 0,160-4,06$, en la que $gpcBR$ representa una medida relativa de la ramificación de cadena larga, y $M_w(abs)/M_w(gpc) = 1,18-4,51$, en la que el material lineal tiene un $M_w(abs)/M_w(gpc) \sim 1$.

Tabla 4: Resultados de Cromatografía de Permeabilidad de Gel de Detector Triple (TDGPC) de los Ejemplos 1-12.

| Ejemplo | Mn (g/mol) | Mw (g/mol) | Mw/Mn | gpcBR | Mw (abs)/Mw (GPC) |
|---------|------------|------------|-------|-------|-------------------|
| 1 | 14.680 | 108.630 | 7,40 | 4,055 | 4,51 |
| 2 | 15.720 | 61.050 | 3,88 | 0,447 | 1,43 |
| 3 | 17.020 | 80.170 | 4,71 | 0,160 | 1,18 |
| 4 | 9.360 | 46.750 | 4,99 | 0,932 | 1,87 |
| 5 | 7.960 | 49.560 | 6,23 | 0,757 | 1,75 |
| 6 | 9.930 | 68.190 | 6,87 | 0,883 | 1,81 |
| 7 | 14.450 | 75.780 | 5,24 | 2,312 | 3,20 |
| 8 | 16.360 | 127.730 | 7,81 | 3,752 | 4,09 |
| 9 | 15.770 | 98.070 | 6,22 | 2,928 | 3,67 |
| 10 | 18.130 | 98.560 | 5,44 | 1,519 | 2,31 |
| 11 | 9.470 | 61.440 | 6,49 | 1,636 | 2,43 |
| 12 | 5.420 | 39.540 | 7,30 | 1,717 | 2,79 |

10 CEF de los Ejemplos

15 Los CEF de los Ejemplos se resume en las Tablas 5-6 y las Figuras 10-14. La mayoría de los ejemplos contienen dos fracciones, siendo una de ellas una fracción de temperatura elevada. Para los Ejemplos 2-6, esta fracción de temperatura elevada fue mayor que 86 °C y los valores de t_{refBR} de esta fracción que se muestran en la Tabla 5 para estos Ejemplos son de 0,73-2,74, indicando una ramificación de cadena larga sobre la fracción de temperatura elevada. Para los Ejemplos 8-11, se calculó el valor de t_{refBR} a temperaturas mayores que 91 °C, y los valores de t_{refBR} fueron 1,93-4,24, indicando una ramificación de cadena larga sobre la fracción de temperatura elevada.

ES 2 524 430 T3

Tabla 5: Resultados de CEF de los Ejemplos 1-6.

| | Ejemplo | Ejemplo 1 | Ejemplo 2 | Ejemplo 3 | Ejemplo 4 | Ejemplo 5 | Ejemplo 6 |
|-------------|---------------------|------------------|-----------------------|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Total | Mw(LS90) (g/mol) | 597.339 | 104.881 | 132.739 | 191.458 | 225.398 | 242.628 |
| Polímero | IV (g/ml) | 0,799 | 0,616 | 1,119 | 0,565 | 0,629 | 0,85 |
| Temperatura | Zona 1 | 26,01 34,96 | a 26 a 34,96 | 26,69 31,95 | a 25,72 31,96 | a 25,72 31,95 | a 25,72 31,98 |
| Intervalo | Zona 2 | 35,01 59,97 | a 35,01 59,94 | a 32 a 86,02 | 32 a 85,99 | 32 a 85,99 | 32,03 86,25 |
| (°C) | Zona 3 | 60,01 79,98 | a 60,01 88,97 | a 86,1 109,99 | a 86,09 109,98 | a 86,09 109,97 | a 86,37 109,95 |
| | Zona 4 | 80,04 99,98 | a 89,01 99,99 | | | | |
| | Zona 5 | 100,02 107,96 | a 100,05 107,99 | | | | |
| Pico | Zona 1 | 30,6 | 31,0 | 29,1 | 28,5 | 28,7 | 28,7 |
| Temperatura | Zona 2 | 59,9 | 59,9 | 73,9 | 72,2 | 71,3 | 73,4 |
| (°C) | Zona 3 | 80,0 | 79,4 | 98,1 | 97,4 | 97,5 | 98,1 |
| molecular | Zona 1 | 0,18 | 0,28 | 0,03 | 0,05 | 0,06 | 0,04 |
| Producto | Zona 2 | 0,02 | 0,01 | 0,30 | 0,75 | 0,68 | 0,62 |
| | Zona 3 | 0,29 | 0,46 | 0,67 | 0,19 | 0,26 | 0,34 |
| | Zona 4 | 0,51 | 0,23 | | | | |
| | Zona 5 | | 0,02 | | | | |
| Mw (g/mol) | Zona 1 | 2.966 | 1.022 | | 3.470 | | 3.200 |
| | Zona 2 | | | 57.983 | 128.394 | 148.307 | 146.739 |
| | Zona 3 | 374.796 | 107.676 | 171.124 | 488.455 | 478.914 | 445.770 |
| | Zona 4 | 945.823 | 214.765 | | | | |
| Viscosidad | Zona 1 | | | | | 0,10 | 0,01 |
| Viscosidad | Zona 2 | | | 0,33 | 0,35 | 0,34 | 0,41 |
| (IV) (g/dL) | Zona 3 | 0,64 | 0,57 | 1,59 | 1,57 | 1,51 | 1,76 |
| | Zona 4 | 1,12 | 1,43 | | | | |

ES 2 524 430 T3

| | Ejemplo | Ejemplo 1 | Ejemplo 2 | Ejemplo 3 | Ejemplo 4 | Ejemplo 5 | Ejemplo 6 |
|--------|---------|-----------|-----------|-----------|------------------|-----------|------------------|
| trefBR | Zona 1 | | | | | | 20,93 |
| | Zona 2 | | | 2,86 | 5,34 | 6,35 | 5,06 |
| | Zona 3 | 6,54 | 2,42 | 0,73 | 2,74 | 2,84 | 2,13 |
| | Zona 4 | 7,50 | 1,27 | | | | |

Tabla 6: Resultados CEF de los Ejemplos 7-12.

| | | Ejemplo 7 | Ejemplo 8 | Ejemplo 9 | Ejemplo 10 | Ejemplo 11 | Ejemplo 12 |
|-------------|---------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|-------------------|-------------------|
| Total | Mw(LS90) (g/mol) | 258.633 | 635.037 | 486.675 | 329.464 | 345.972 | 255.816 |
| Polímero | IV (g/ml) | 0,817 | 0,758 | 0,849 | 0,92 | 0,589 | 0,446 |
| Temperatura | Zona 1 | 26,32 a 31,96 | 26,32 a 31,99 | 26,32 a 31,99 | 26,32 a 32 | 26,35 a 31,98 | 26,35 a 31,99 |
| Intervalo | Zona 2 | 32,01 a 93,56 | 32,02 a 94,3 | 32,04 a 93,19 | 32,05 a 93,02 | 32,02 a 91,7 | 32,04 a 95,48 |
| (oC) | Zona 3 | 93,68 a 109,98 | 94,38 a 109,96 | 93,29 a 109,97 | 93,1 a 109,95 | 91,79 a 109,97 | 95,56 a 109,95 |
| Pico | Zona 1 | 28,9 | 29,2 | 29,1 | 29,2 | 29,3 | 29,2 |
| Temperatura | Zona 2 | 85,2 | 82,8 | 82,8 | 83,2 | 80,9 | 80,4 |
| (oC) | Zona 3 | 93,7 | 97,1 | 98,6 | 99,4 | 99,0 | 96,0 |
| molecular | Zona 1 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,04 | 0,07 |
| Producto | Zona 2 | 0,98 | 0,94 | 0,90 | 0,75 | 0,81 | 0,93 |
| | Zona 3 | 0,00 | 0,04 | 0,08 | 0,23 | 0,15 | 0,00 |
| Mw (g/mol) | Zona 1 | | | | | | 2.634 |
| | Zona 2 | 251.296 | 638.495 | 476.825 | 315.827 | 316.122 | 267.513 |
| | Zona 3 | | 846.341 | 709.335 | 401.272 | 595.234 | |
| Viscosidad | Zona 1 | | | | | | |
| Viscosidad | Zona 2 | 0,83 | 0,71 | 0,77 | 0,70 | 0,49 | 0,49 |
| (IV) (g/dL) | Zona 3 | | 1,88 | 1,89 | 1,74 | 1,29 | |
| trefBR | Zona 1 | | | | | | |

ES 2 524 430 T3

| | | Ejemplo 7 | Ejemplo 8 | Ejemplo 9 | Ejemplo 10 | Ejemplo 11 | Ejemplo 12 |
|--|--------|-----------|-----------|-----------|------------|-------------------|------------|
| | Zona 2 | 3,35 | 4,08 | 6,54 | 5,14 | 7,84 | 6,76 |
| | Zona 3 | | 3,65 | 3,08 | 1,93 | 4,24 | |

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para formar una composición polimérica basada en etileno, que comprende al menos lo siguiente:

Etapa 1: polimerizar un primer polímero basado en etileno en presencia de al menos un catalizador molecular y un agente de transferencia de cadena de hidrocarburos, y a una presión de polimerización de al menos 14.000 psi;

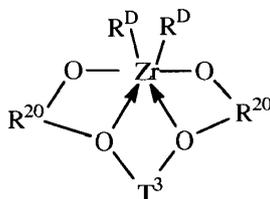
5 Etapa 2: polimerizar un segundo polímero basado en etileno.

2. El proceso de la Reivindicación 1, en el que el segundo polímero basado en etileno se polimeriza en presencia de un iniciador de radicales libres.

3. El proceso de la Reivindicación 1 ó 2, en el que el primer polímero basado en etileno y el segundo polímero basado en etileno se polimerizan de forma simultánea.

10 4. El proceso de la Reivindicación 1 ó 2, en el que el primer polímero basado en etileno se polimeriza en primer lugar, y en el que el segundo polímero basado en etileno se polimeriza en presencia del primer polímero basado en etileno.

5. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador molecular es un complejo de circonio de un ariloxiéter polivalente correspondiente a la fórmula:



15 en la que R^{20} , de manera independiente en cada aparición, es un grupo aromático sustituido de manera inerte o aromático divalente, que presenta cada uno de 5 a 20 átomos sin contar hidrógeno;

T^3 es un hidrocarburo divalente o un grupo silano, que tiene cada uno de 1 a 20 átomos sin contar hidrógeno, o uno de sus derivados sustituidos de forma inerte; y

20 R^D , independientemente en cada aparición, es un grupo de ligando monovalente que tiene de 1 a 20 átomos, sin contar hidrógeno, o dos grupos R^D juntos son un grupo de ligando divalente que tiene de 1 a 40 átomos, sin contar hidrógeno.

6. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador molecular es soluble en etileno supercrítico.

25 7. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero basado en etileno primero se polimeriza en presencia de un cocatalizador de alumoxano.

8. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el iniciador de radicales libres es un peróxido.

30 9. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la temperatura de polimerización de la Etapa 1 es mayor o igual que 195 °C.

10. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que no se añade hidrógeno a la Etapa 1 o a la Etapa 2.

11. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el proceso además comprende polimerizar un tercer polímero basado en etileno.

35 12. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se añade al menos un alquil aluminio al proceso tras la Etapa 2.

13. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se añade al menos un polialquilen glicol al proceso tras la Etapa 2.

14. Una composición polimérica formada por medio del proceso de las reivindicaciones anteriores.

40 15. La composición polimérica de la Reivindicación 14, en la que la composición polimérica tiene una fracción en CEF, a una temperatura de al menos 85 °C, de al menos un porcentaje de 5 % en peso (basado en el peso de la composición polimérica) y que tiene un valor trefBR mayor que 0,5.

16. Una composición que comprende la composición polimérica de la Reivindicación 14 o Reivindicación 15, y al menos un aditivo.

17. Un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de la composición de cualquiera de las Reivindicaciones 14-16.

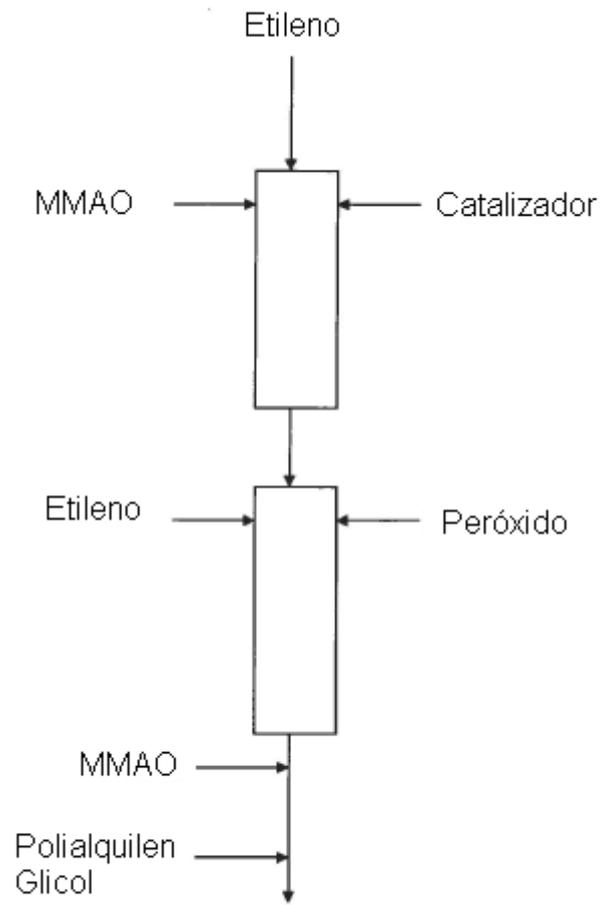


FIGURA 1

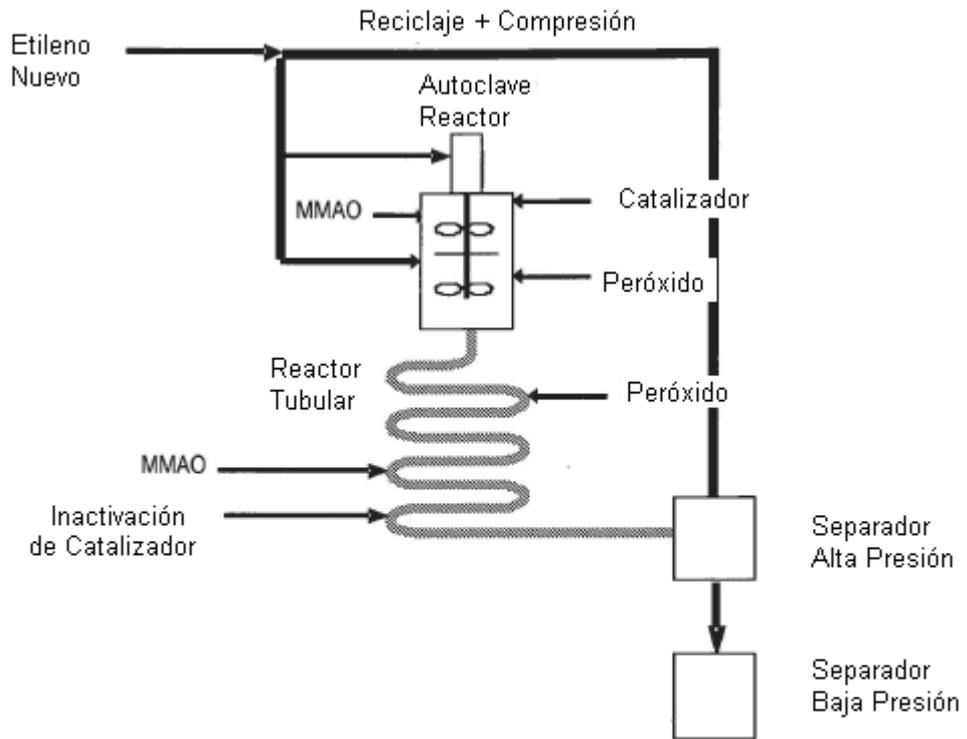


FIGURA 2

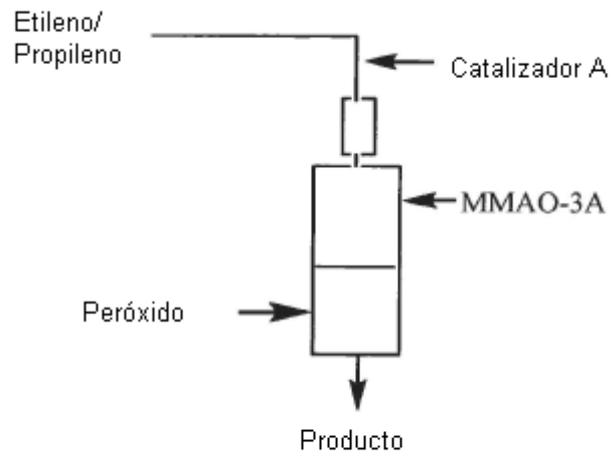


FIGURA 3

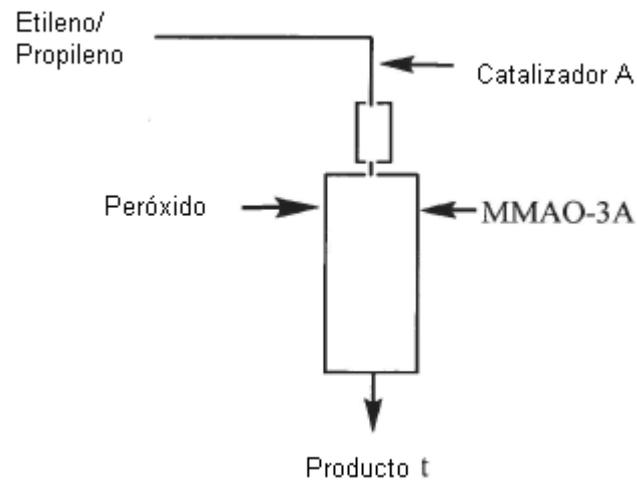


FIGURA 4

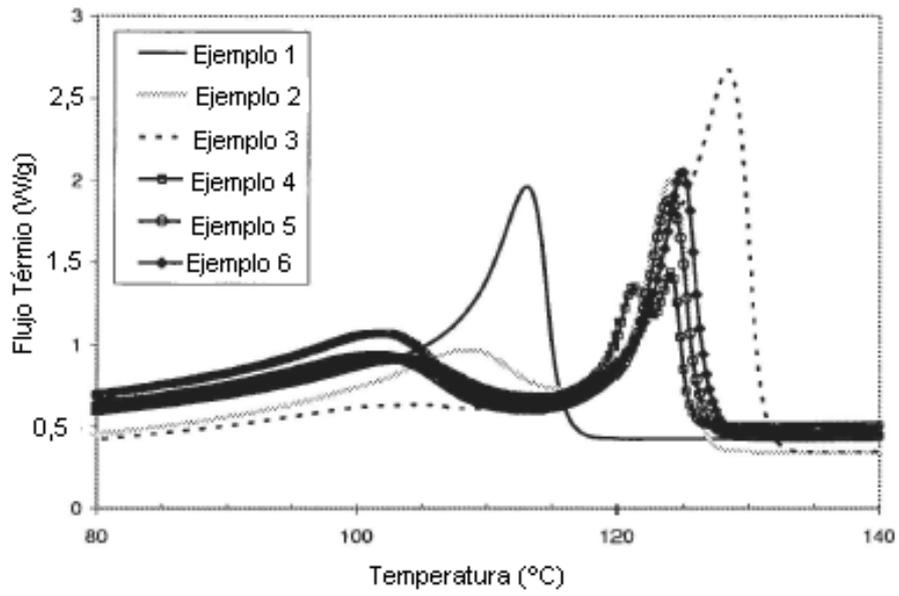


FIGURA 5

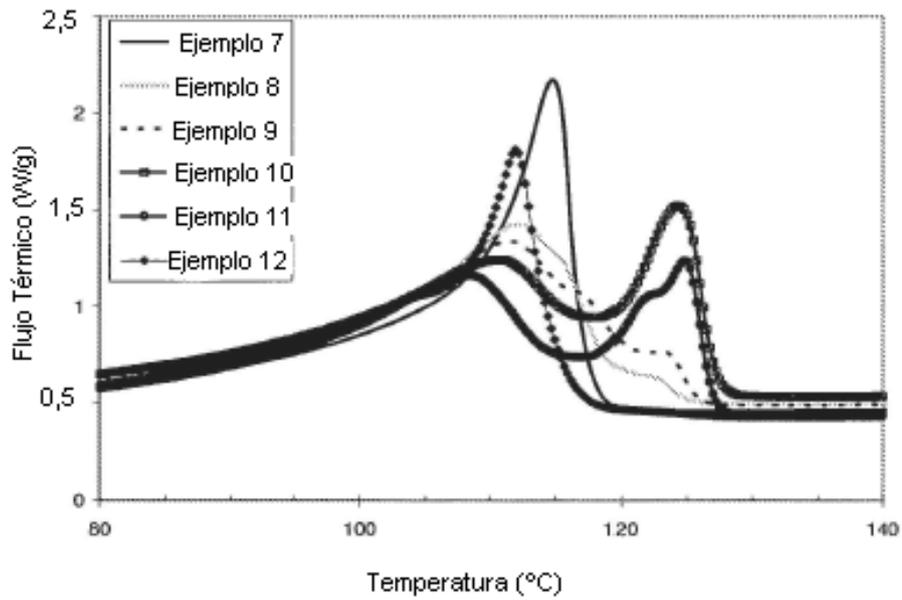


FIGURA 6

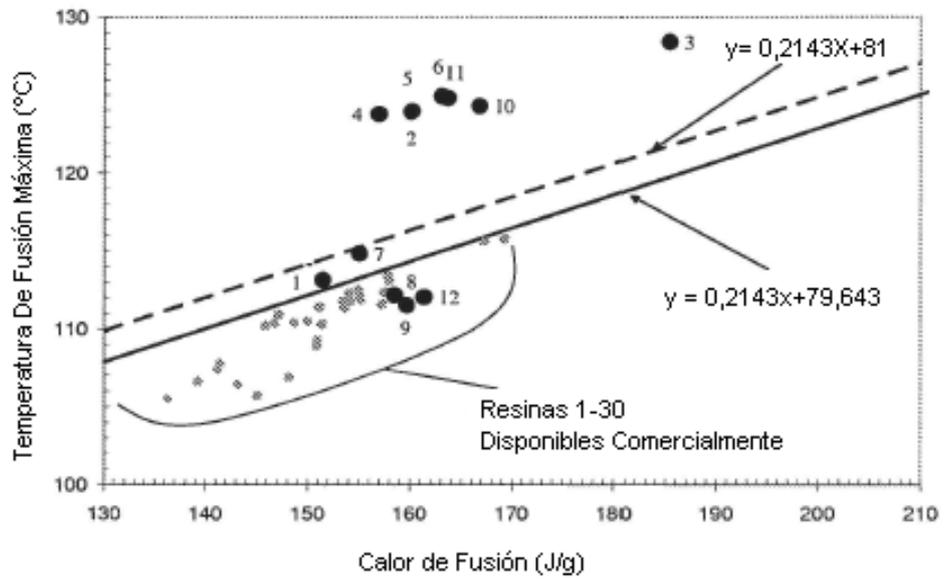


FIGURA 7

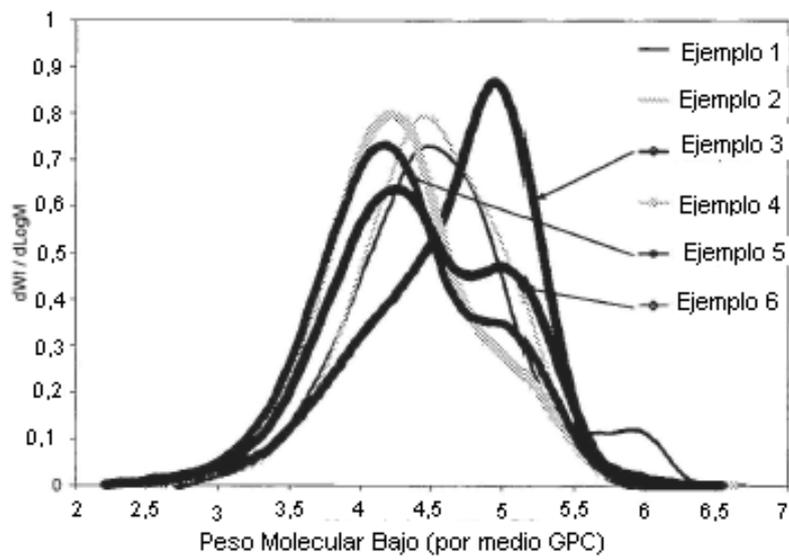


FIGURA 8

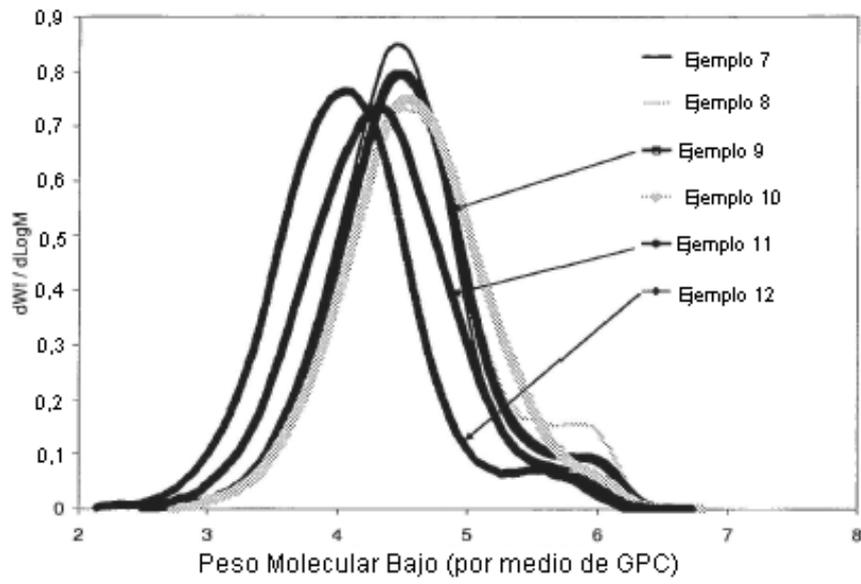


FIGURA 9

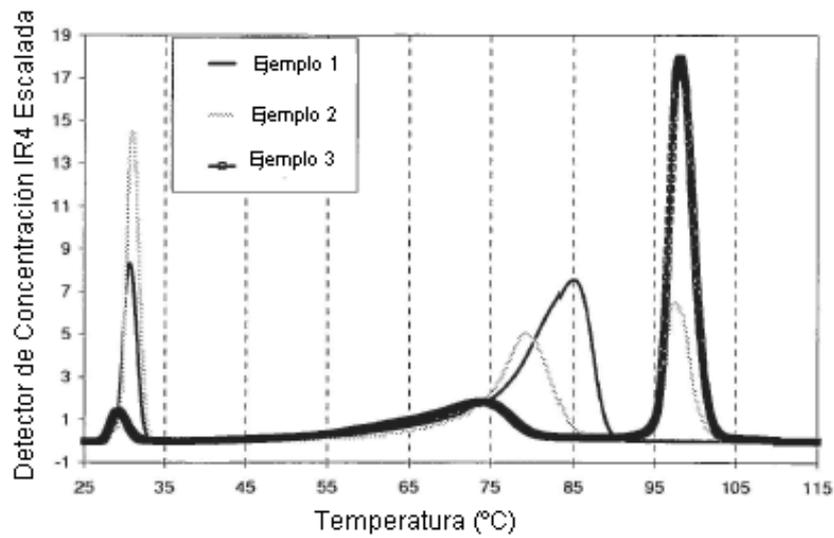


FIGURA 10

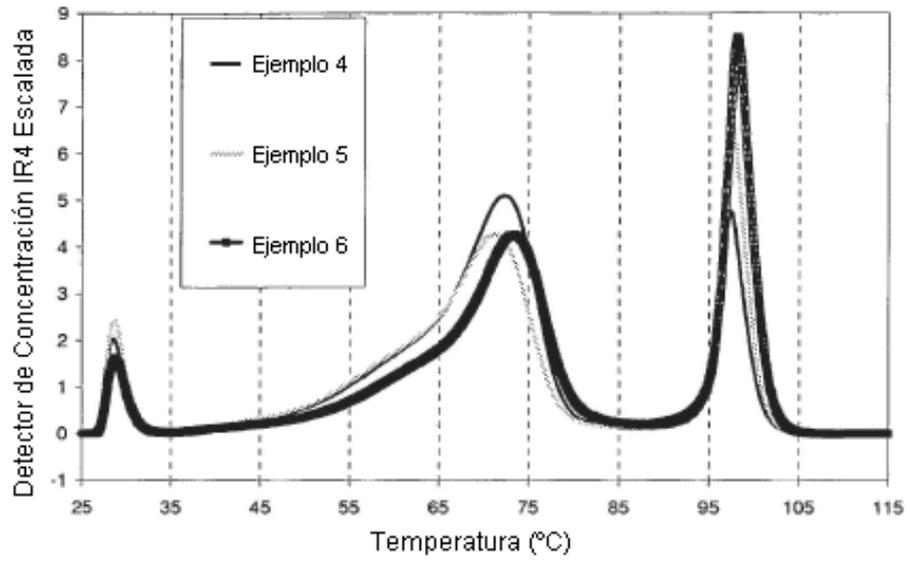


FIGURA 11

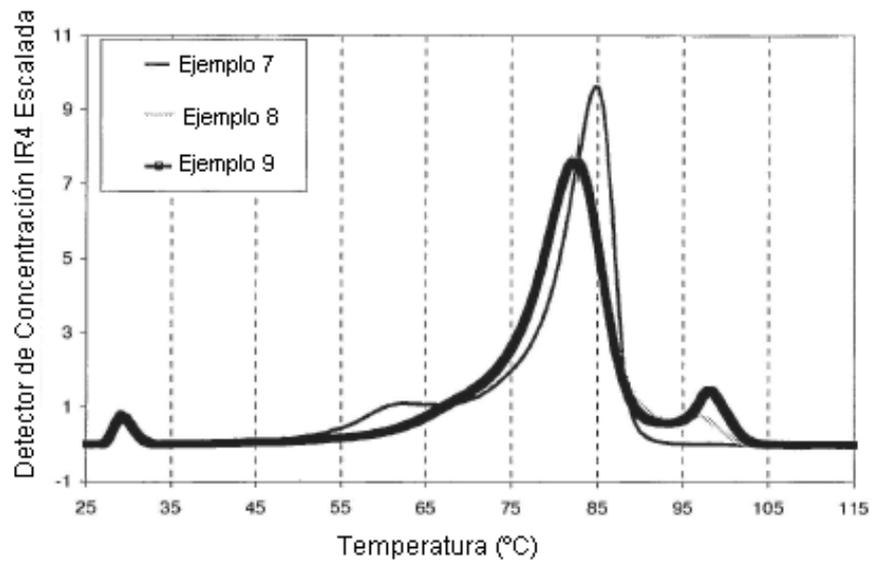


FIGURA 12

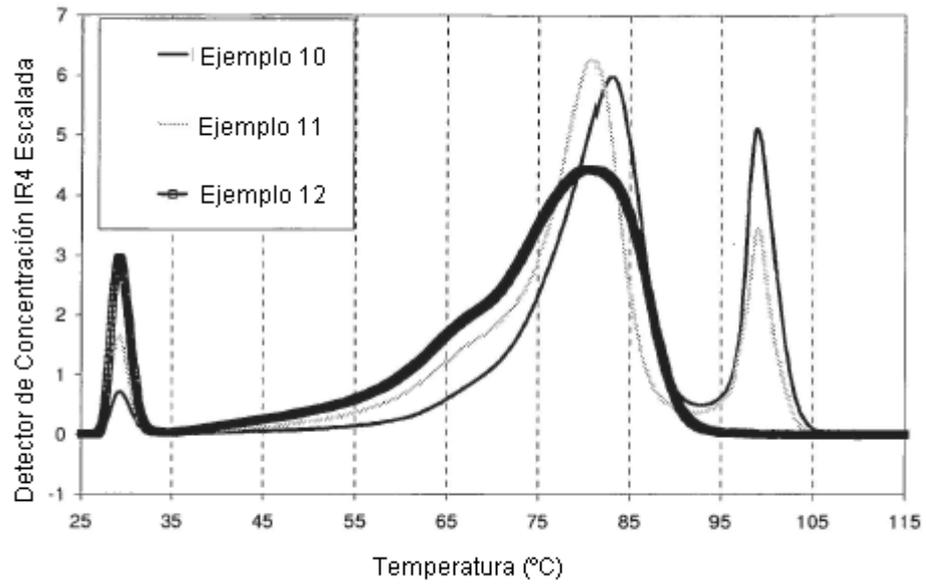


FIGURA 13