

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 530 861**

51 Int. Cl.:

C08F 210/02 (2006.01)

C08F 2/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.10.2011 E 11770304 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.12.2014 EP 2632961**

54 Título: **Polímeros basados en etileno y procedimientos para los mismos**

30 Prioridad:

29.10.2010 US 408124 P

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

06.03.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**OSBY, JOHN O. y
DEMIRORS, MEHMET**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 530 861 T3

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

DESCRIPCIÓN

Polímeros basados en etileno y procedimientos para los mismos

Antecedentes

5 El polietileno de baja densidad convencional (LDPE) tiene buena procesabilidad, sin embargo, cuando se usa en aplicaciones de películas, se desea aún resistencia en estado fundido incrementada.

10 La publicación de EE.UU. No. 2008/0242809 describe un procedimiento para la preparación de un copolímero de etileno y un comonómero, y en el que la polimerización tiene lugar en un reactor tubular, a una temperatura máxima entre 290°C y 350°C. El comonómero es un (met)acrilato di-funcional o de funcionalidad más alta, y el comonómero se usa en una cantidad entre 0,008 por ciento en moles y 0,200 por ciento en moles, con relación a la cantidad de copolímero de etileno.

La publicación internacional No. WO 2007/110127 describe una composición de revestimiento por extrusión que comprende un copolímero de etileno. El copolímero de etileno se obtiene por un procedimiento de polimerización en un reactor tubular a una temperatura máxima entre 300°C y 350°C, y el comonómero es un α,ω -alcadieno bifuncional.

15 La patente de EE.UU. No. 5.539.075 describe la polimerización de etileno y por lo menos un monómero, que es copolimerizable con etileno, e incluye un comonómero poliinsaturado que tiene una cadena de por lo menos ocho átomos de carbono y por lo menos dos dobles enlaces no conjugados, de los que por lo menos uno es terminal. La polimerización tiene lugar a una presión de 100-300 MPa, y una temperatura de 80°-300°C, bajo la acción de un radical iniciador. El comonómero poliinsaturado preferentemente es un α,ω -alcadieno que tiene 8-16 átomos de carbono, y el más preferido es 1,9-decadieno. Aparte del comonómero poliinsaturado, la polimerización puede implicar también otro monómero de vinilo insaturado, que contiene preferentemente por lo menos un grupo funcional seleccionado del grupos hidroxilo, grupos alcoxi, grupos carbonilo, grupos carboxilo y grupos éster. Los copolímeros de etileno producidos tienen un incrementado grado de insaturación, que se puede usar para reticular el copolímero de etileno o injertar grupos reactivos.

20

25 La publicación internacional No. WO 97/45465 describe un copolímero de etileno insaturado, un método para producirlo, y su uso para producir estructuras reticuladas. El copolímero de etileno insaturado comprende un polímero obtenido por polimerización por radicales, por medio de un procedimiento a alta presión de etileno y por lo menos un monómero, que es copolimerizable con etileno, e incluye un comonómero diinsaturado de la fórmula (I): $H_2C=CH-O-R-CH=CH_2$, en la que $R = -(CH_2)_m-O-$, $-(CH_2CH_2O)_n-$, o $-CH_2-C_6H_{10}-CH_2-O-$, $m = 2-10$, y $n = 1-5$. Preferentemente, el comonómero de fórmula (I) es 1,4-butanodiol-divinil-éter.

30

Tung, L.H., et al., Preparation of Polystyrene with Long Chain Branches via Free Radical Polymerization, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., (1981), 19, 2027-39, describe el uso de pequeñas cantidades de monómeros de transferencia de cadena para copolimerizar con estireno, por radicales libres. De los comonómeros examinados, el vinilbenciltiol, dio poliestireno con una estructura ramificada. Las ramas se describe que ocurren principalmente en el extremo de bajo peso molecular de la distribución. Se encontró también que el vinilbenciltiol era un agente efectivo para el ensanchamiento de la distribución de peso molecular.

35

Tung, L.H., Branching Kinetics in Copolymerization of Styrene with a Chain-Transfer Monomer, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., (1981), 19, 3209-3217, describe el uso de cinéticas de polimerización para calcular el peso molecular teórico y el grado de ramificación para la polimerización con estireno con un monómero de transferencia de cadena (por ejemplo, vinilbenciltiol).

40

Liu, J., et al., Branched Polymer via Free Radical Polymerization of Chain Transfer Monomer: A Theoretical and Experimental Investigation, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., (2007), 46, 1449-59, describe un modelo matemático para la polimerización por radicales libres de monómeros de transferencia de cadena que contienen tanto grupos vinilo polimerizables como grupos de telógeno. Se describe que la arquitectura molecular del polímero es pronosticada según el modelo desarrollado, que se validó experimentalmente por la homopolimerización de 4-vinilbenciltiol (VBT), y su copolimerización con estireno.

45

Sin embargo, como se discutió, sigue habiendo una necesidad de polímeros basados en etileno, tales como polietileno de baja densidad (LDPE), con resistencia en estado fundido mejorada, especialmente para aplicaciones de películas. Hay una necesidad adicional de tales polímeros con un bajo contenido insoluble. Estas necesidades y otras se han satisfecho con la siguiente invención.

50

Sumario de la invención

La invención proporciona un polímero basado en etileno formado de por lo menos lo siguiente: etileno y un "agente de transferencia de cadena monomérico (CTA monomérico) que comprende un "extremo de copolimerización" y un "extremo de transferencia de cadena", como se describe en las reivindicaciones.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 representa el perfil de ^1H RMN para el polímero de control A-0 (perfil inferior) y el perfil de ^1H RMN para el polímero A-3 de la invención (perfil superior)

5 La Figura 2 es un gráfico de la viscosidad extensional frente al tiempo para el polímero B-3 basado en etileno de la invención, a velocidades de deformación de Hencky de 10 s^{-1} , $1,0\text{ s}^{-1}$ y $0,1\text{ s}^{-1}$, y a 150°C . En esta figura “ Eta^* ” es la viscosidad de cizalladura en Pa.s.

Descripción detallada

10 Como se discutió anteriormente, en un primer aspecto, la invención proporciona un polímero basado en etileno formado de por lo menos lo siguiente: etileno y un “agente de transferencia de cadena monomérico (CTA monomérico)”, que comprende un “extremo de copolimerización” y un “extremo de transferencia de cadena”.

Las siguientes realizaciones valen tanto para el primero como el segundo aspecto de la invención, excepto cuando se mencione.

En una realización, en el primer aspecto, el “agente de transferencia de cadena monomérico” no es un “monómero diinsaturado no conjugado”.

15 En una realización, el polímero basado en etileno comprende, en forma reaccionada, por lo menos 0,075 moles del CTA monomérico por 1.000 moles de carbonos de la cadena principal de polímero basado en etileno, basado en el peso del polímero.

20 En una realización, el polímero basado en etileno comprende, en forma reaccionada, menos o igual a 10 moles de CTA monomérico por 1.000 moles de carbonos de la cadena principal de polímero basado en etileno, basado en el peso del polímero.

En una realización, el polímero basado en etileno comprende, en forma reaccionada, menos o igual a 5 moles de CTA monomérico por 1.000 moles de carbonos de la cadena principal de polímero basado en etileno, basado en el peso del polímero.

25 En una realización, el polímero basado en etileno comprende, en forma reaccionada, por lo menos 0,03% en peso del CTA monomérico, basado en el peso del polímero.

En una realización, el polímero basado en etileno tiene una resistencia en estado fundido [MS] (cN) e índice de fusión I2 (g/10 min) según la siguiente ecuación:

$$[\text{MS}] > 15,5 \cdot \text{EXP}[-(\log(I_2))/1,07] - 2,4$$

30 En una realización, el polímero basado en etileno tiene un factor de endurecimiento por deformación (SHF) mayor de 3, a velocidades de deformación de Hencky de 10 s^{-1} a $0,1\text{ s}^{-1}$, y a 150°C . El SHF es la relación de la viscosidad extensional a tres veces la viscosidad de cizalladura en el mismo tiempo de medida y la misma temperatura. El “tiempo de medida” se define como la relación de “tres” a la “velocidad de deformación de Hencky aplicada en la medida de viscosidad extensional”. Por ejemplo, el tiempo de medida es 0,3 segundos para una velocidad de deformación de 10 s^{-1} , 30 segundos para una velocidad de deformación de 1 s^{-1} , y 30 segundos para una velocidad de deformación de $0,1\text{ s}^{-1}$.

En una realización el polímero basado en etileno tiene un índice de fusión (I2) de 0,01 a 1.000, típicamente de 0,05 a 100, y más típicamente de 0,1 a 50, gramos para 10 minutos (g/10 min).

En una realización, el polímero basado en etileno tiene un índice de fusión (I2) de 0,3 a 100 g/10 min, o de 1 a 50 g/10 min, o de 2 a 20 g/10 min.

40 En una realización el polímero basado en etileno tiene una densidad mayor o igual a 0,91, o mayor o igual a 0,92, o mayor o igual a 0,93 gramos por centímetro cúbico (g/cc o g/cm^3).

En una realización el polímero basado en etileno tiene una densidad menor o igual a 0,96, o menor o igual a 0,95, o menor o igual a 0,94, gramos por centímetro cúbico (g/cc o g/cm^3).

45 En una realización el polímero basado en etileno tiene una densidad de 0,91 a 0,96, o de 0,91 a 0,95, o de 0,91 a 0,94, g/cm^3 .

En una realización el polímero basado en etileno tiene un contenido de material insoluble menor de 10% en peso, preferentemente menor de 8% en peso. El contenido de material insoluble se determina por cromatografía de permeación de gel a alta temperatura (HT GPC) como se discute aquí.

La invención proporciona también una composición que comprende un polímero basado en etileno de la invención,

como se describe aquí.

En una realización, la composición comprende adicionalmente un interpolímero de etileno/ α -olefina con una densidad menor o igual a 0,94 g/cm³.

5 La invención proporciona también un artículo que comprende por lo menos un componente formado de una composición de la invención.

En una realización, el artículo es una película o un revestimiento.

En una realización, el artículo es una película.

En una realización, el artículo es un revestimiento.

10 Un polímero basado en etileno de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe aquí.

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

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

15 La invención también proporciona un procedimiento para formar un polímero basado en etileno de la invención, como se describe aquí, comprendiendo el procedimiento polimerizar etileno en presencia del agente de transferencia de cadena monomérico (CTA monomérico).

En una realización, el etileno se polimeriza en presencia de por lo menos 50 ppm en moles (basado en la cantidad total de monómeros en la alimentación de reacción) de agente de transferencia de cadena monomérico (CTA monomérico).

20 En una realización, la presión de polimerización es mayor o igual a 100 MPa.

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

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

En una realización, la polimerización tiene lugar en por lo menos un reactor tubular.

25 En una realización, el agente de transferencia de cadena monomérico se añade a la polimerización en una cantidad de 0,0050 a 0,3000 por ciento en moles, basado en los moles totales de etileno y CTA monomérico añadidos a la polimerización. En una realización adicional, la polimerización tiene lugar en dos reactores. En otra realización, la polimerización tiene lugar en un reactor.

Un procedimiento de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe aquí.

30 Se han descubierto polímeros basados en etileno de la invención, y que se preparan de por lo menos lo siguiente: etileno y un agente de transferencia de cadena monomérico. El agente de transferencia de cadena monomérico preferentemente tiene un doble enlace carbono-carbono en un extremo de la molécula y un grupo químico funcional capaz de transferencia de cadena reactiva en el otro extremo. Por ejemplo, se han preparado polímeros de la invención polimerizando etileno en presencia de éster 2,2-dimetil-3-oxopropílico de ácido 2-propenoico, también
 35 conocido como acrilato de aldehído isobutílico (IBAA). Los polímeros de la invención tienen mejorada (mayor) resistencia en estado fundido comparado con el LDPE convencional. También se ha descubierto que los polímeros de la invención se pueden mezclar con otros polímeros, tales como polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), para preparar mezclas que tienen resistencia en estado fundido y reología superiores comparado con mezclas de LDPE/LLDPE convencionales. Las características reológicas mejoradas hacen los polímeros de la invención y sus
 40 mezclas extremadamente apropiadas para aplicaciones de revestimiento por extrusión o película soplada. Se ha descubierto también que los polímeros de la invención contienen bajas cantidades de insolubles.

Procedimiento

Para producir un polímero basado en etileno altamente ramificado, se usa típicamente un procedimiento de polimerización a alta presión iniciado por radicales libres. Se conocen dos tipos de procedimientos de polimerización
 45 a alta presión iniciados por radicales libres. En el primer tipo, se usa un recipiente de autoclave agitado que tiene una o más zonas reactivas. El reactor de autoclave normalmente tiene varios puntos de inyección para el iniciador o alimentaciones de monómero, o ambos. En el segundo tipo, se usa un tubo con camisa como reactor, que tiene una o más zonas de reacción. Apropriadamente, pero no limitantes, las longitudes del reactor pueden ser de 100 a 3.000 metros (m), o de 1.000 a 2.000 metros. El comienzo de una zona de reacción, para cualquier tipo de reactor, se define típicamente por la inyección lateral de iniciador de la reacción, etileno, agente de transferencia de cadena (o
 50

telómero), comonómero(s), así como cualquiera de sus combinaciones. Un procedimiento de alta presión se puede llevar a cabo en autoclave o reactores tubulares que tienen una o más zonas de reacción, o en una combinación de autoclave y reactores tubulares, comprendiendo cada uno una o más zonas de reacción.

5 En una realización se inyecta un iniciador antes de la zona de reacción en la que se va a inducir la polimerización por radicales libres.

10 A menudo se usa un agente de transferencia de cadena para controlar el peso molecular. En una realización preferida, se añade uno o más agentes de transferencia de cadena convencionales (CTAs) a un procedimiento de polimerización de la invención. Los CTA típicos que se pueden usar incluyen, pero no están limitados a, propileno, isobutano, n-butano, 1-buteno, metil-etil-cetona, acetona, acetato de etilo, propionaldehído, ISOPAR (ExxonMobil Chemical Co.), e isopropanol. En una realización, la cantidad de CTA usado en el procedimiento es de 0,03 a 10 por ciento en peso de la mezcla total de reacción.

En una realización el procedimiento puede incluir un bucle de reciclado del procedimiento para mejorar la eficiencia de conversión.

15 El etileno usado para la producción de polímero basado en etileno puede ser etileno purificado, que se obtiene retirando componentes polares de una corriente de bucle de reciclado, o usando una configuración de sistema de reacción, tal que solo se usa etileno de nueva aportación para preparar el polímero de la invención. No es típico que se requiera etileno purificado para preparar polímero basado en etileno. En tales casos se puede usar etileno del bucle de reciclado.

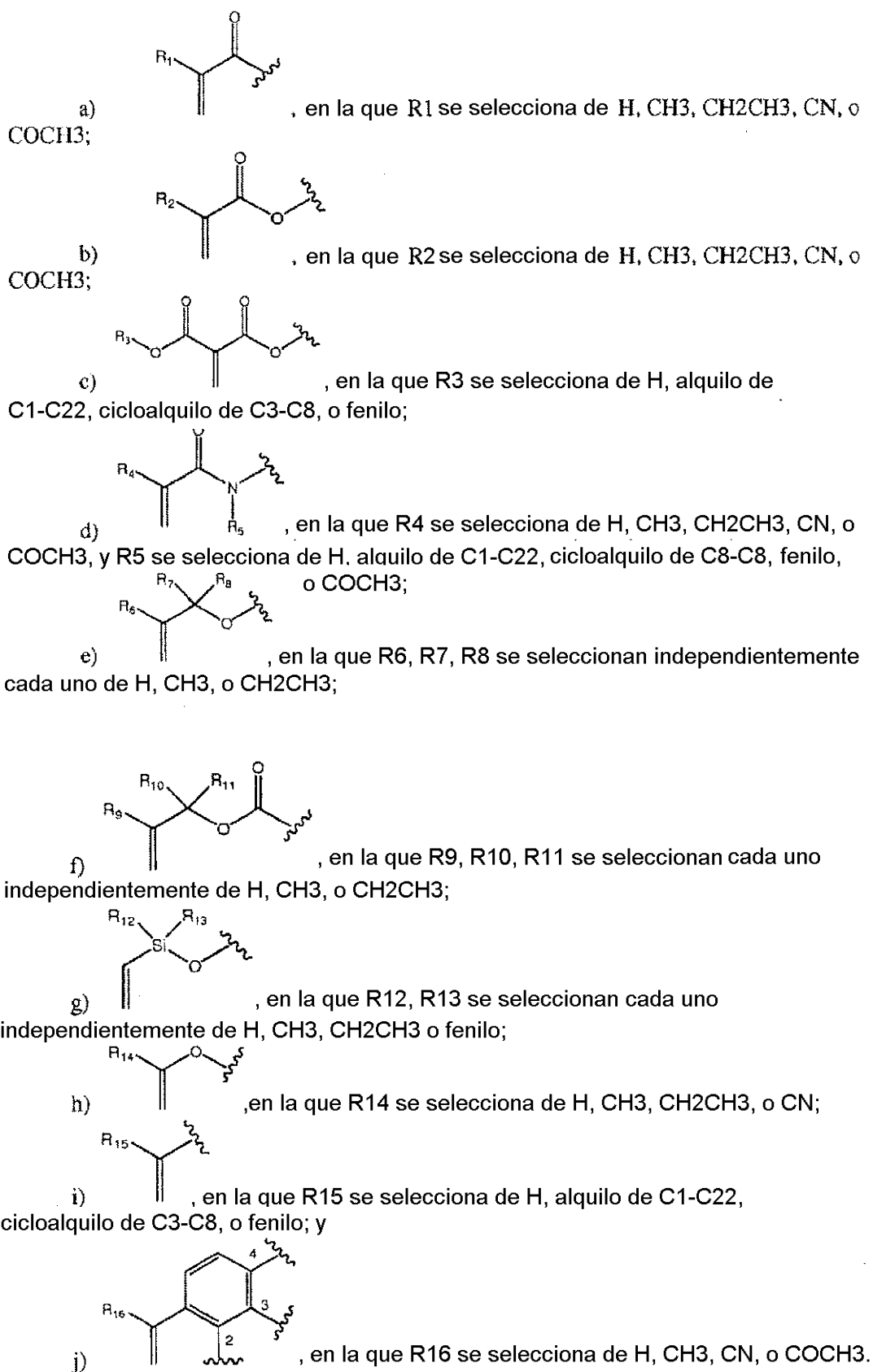
20 En una realización, el polímero basado en etileno comprende etileno y uno o más comonómeros, y preferentemente un comonómero. Los comonómeros pueden incluir, pero no están limitados a, α -olefinas, acrilatos, metacrilatos y anhídridos, teniendo cada uno típicamente no más de 20 átomos de carbono. Los comonómeros de α -olefina pueden tener de 3 a 10 átomos de carbono, o alternativamente, los comonómeros de α -olefina pueden tener de 3 a 8 átomos de carbono. Los comonómeros de α -olefina ejemplares incluyen, pero no están limitados a, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 2-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, y 4-metil-1-penteno.


25 En una realización, el polímero basado en etileno comprende etileno y por lo menos un CTA monomérico como únicas unidades monoméricas.

Agentes de transferencia de cadena monoméricos

Un CTA monomérico (mCTA) es un comonómero, en el que un extremo del comonómero incorpora (o reacciona) por copolimerización, y otra porción del comonómero incorpora (o reacciona) por transferencia de cadena.

30 El "extremo de copolimerización" del agente de transferencia de cadena monomérico se selecciona del grupo que consiste en los siguientes:



En las estructuras de a a j anteriores, la notación  representa una rotura en el centro de un enlace covalente entre el "resto monomérico (extremo de copolimerización)" del agente de transferencia de cadena

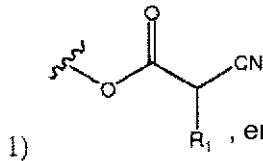
monomérico y la restante estructura química del agente de transferencia de cadena monomérico.

En una realización, el “extremo de copolimerización” del agente de transferencia de cadena monomérico se selecciona del grupo que consiste en estructuras de a a i, como se muestra anteriormente.

5 En una realización, el “extremo de copolimerización” del agente de transferencia de cadena monomérico se selecciona del grupo que consiste en estructuras de a a g, como se muestra anteriormente.

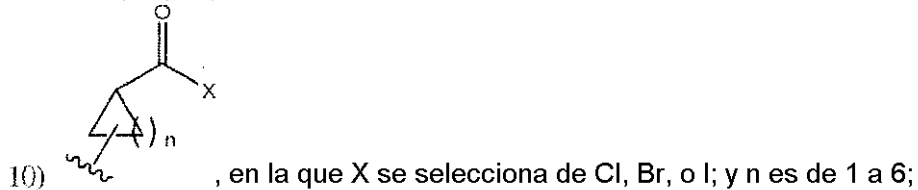
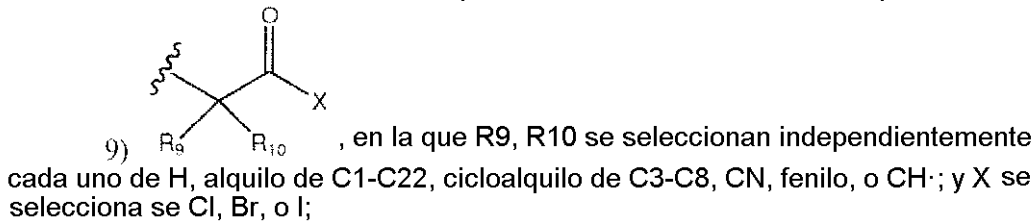
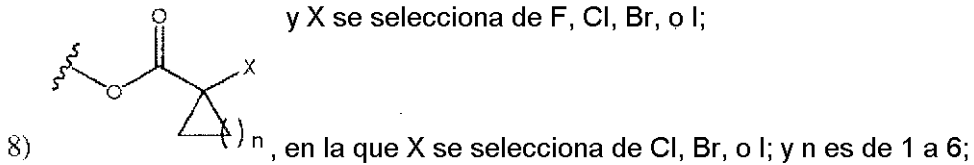
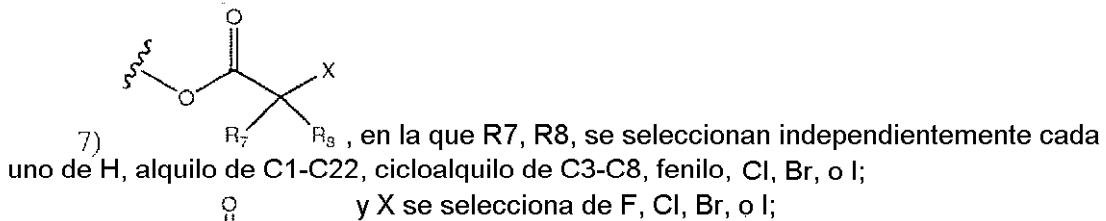
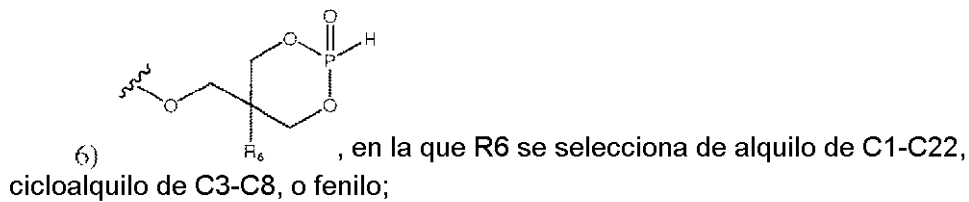
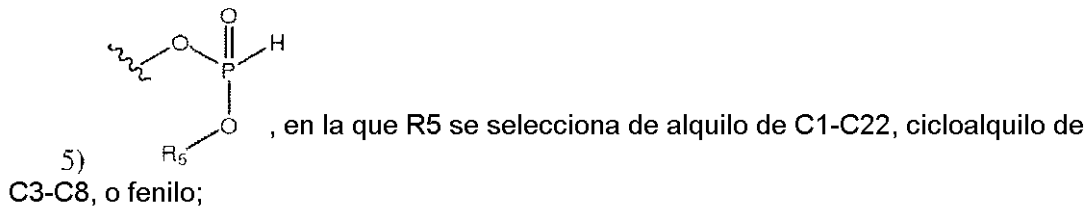
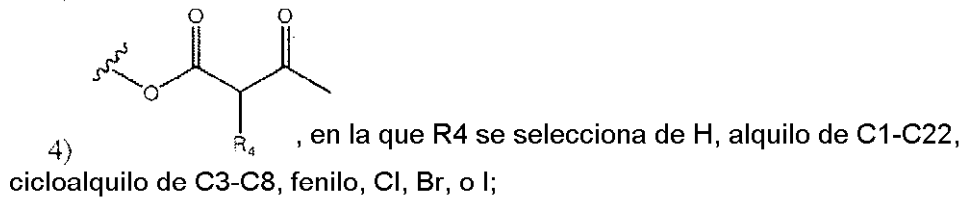
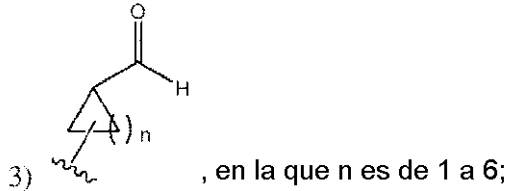
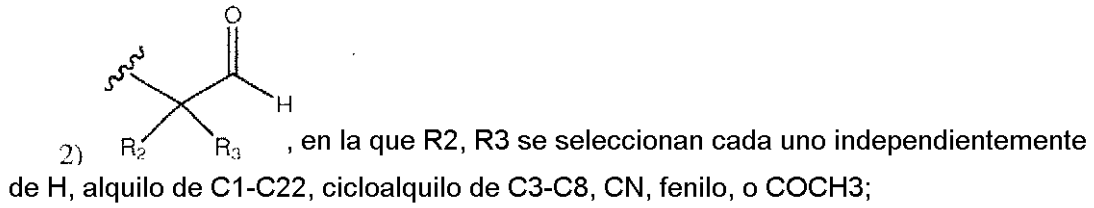
En una realización, el “extremo de copolimerización” del agente de transferencia de cadena monomérico se selecciona del grupo que consiste en estructuras a a d, como se muestra anteriormente.

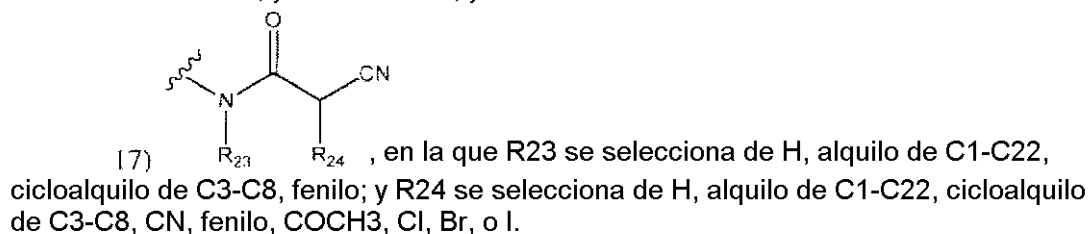
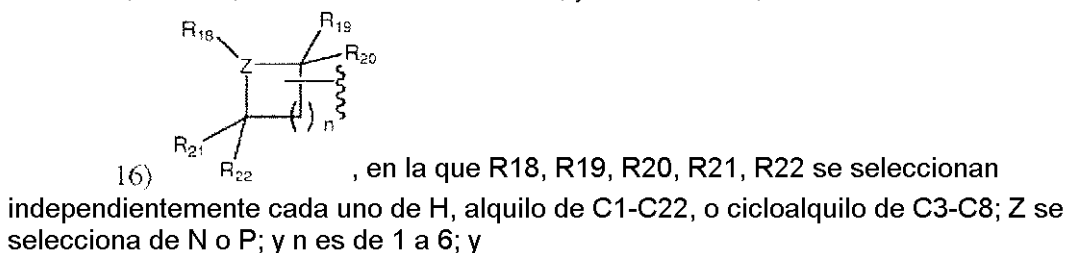
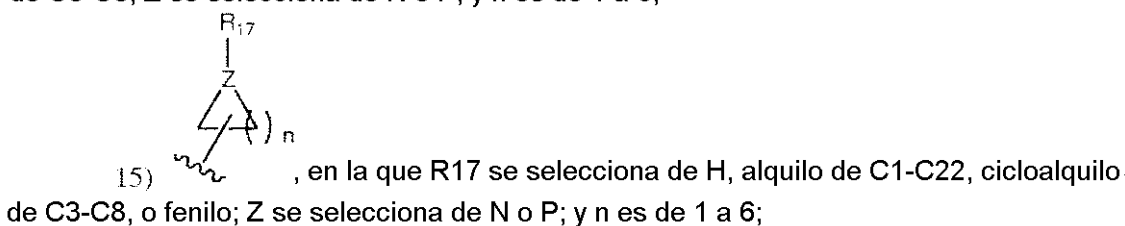
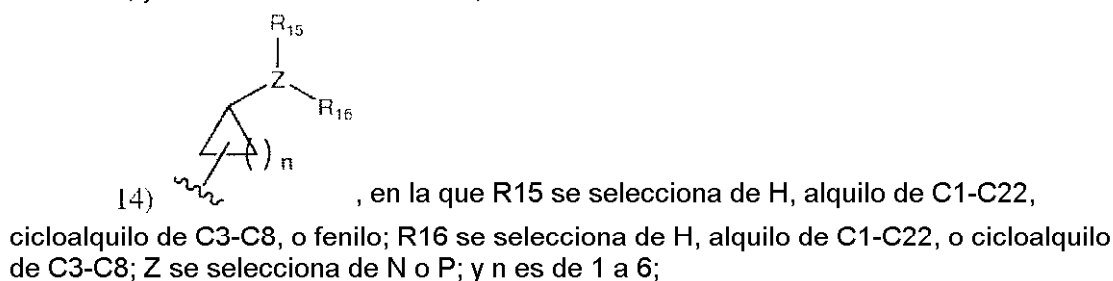
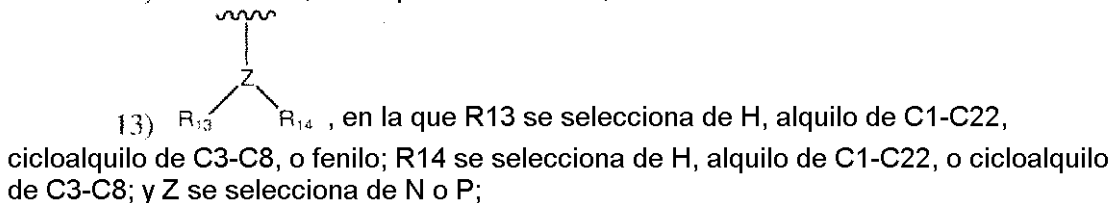
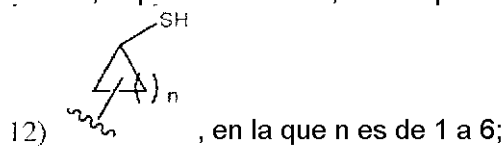
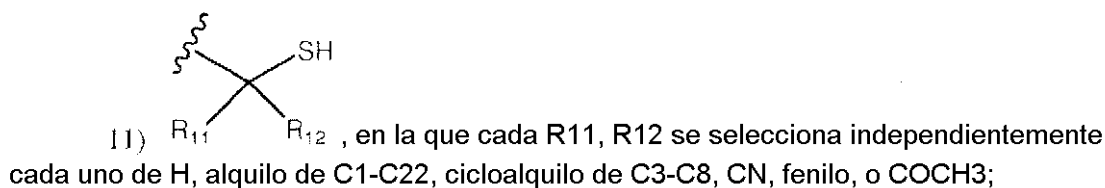
El “extremo de transferencia de cadena” del agente de transferencia de cadena se selecciona del grupo que consiste en los siguientes:




, en la que R1 se selecciona de H, alquilo de C1-C22, cicloalquilo de C3-C8, CN, fenilo, COCH3, Cl, Br, o I;

10





En las estructuras 1 a 17 anteriores, la notación "  " representa una rotura en el centro de un enlace covalente entre el "extremo de transferencia de cadena" del agente de transferencia de cadena y el resto de la estructura química del agente de transferencia de cadena monomérico.

5 En una realización, el "extremo de transferencia de cadena" del agente de transferencia de cadena se selecciona del grupo que consiste en las estructuras de 1 a 16, como se muestra anteriormente.

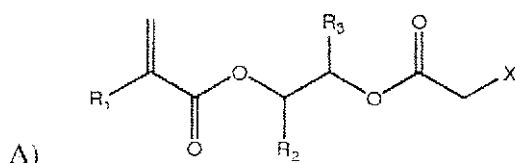
En una realización, el "extremo de transferencia de cadena" del agente de transferencia de cadena se selecciona del

grupo que consiste en las estructuras de 1 a 10, como se muestra anteriormente.

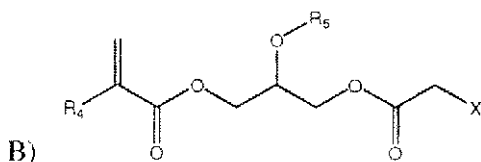
En una realización, el "extremo de transferencia de cadena" del agente de transferencia de cadena se selecciona del grupo que consiste en las estructuras de 1 a 4, como se muestra anteriormente.

5 Un agente de transferencia de cadena monomérico puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe aquí.

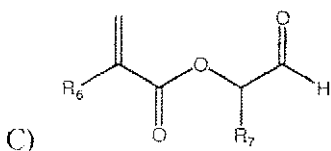
En una realización, el agente de transferencia de cadena monomérico (CTA monomérico) se selecciona del grupo que consiste en los siguientes:



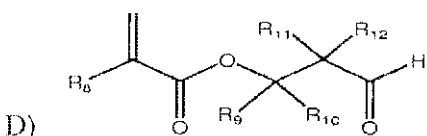
, en la que R1, R2, R3 se seleccionan independientemente cada uno de H, alquilo de C1-C6, cicloalquilo de C3-C8, o fenilo; y X se selecciona de CN, F, Cl, Br o I;



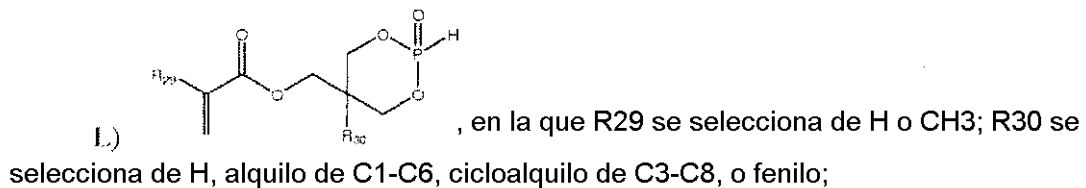
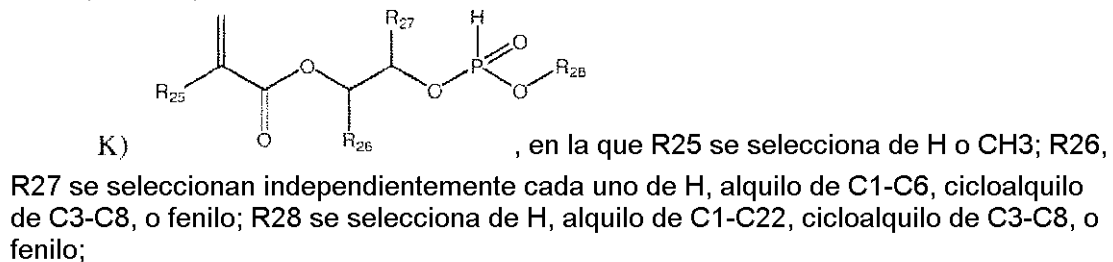
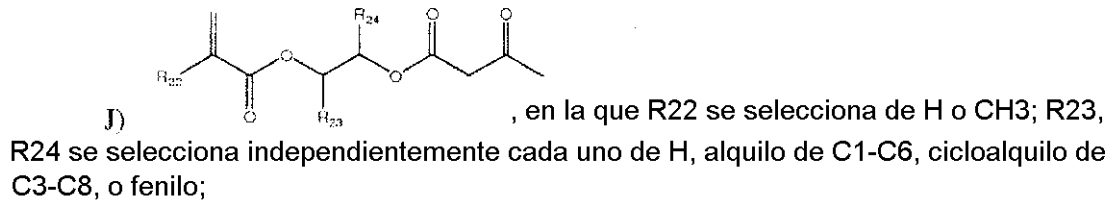
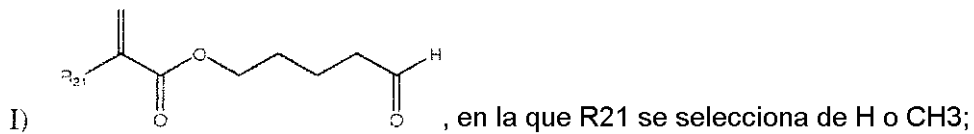
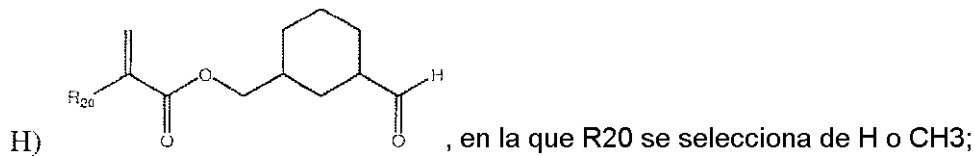
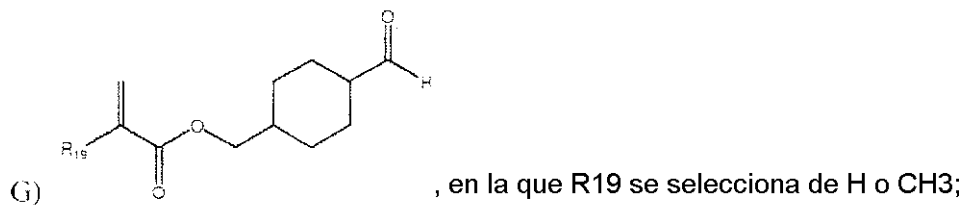
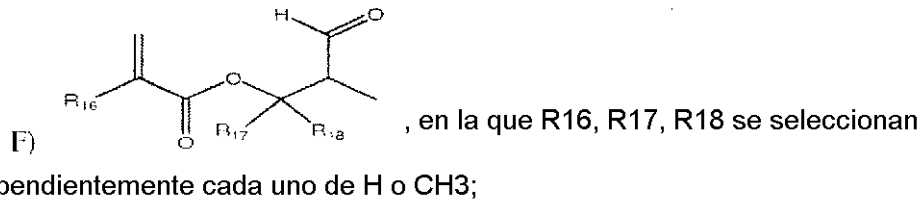
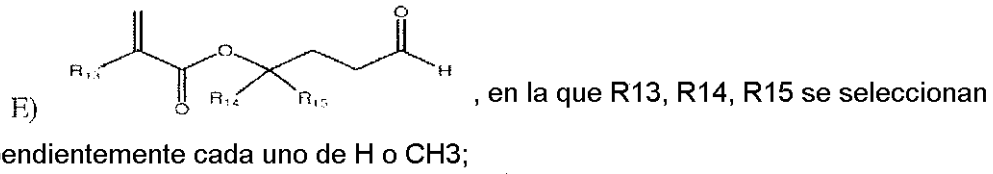
, en la que R4 se selecciona de H, alquilo de C1-C6, cicloalquilo de C3-C8, o fenilo; R5 se selecciona de H, alquilo de C1-C18, éster de carboxi de C1-C18, éster aromático de C7, cicloalquilo de C3-C8, fenilo o bencilo; y X se selecciona de CN, F, Cl, Br o I;

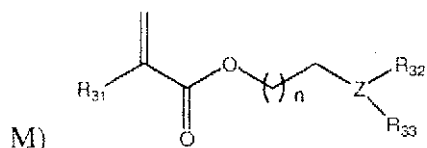


, en la que R5, R7 se seleccionan independientemente cada uno de H, alquilo de C1-C6, cicloalquilo de C3-C8, o fenilo;

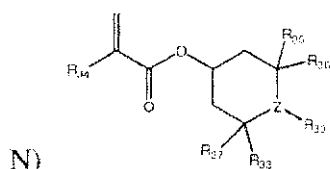


, en la que R8 se selecciona de H, alquilo de C1-C6, cicloalquilo de C3-C8, o fenilo; R9, R10, R11, R12 se seleccionan independientemente cada uno de H o CH3;

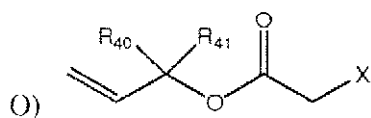




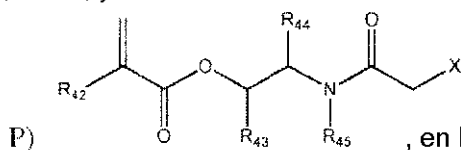
, en la que R31 se selecciona de H, o CH3; R32 se selecciona de H, alquilo de C1-C22, cicloalquilo de C3-C8, o fenilo; R33 se selecciona de H, alquilo de C1-C22, o cicloalquilo de C3-C8; Z se selecciona de N o P; y n es de 1 a 17;



, en la que R34 se selecciona de H o CH3; R35, R36, R37, R38, R39 se seleccionan independientemente cada uno de H, alquilo de C1-C22, o cicloalquilo de C3-C8; Z se selecciona de N o P;



, en la que R40, R41 se seleccionan independientemente cada uno de H, alquilo de C1-C6, cicloalquilo de C3-C8, o fenilo; y X se selecciona de CN, F, Cl, Br o I; y



, en la que R42, R43, R44, R45 se seleccionan independientemente cada uno de H, alquilo de C1-C6, cicloalquilo de C3-C8, o fenilo; y X se selecciona de CN, F, Cl, Br o I.

en la que R42, R43, R44, R45 se selecciona cada uno independientemente de H, alquilo de C1-C6, cicloalquilo de C3-C8, o fenilo; y X se selecciona de CN, F, Cl, Br o I.

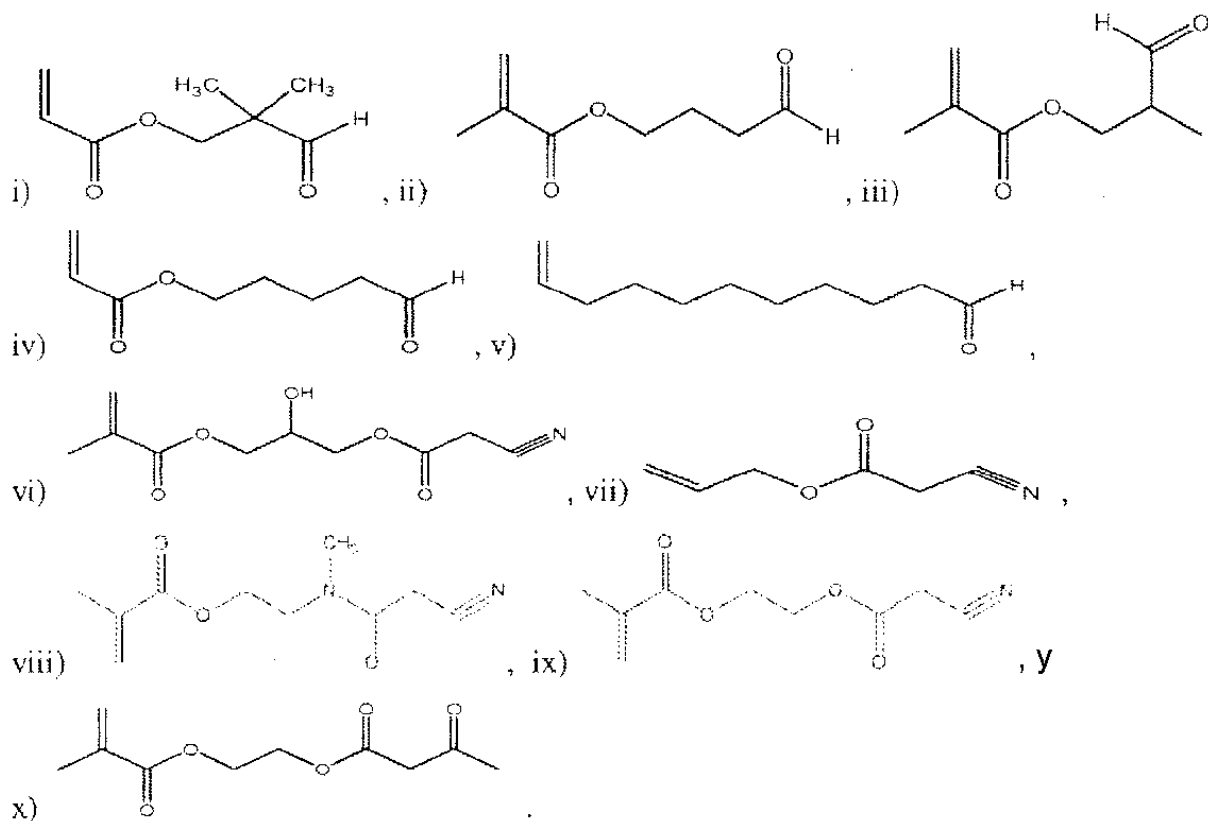
5 En una realización, el agente de transferencia de cadena monomérico se selecciona del grupo que consiste en las estructuras de A a O, como se muestra anteriormente.

En una realización, el agente de transferencia de cadena monomérico se selecciona del grupo que consiste en las estructuras de A a J, como se muestra anteriormente.

En una realización, el agente de transferencia de cadena monomérico se selecciona del grupo que consiste en las estructuras de A a F, como se muestra anteriormente.

10 En una realización, el agente de transferencia de cadena monomérico se selecciona del grupo que consiste en la estructura D y la estructura J, como se muestra anteriormente.

En una realización, el agente de transferencia de cadena monomérico se selecciona del grupo que consiste en lo siguiente:



En una realización, el CTA monomérico se selecciona del grupo que consiste en de i) a vii) y x), como se muestra anteriormente.

5 En una realización, el CTA monomérico se selecciona del grupo que consiste en de i) a iv), vi), viii), ix) y x), como se muestra anteriormente.

En una realización, el CTA monomérico se selecciona del grupo que consiste en i) a iv), vi) y x), como se muestra anteriormente.

En una realización, el agente de transferencia de cadena monomérico es un acrilato o un metacrilato.

10 En una realización, el agente de transferencia de cadena monomérico se selecciona del grupo que consiste en los siguientes: glicolato de alililol, acrilato de adehído isobutílico, acetoacetato de alilo, y cianoacetato de alilo.

15 En una realización, el agente de transferencia de cadena monomérico se selecciona del grupo que consiste en los siguientes: éster 2,2-dimetil-3-oxopropílico de ácido 2-propenoico; acetoacetato de 2-(metacrililoixi)etilo; metacrilato de 2-metil-3-oxopropilo; metacrilato de 4-oxobutilo; metacrilato de 2-(2-ciano-N-metilacetamido)etilo; metacrilato de 2-(2-cianoacetoxi)etilo; acrilato de 5-oxopentilo; y metacrilato de 3-(2-cianoacetoxi)-2-hidroxipropilo. En una realización adicional, el agente de transferencia de cadena monomérico se selecciona de éster 2,2-dimetil-3-oxopropílico de ácido 2-propenoico; acetoacetato de 2-(metacrililoixi)etilo; metacrilato de 2-metil-3-oxopropilo; metacrilato de 4-oxobutilo; metacrilato de 2-(2-ciano-N-metilacetamido)etilo; o metacrilato de 2-(2-cianoacetoxi)etilo.

20 En una realización, el agente de transferencia de cadena monomérico se selecciona del grupo que consiste en los siguientes: IBAA (acrilato de aldehído isobutílico o éster 2,2-dimetil-3-oxopropílico de ácido 2-propenoico); AAEM (acetoacetato de 2-(metacrililoixi)etilo); metacrilato de 4-oxobutilo; metacrilato de 2-metil-3-oxopropilo, acrilato de 5-oxopentilo, y metacrilato de 3-(2-cianoacetoxi)-2-hidroxipropilo. En una realización adicional, el agente de transferencia de cadena monomérico se selecciona de IBAA o AAEM.

25 En una realización preferida, el CTA monomérico no es un dieno. Algunos ejemplos de dienos incluyen 1,5-hexadieno; 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, dimetacrilato de etilenglicol, metacrilato de alilo, ftalato de dialilo, y 1,3-diviniltetrametildisiloxano.

En una realización, el CTA monomérico tiene señales de ^1H RMN de 3,0 a 5,0 ppm de desplazamiento químico.

En una realización, un polímero de la invención se polimeriza en presencia de por lo menos dos agentes de

transferencia de cadena monoméricos como se describe aquí.

Un CTA monomérico puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe aquí.

Iniciadores

5 Los iniciadores de radicales libres se usan generalmente para producir los polímeros basados en etileno de la invención. Los peróxidos orgánicos ejemplares incluyen, pero no están limitados a, peróxidos cíclicos, peróxidos de diacilo, peróxidos de dialquilo, hidroperóxidos, peroxicarbonatos, peroxidicarbonatos, peroxiésteres, y peroxicetales. Los iniciadores preferidos son peroxipivalato de t-butilo, peróxido de di-t-butilo, peroxiacetato de t-butilo y peroxi-2-hexanoato de t-butilo, o sus mezclas. En una realización, estos iniciadores de peróxido orgánico se usan en una cantidad de 0,001 a 0,2 por ciento en peso, basado en el peso de los monómeros polimerizables.

10 Aditivos

Una composición de la invención puede comprender uno o más aditivos. Los aditivos incluyen, pero no están limitados a, estabilizantes, plastificantes, agentes antiestáticos, pigmentos, colorantes, agentes nucleantes, cargas, agentes deslizantes, retardantes de la llama, ayudas de proceso, inhibidores del humo, agentes de control de la viscosidad y agentes antibloqueo. La composición de polímero puede comprender, por ejemplo, menos de 10 por

15 ciento del peso combinado de uno o más aditivos, basado en el peso del polímero de la invención. En una realización los polímeros de esta invención se tratan con uno o más estabilizantes, por ejemplo, antioxidantes, tales como IRGANOX 1010, IRGANOX 1076 e IRGAFOS 168 (Ciba Specialty Chemicals; Glattbrugg, Switzerland). En general, los polímeros se tratan con uno o más estabilizantes antes de la extrusión u otros procedimientos en estado fundido.

20 Se pueden efectuar combinaciones y mezclas del polímero de la invención con otros polímeros. Los polímeros apropiados para mezclar con el polímero de la invención incluyen polímeros naturales y sintéticos. Los polímeros ejemplares para mezclar incluyen polipropileno, (tanto polipropileno modificador del impacto, polipropileno isotáctico, polipropileno atáctico como copolímeros al azar de etileno/propileno), varios tipos de polietileno, que incluyen LDPE de alta presión por radicales libres, LLDPE de Ziegler-Natta, PE "catalizado en un solo sitio", que incluye PE de reactor múltiple (mezclas "en reactor" de PE de Ziegler-Natta y PE "catalizado en un solo sitio", tales como los

25 productos descritos en el documento USP 6.545.088 (Kolthammer et al.); 6.538.070 (Cardwell et al.); 6.566.446 (Parikh, et al.); 5.844.045 (Kolthammer et al); 5.869.575 (Kolthammer et al.); y 6.448.341 (Kolthammer et al.)), acetato de etileno-vinilo (EVA), copolímeros de etileno/alcohol vinílico, poliestireno, poliestireno modificado por impacto, ABS, copolímeros de bloques de estireno/butadieno y sus derivados hidrogenados (SBS y SEBS), y

30 poliuretanos termoplásticos.

Aplicaciones

Los polímeros de esta invención se pueden emplear en varios procedimientos de fabricación termoplástica convencional para producir artículos útiles, que incluyen películas monocapa y multicapa; artículos moldeados, tales como artículos moldeados por soplado, moldeados por inyección, o rotomoldeados; revestimientos; fibras; y telas tejidas y no tejidas.

35 Un polímero de la invención se puede usar en varias películas, que incluyen pero no están limitadas a, películas retráctiles con transparencia, películas retráctiles de refracción, películas estirables moldeadas, películas de ensilaje, película para paletizar, sellantes, y láminas de refuerzo de pañales.

Otras aplicaciones apropiadas incluyen, pero no están limitadas a, alambres y cables, tapones y perfiles, adhesivos; 40 componentes de calzado, y partes del interior de automóviles.

Definiciones

La expresión "monómero diinsaturado no conjugado" tal como se usa aquí, se refiere a una molécula que tiene dos enlaces carbono-carbono no conjugados en cualquier sitio en su estructura, y preferentemente en los extremos terminales de la molécula.

45 El término "composición" tal como se usa aquí, incluye una mezcla de materiales que comprende la composición, así como productos de reacción y productos de descomposición formados de materiales de la composición.

Las expresiones "mezcla" o "mezcla polimérica" tal como se usan, se refieren a una mezcla de dos o más polímeros. Una mezcla puede o puede no ser miscible (no separada en fases a nivel molecular). Una mezcla puede o puede no estar separada en fases. Una mezcla puede o puede no contener una o más configuraciones de dominio, como se determina de espectroscopía electrónica de transmisión, dispersión de luz, dispersión de rayos X, y otros métodos conocidos en la técnica. La mezcla se puede efectuar mezclando físicamente los dos o más polímeros en el nivel macro (por ejemplo, mezclando o combinando resinas en estado fundido) o el nivel micro (por ejemplo, que se forman simultáneamente dentro del mismo reactor).

50

El término "polímero" se refiere a un compuesto preparado polimerizando monómeros, del mismo o de diferente tipo. El término genérico polímero abarca de este modo el término homopolímero (que se refiere a polímeros preparados de solo un tipo de monómero, entendiendo que se pueden incorporar en la estructura del polímero cantidades en trazas de impurezas), y el término "interpolímero" como se define a continuación.

- 5 El término "interpolímero" se refiere a polímeros preparados por la polimerización de por lo menos dos tipos diferentes de monómeros. El término genérico interpolímero incluye copolímeros (que se refiere a polímeros preparados de dos monómeros diferentes), y polímeros preparados de más de dos tipos diferentes de monómeros.

La expresión "polímero basado en etileno" se refiere a un polímero que comprende una cantidad mayoritaria de etileno polimerizado, basada en el peso del polímero, y, opcionalmente, puede comprender por lo menos un comonómero.

10 La expresión "interpolímero basado en etileno" se refiere a un interpolímero que comprende una cantidad mayoritaria de etileno polimerizado basada en el peso del interpolímero, y que comprende por lo menos un comonómero.

Las expresiones "que comprende", "que incluye", "que tiene", y sus derivadas, no se desea que excluyan la presencia de cualquier componente, etapa o procedimiento adicional, tanto si el mismo se describe específicamente como si no. Para evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas con el uso del término "que comprende" pueden incluir cualquier aditivo, ayuda, o compuesto adicional, tanto polimérico como no, a menos que se diga lo contrario. En contraste, la expresión "que consiste esencialmente en" excluye del alcance de cualquier lectura subsiguiente, cualquier otro componente, etapa, o procedimiento, excepto aquellos que no son esenciales para la operabilidad. La expresión "que consiste en" excluye cualquier componente, etapa, o procedimiento no específicamente descrito o listado.

Métodos de ensayo

Densidad

Se prepararon muestras que se midieron para ver su densidad según la ASTM D1928. Las muestras se comprimieron a 190°C (374°F) y 210 MPa (30.000 psi) durante tres minutos, y a continuación a 21°C (70°F) y 210 MPa (30.000 psi) durante un minuto. Las medidas de densidad se efectuaron después de una hora de la compresión de la muestra, usando la ASTM D792, Método B.

Índice de fusión

El índice de fusión, o I2, se midió según la ASTM D1238, Condición 190°C/2,16 kg, y se dio en gramos eluidos por 10 minutos. El I10 se midió según la ASTM 1238, Condición 190°C/10 kg, y se dio en gramos eluidos por 10 minutos.

Resistencia en estado fundido

La resistencia en estado fundido se midió a 190°C usando un Göettfert Rheotens 71.97 (Göettfert Inc.; Rock Hill, SC). La muestra fundida (de 25 a 50 gramos) se alimentó a un reómetro capilar Göettfer Rheotester 2000, equipado con un ángulo llano de entrada (180 grados) de longitud de 30 mm y diámetro de 2 mm. La muestra se alimentó al cilindro (L = 300 mm), Diámetro = 12 mm), se comprimió y dejó fundir durante 10 minutos, antes de ser extruida a una velocidad de pistón constante de 0,265 mm/s, que corresponde a una velocidad de cizalladura en la pared de 38,2 s⁻¹ al diámetro de boquilla dado. El extrudado pasó a través de las ruedas del Rheotens, localizadas 100 mm debajo de la salida de la boquilla, y fue estirado por las ruedas hacia abajo, con una aceleración de 2,4 mm/s². La fuerza (en cN) ejercida sobre las ruedas se registró en función de la velocidad de las ruedas (en mm/s). Las muestras se repitieron por lo menos dos veces, hasta que dos curvas de la fuerza (en cN) como función de la velocidad del hilo (en mm/s) se superponen, entonces se reportó la curva que tenía la más alta velocidad en la rotura del hilo. La resistencia en estado fundido se reportó como la fuerza (cN) del plateau antes de la rotura del hilo.

Viscosidad extensional

La viscosidad extensional se midió por medio de un elemento de viscosidad extensional (EVF) de TA Instruments (New Castle, DE), unido a un reómetro modelo ARES de TA Instruments. Se midió la viscosidad extensional a 150°C, y a velocidades de deformación de Hencky de 10 s⁻¹, 1 s⁻¹ y 0,1 s⁻¹. Se preparó una placa de muestra en una prensa de mesa programable Tetrahedron modelo MTP8. El programa mantuvo 3,8 gramos de la masa fundida a 180°C, durante cinco minutos, a una presión de 1x10⁷ Pa, para preparar una placa de "75 mm x 50 mm" con un grosor de 0,7 mm a 1,1 mm. La guía revestida de TEFLON que contiene la placa se retiró a continuación a la mesa para enfriar. A continuación se cortaron con troquel muestras de ensayo de la placa usando una prensa troqueladora y un troquel de mano con las dimensiones de "10 x 18 mm (Anchura x longitud)". El grosor de la muestra estaba en el intervalo de 0,7 mm a 1,1 mm.

El horno de reómetro que encierra el elemento de EVF se puso a la temperatura de ensayo de 150°C, y los elementos de ensayo que están en contacto con la placa de muestra se equilibraron a esta temperatura durante por

lo menos 60 minutos. Los elementos de ensayo a continuación se “pusieron a cero” usando el software de ensayo, para provocar que los elementos entraran en contacto entre sí. A continuación los elementos de ensayo se separaron para establecer una separación de 0,5 mm. La anchura y el grosor de cada placa se midieron en tres diferentes localizaciones sobre la placa con un micrómetro, y los valores medios de los grosores y anchura se introdujeron en el software de ensayo (TA Orchestrator versión 7.2). La densidad medida de la muestra a temperatura ambiente se introdujo en el software de ensayo. Para cada muestra, se introdujo un valor de “0,782 g/cm³” para la densidad a 150°C. Estos valores se introducen en el software de ensayo para permitir el cálculo de las dimensiones reales de la placa a la temperatura de ensayo. La placa de muestra se unió usando un alfiler, sobre cada uno de los dos tambores del elemento. A continuación se cerró el horno, y se dejó que la temperatura se equilibrara a 150°C±0,5°C. Tan pronto como la temperatura entró en este intervalo, se puso en marcha manualmente un cronómetro, y después de 60 segundos, se inició el ensayo automático presionando sobre el botón del software “Comenzar el ensayo”.

El ensayo se dividió en tres etapas automáticas. La primera etapa era una “etapa pre-estiramiento” que estiró la placa a una velocidad de deformación muy lenta de 0,005 s⁻¹ durante 11 segundos. El propósito de esta etapa era para reducir la abolladura de la placa, introducida cuando se cargó la placa, y para compensar la expansión térmica de la muestra, cuando se calentó por encima de temperatura ambiente. Esta etapa fue seguida de una “etapa de relajación” de 60 segundos, para minimizar el estrés introducido en la etapa de pre-estiramiento. La tercera etapa era la “etapa de medida”, en la que la placa se pre-estiró a una velocidad de deformación de Hencky. Los datos recogidos en la tercera etapa se almacenaron, y a continuación se exportaron a Microsoft Excel, donde los datos en bruto se procesaron en valores del factor de endurecimiento por deformación dados aquí.

Viscosidad de cizalladura

Preparación de muestras para la medida de la viscosidad de cizalladura

Se prepararon muestras para ver la viscosidad de cizalladura en una prensa de mesa programable Tetrahedron modelo MTP8. El programa mantuvo 2,5 gramos de la masa fundida a 180°C, durante cinco minutos, en un molde cilíndrico, a una presión de 1x10⁷ Pa, para preparar una parte cilíndrica con un diámetro de 30 mm y un grosor de 3,5 mm. La guía se retiró a continuación sobre la mesa para enfriar a temperatura ambiente. A continuación se cortaron con troquel muestras de ensayo redondas usando una prensa troqueladora y un troquel de mano con un diámetro de 25 mm. La muestra era de alrededor de 3,5 mm de grosor.

Medida de la viscosidad de cizalladura

La viscosidad de cizalladura (Eta*) se obtuvo de una medida de inicio de cizalladura constante que se realizó con el reómetro modelo ARES de TA Instruments, a 150°C, usando “placas paralelas de 25 mm” con una separación de 2,0 mm, y con purga de nitrógeno. En la medida de inicio de cizalladura constante, se aplicó una velocidad de cizalladura constante de 0,005 s⁻¹ a la muestra durante 100 segundos. Las viscosidades de cizalladura se recogieron como función del tiempo en escala logarítmica. Se recogieron un total de 200 puntos de datos en el periodo de medida. El factor de endurecimiento por deformación (SHF) es la relación de la viscosidad extensional a tres veces la viscosidad de cizalladura, en el mismo tiempo de medida y a la misma temperatura.

Determinación de la fracción de peso de materiales insolubles

La fracción de peso de los materiales insolubles en cada polímero experimental se determinó como sigue. Cada muestra (0,1 g) de polímero se disolvió en 1,2,4-triclorobenceno (TCB, 50 ml), a 155°C, durante cuatro horas, para preparar una “disolución de 2,0 mg/ml”. Esta disolución se filtró en caliente a través de un filtro Mott (Waters) o a través de una capa de Perlite. El filtrado se recogió, y se caracterizó en un cromatógrafo de permeación de gel a alta temperatura (HT GPC, Waters, modelo 150C), equipado con un detector de concentración de infrarrojos (IR-4, PolymerChar Inc.). El HP GPC tenía un bucle de inyección fijo con un volumen de inyección fijo (200 microlitros). El detector de concentración del HT GPC se calibró con 1475a del NBS (National bureau of Standards), que es una referencia de polietileno estandarizado, con una concentración de 2,0 mg/ml. Un parámetro del instrumento, la constante de masa, se determinó como sigue: $K_{MASS}=A_{ref}/C_{ref}$, en la que A_{ref} es el área de la respuesta del detector del NBS 1475a ; C_{ref} es la concentración del NBS 1475a en TCB (unidades= mg/ml).

La concentración detectada del filtrado de la muestra de polímero se obtuvo a continuación de la siguiente ecuación: $C_{det}=A/K_{MASS}$, en la que A es el área de la respuesta del detector del filtrado de la muestra de polímero, y K_{MASS} es la constante del instrumento (unidades= área*ml/mg).

La recuperación de masa soluble (SMR) en porcentaje de la muestra de polímero se calculó como sigue: $SMR=(C_{det}/2,0)*100$. Aquí el número “2,0” representa la concentración “2,0 mg/ml” inicial de la muestra de polímero.

El porcentaje (%) en peso de materiales insolubles en la muestra de polímero se determinó de la siguiente ecuación: $\% \text{ en peso}=100-(C_{det}/2,0)*100$.

55 Resonancia magnética nuclear (¹H RMN)

- 5 Cada muestra de RMN se preparó añadiendo aproximadamente “0,10 g de polímero basado en etileno” a “2,7 g de tetracloroetano-d₂ (TCE), que contiene Cr(AcAc)₃ (tris(acetilacetato)-cromo(III)) 0,001 M en un “tubo de RMN NORELL 1001-7 10 mm”. Las muestras se purgaron burbujeando nitrógeno a través del disolvente vía una pipeta, insertada en el tubo durante aproximadamente cinco minutos, para prevenir la oxidación, y a continuación se cerraron, se sellaron con cinta de TEFLON, y a continuación se empaparon a temperatura ambiente durante la noche para facilitar la disolución de la muestra. Las mezclas se mantuvieron en una caja de purga de nitrógeno durante el almacenamiento, antes y después de la preparación para minimizar la exposición a oxígeno. Las muestras se calentaron y mezclaron con un mezclador de vórtice a 115°C para asegurar la homogeneidad. Cada muestra se inspeccionó visualmente para asegurar la homogeneidad.
- 10 Los datos se recogieron usando un espectrómetro de RMN BRUKER AVANCE 400 MHz, equipado con CRYOPROBE de alta temperatura BRUKER DUAL DUL, a una temperatura de la muestra de 120°C. Cada análisis se efectuó con un pulso ZG, 32 barridos, SWH 10.000 Hz, AQ 1,64 s, y D1 14 s. Las adquisiciones se repitieron usando un D1 de 28 s para chequear que la cuantificación, y los resultados fueran equivalentes.

Experimental

- 15 Polímeros basados en etileno de la invención A-1, A-2 y A-3 y control A-0

CTA monomérico – Ester 2,2-dimetil-3-oxopropílico de ácido 2-propenoico sin diluir (de aquí en adelante IBAA; Cas [69288-03-5]; véase también el documento U.S. 4191838) se cargó en un recipiente de suministro de acero inoxidable, y se diluyó con acetato de etilo, para producir un concentración final de 21,5% en peso. Este recipiente se purgó con nitrógeno.

- 20 Iniciador – Iniciador de peróxido de peroxiacetato de terc-butilo (125 g de una disolución al 20% en peso en ISOPAR™ H) se combinó con 4.400 g de ISOPAR E, y se cargó en un recipiente de suministro de acero inoxidable. Este recipiente se purgó con nitrógeno.

- 25 Control (A-0) – Se inyectó etileno a 5.440 g/h (194 moles/h) a una presión de 193,1 MPa (1931 bar) en un reactor CSRT de alta presión de 300 ml agitado (1.600 rpm), con una camisa de calentamiento externa establecida a 250°C. Se añadió propileno (CTA) a la corriente de etileno a una presión de 6,2 MPa (62 bar) y a una velocidad de 100 g/h (2,38 moles/h), antes de que la muestra se comprimiera a 193,1 MPa (1931 bar), y se inyectara en el reactor. El iniciador de peróxido se añadió directamente al reactor a través de la pared lateral de reactor CSTR, y a una presión de 193,1 MPa (1931 bar) y a una velocidad de $1,85 \times 10^{-1}$ g/h (1,4 milimoles/h). La conversión de etileno a polímero era de 9,5% en peso, basado en la masa de etileno que entra en el reactor, y la temperatura media de reacción era de 247°C. Se formó un polímero basado en etileno con un índice (I2) de fusión de 1,13 g/10 min. Se recogieron aproximadamente 490 gramos de este polímero basado en etileno (A-0).
- 30

Polímeros basados en etileno de la invención A-1, A-2 y A-3.

- 35 Se añadió propileno (CTA) a la corriente de etileno a una presión de 6,2 MPa (62 bar), y a una velocidad de 69,9 g/h (1,66 moles/h), antes de que la mezcla se comprimiera a 193,1 MPa (1931 bar) y se inyectara en el reactor (véase anteriormente). La disolución de IBAA en acetato de etilo se bombeó a una presión de 193,1 MPa (1931 bar), y a una velocidad de 28,19 g/h (38,8 milimoles/h) en la mezcla de etileno-propileno, antes de que dicha mezcla se inyectara en el reactor. El iniciador de peróxido se añadió directamente al reactor, a través de la pared lateral, a una presión de 193,1 MPa (1931 bar), y a una velocidad de $2,26 \times 10^{-1}$ g/h (1,7 milimoles/h). La conversión de etileno a polímero era de 10,9% en peso, basado en la masa de etileno que entra en el reactor, y la temperatura media de reacción era de 250°C. Se formó un polímero basado en etileno con un índice (I2) de fusión de 1,10 g/10 min. Se recogieron aproximadamente 870 gramos de este polímero (A-1) basado en etileno. La cantidad de IBAA (mCTA) se incrementó dos veces para formar dos polímeros más de la invención (A-2 y A-3). Las condiciones de reacción de polimerización se resumen a continuación en la Tabla 1. Las propiedades de los polímeros se muestran en la Tabla 2 a continuación.
- 40

- 45 Tabla 1: Condiciones de polimerización

	Etileno (g/h)	Propileno (g/h)	Peroxiacetato de t-butilo (g/h)	21,5% en peso de IBAA en acetato de etilo (g/h)	Temperatura de reacción (°C)	Conversión de etileno (% en peso)	Polímero basado en etileno recogido (g)
A-0	5440	100	0,185	0	247°C	9,5	490
A-1	5440	69,9	0,226	28,19	250°C	10,9	870
A-2	5440	92,6	0,226	42,33	248°C	11,0	700
A-3	5440	93,5	0,226	56,42	251°C	10,8	900

Tabla 2: Propiedades del polímero

	Densidad (g/cm ³)	Índice de fusión (I2) (g/10 min)	Resistencia en estado fundido (cN)	Factor de endurecimiento por deformación a 10 s ⁻¹	Factor de endurecimiento por deformación a 1 s ⁻¹	Insolubles (% en peso)
A-0	0,920	1,13	16,6	9,20	11,53	3,6
A-1	0,921	1,10	19,3	10,15	11,89	3,8
A-2	0,922	1,65	18,2	15,51	18,63	4,3
A-3	0,921	1,66	18,1	19,87	27,33	6,1

Cálculo de moles incorporados de IBAA por 1.000 moles de carbonos de la cadena principal

- 5 Cada polímero basado en etileno de la invención y el control se analizó por ¹H RMN. El homopolímero virgen de etileno preparado por el procedimiento de radicales a alta presión tiene >99,9% de su área de señal de ¹H RMN en la región de 3 a -1 ppm (desplazamiento químico), y <0,1% de su área de señal de ¹H RMN en la región de 3 a 12 ppm (desplazamiento químico). El área de la señal de ¹H RMN en la región de 3 a -1 ppm (desplazamiento químico) corresponde a la región de hidrógeno de la cadena principal del espectro de ¹H RMN de LDPE. Debido a que cada mol de carbono de la cadena principal tiene dos moles de hidrógenos de la cadena principal unidos a él, si se miden los moles de hidrógenos de la cadena principal, se puede calcular los moles de carbonos de la cadena principal. Además, cuando IBAA o AAEM se polimeriza con etileno para preparar los respectivos polímeros basados en etileno de la invención, algunos restos químicos de estos comonomeros tienen señales de ¹H RMN en la región de 3 a 12 ppm (desplazamiento químico). Es una práctica común expresar los moles de varios elementos estructurales de LDPE, por ejemplo, los moles de comonomero como IBAA o AAEM, con referencia a moles del elemento estructural por 1.000 moles de carbonos de la cadena principal (1.000 C).

Para medir estas relaciones molares, se adquiere el ¹H RMN del polímero de la invención, y el área de la señal para un desplazamiento químico de aproximadamente 3 a -1,0 ppm se integra, y se establece a 2.000 moles de protones usando el software de ¹H RMN. Esta etapa normaliza el área de la señal de esta región a "2.000 moles de protones", que representa "1.000 moles de carbonos de la cadena principal", porque en promedio cada carbono de la cadena principal en LDPE está unido a dos protones. El software de ¹H RMN automáticamente refiere todas las otras señales de protones a este valor de "2.000 moles de protones de la cadena principal". Si están presentes comonomeros en la muestra, pueden tener restos químicos que tienen señales de ¹H RMN en la región de 3 a 12 ppm (desplazamiento químico). En el caso de IBAA, los hidrógenos del resto -O-CH₂- tienen una señal con un desplazamiento químico en el intervalo de 4,01 a 4,25 ppm. Además, el hidrógeno del aldehído tiene un desplazamiento químico en el intervalo de 9,51 a 9,68. Los moles totales de IBAA incorporado por 1.000 moles de carbonos (1.000 C) de la cadena principal se determinan como ½ de la integración normalizada de la señal de -O-CH₂- de aproximadamente 4,01 a 4,25 ppm. Este procedimiento es válido porque hay solo un mol de resto -O-CH₂- en cada mol de IBAA. Los moles totales de los protones aldehído del IBAA restantes (no consumidos por reacción por transferencia de cadena) se determinan directamente de la integral del protón del aldehído a aproximadamente de 9,51 a 9,68 ppm, dado que hay solo un mol de protones de aldehído por cada mol de IBAA. Los moles calculados de las ramas de IBAA por 1.000 moles de carbonos (1.000 C) de la cadena principal se determinan restando los moles sin reaccionar de aldehído de los moles incorporados de IBAA por 1.000 C. Véase el cálculo para la muestra a continuación. Los resultados de RMN se resumen en la Tabla 3 a continuación.

35 Tabla 3. Resultados de RMN

Polímero	Moles de IBAA incorporados por 1.000 C	Moles de aldehído sin reaccionar por 1.000 C	Moles de ramas de IBAA calculados por 1.000 C
A-1	0,61	0,55	0,06
A-2	0,88	0,78	0,095
A-3*	1,15	1,01	0,14

*Ejemplo de cálculo para A-3: Integración de aproximadamente 3 a -1,0 ppm: establecida para 2.000 moles de hidrógenos, que representa carbonos (1.000 C). La mitad de la integración de -O-CH₂- a aproximadamente de 4,01 a 4,25 ppm = 2,03/2 = 1,15 moles de resto -O-CH₂-, y por lo tanto 1,15 moles de IBAA por 1.000 moles de carbonos (1.000 C) de la cadena principal. La integración del protón de aldehído a aproximadamente de 9,51 a 9,68 ppm = 1,01 moles de H de aldehído sin reaccionar por 1.000 moles de carbonos (1.000 C) de la cadena principal. Moles

de las ramas de IBAA calculados por 1.000 moles de carbonos de la cadena principal = $1,15-1,01=0,14$ moles de ramas de IBAA por 1.000 moles de carbonos (1.000 C) de la cadena principal.

5 Para los polímeros basados en etileno A-1, A-2 y A-3, el CTA monomérico “éster 2,2-dimetil-3-oxopropílico de ácido 2-propenoico (IBAA)” se copolimerizó en cada cadena principal de polímero. La Figura 1 representa el perfil de 1H RMN para el polímero A-0 de control (perfil inferior) y el perfil de 1H RMN para el polímero A-3 de la invención (perfil superior). Además, todos los polímeros de la invención con IBAA tenían mayores valores de resistencia en estado fundido que el polímero de control A-0, que no contenía IBAA. La resistencia en estado fundido del control sin IBAA (A-0) era 16,6 cN a un índice de fusión (I2) de 1,13. La resistencia en estado fundido del polímero A-1 era 19,3 cN a un índice de fusión (I2) de 1,10, la resistencia en estado fundido del polímero A-2 era 18,2 cN a un índice de fusión (I2) de 1,65, y la resistencia en estado fundido del polímero A-3 era 18,1 cN a un índice de fusión (I2) de 1,66. Además, la viscosidad extensional – factor de endurecimiento por deformación era más alto a ambas velocidades de deformación de 10 s^{-1} y 1 s^{-1} para cada polímero de la invención A-1, A-2 y A-3, comparado con la muestra de control (A-0) que no contenía IBAA. Al mismo tiempo, el contenido de materia insoluble de los cuatro polímeros basados en etileno era menor del 10% en peso; de este modo, se mantuvo un bajo contenido de materia insoluble en los polímeros de la invención.

Polímeros basados en etileno de la invención B-1, B-2 y B-2 y control B-0

CTA monomérico – Acetoacetato de 2-(metacrililoxi)etilo sin diluir (de aquí en adelante AAEM; Cas [21282-97-3]; Eastman Chemical Company) se cargó en un recipiente de suministro de vidrio de 0,25 l, que estaba abierto a la atmósfera.

20 CTA – Se usó una botella de 250 ml de propionaldehído (97%) sin diluir de nueva aportación como recipiente de suministro, que estaba abierto a la atmósfera.

Iniciador – El iniciador de peróxido de peroxiacetato de terc-butilo (2,3 g de una disolución al 50% en peso en isododecano) se combinó con 500 ml de n-heptano, y se cargó en un tercer recipiente de suministro de vidrio. Esta disolución se purgó con nitrógeno para minimizar el oxígeno disuelto.

25 Control (B-0) – Se inyectó etileno a 1.000 g/h (36,65 moles/h) a una presión de 200 MPa (2.000 bar) en un reactor CSRT de alta presión de 54 ml agitado (2.000 rpm), con una camisa de calentamiento externa establecida a 187°C. Sin iniciador de peróxido añadido, entrando solo 0,1% en peso del etileno en el reactor polimerizado. A continuación se desgasificó el propionaldehído por medio de un desgasificador para HPLC, y a continuación se añadió a la corriente de etileno a una presión de 25,0 MPa (250 bar) y a una velocidad de 3,23 g/h (56 milimoles/h), antes de que la muestra se comprimiera a 200 MPa (2.000 bar). El iniciador de peróxido se añadió a la mezcla de etileno-propionaldehído a una presión de 200 MPa (2.000 bar) y a una velocidad de $2,2 \times 10^{-3}$ g/h (0,017 milimoles/h), antes de que la muestra entrara en el reactor. La conversión de etileno a polímero era de 10,5% en peso, basado en la masa de etileno que entra en el reactor, y la temperatura media de reacción era de 219°C. Se obtuvo un polímero basado en etileno que tiene un índice (I2) de fusión de 2,9 g/10 min. Se recogieron aproximadamente 50 gramos de polímero basado en etileno (B-0).

Polímeros basados en etileno de la invención B-1, B-2 y B-3.

40 Se bombeó AAEM sin diluir a una presión de 25,0 MPa (250 bar), y a una velocidad de 1,65 g/h (7,7 milimoles/h) a través de un desgasificador para HPLC, y a continuación a la corriente de propionaldehído, y se mezclaron antes de que dicha mezcla se añadiera a la corriente de etileno y se comprimiera a 200,0 MPa (2.000 bar). El iniciador de peróxido se añadió a la mezcla de etileno-propionaldehído-AAEM a una presión de 200,0 MPa (2.000 bar), y a una velocidad de $2,5 \times 10^{-3}$ g/h (0,019 milimoles/h) antes de que la mezcla entrara en el reactor. La conversión de etileno a polímero era de 10% en peso, basado en la masa de etileno que entra en el reactor, y la temperatura media de reacción era de 216°C. Se obtuvo un polímero basado en etileno que tiene un índice (I2) de fusión de 3,2 g/10 min. Se recogieron aproximadamente 100 gramos de polímero (B-1) basado en etileno. La cantidad de AAEM (mCTA) se incrementó dos veces para formar dos polímeros más de la invención (B-2 y B-3). Las condiciones de reacción de polimerización se resumen a continuación en la Tabla 4. Algunas propiedades del polímero se muestran en la Tabla 5 a continuación.

Tabla 4: Condiciones de polimerización

	Etileno (g/h)	Propionaldehído (g/h)	Peroxiacetato de t-butilo (g/h)	AAEM (g/h)	Temperatura de reacción (°C)	Conversión de etileno (% en peso)	Polímero basado en etileno recogido (g)
B-0	1000	3,23	0,0022	0	219°C	10,5	50
B-1	1000	3,23	0,0025	1,65	216°C	10	100
B-2	1000	3,23	0,0025	2,44	217°C	10	65
B-3	1000	3,23	0,0028	3,26	220°C	10,6	75

Tabla 5: Propiedades del polímero

	Densidad (g/cm ³)	Índice de fusión (I2)	Resistencia en estado fundido (cN)	Factor de endurecimiento por deformación a 10 s ⁻¹	Factor de endurecimiento por deformación a 1 s ⁻¹	Insolubles (% en peso)
B-0	0,928	2,9	7,2	6,98	7,44	1,9
B-1	0,929	3,2	8,4	8,10	8,88	1,4
B-2	0,931	3,1	9,5	8,76	11,50	3,1
B-3	0,931	2,8	11,4	11,74	15,40	5,4

5

Cálculo de los moles incorporados de AAEM por 1.000 moles de carbonos de la cadena principal

Se usó el mismo procedimiento de adquisición y normalización del espectro de ¹H RMN para los polímeros de la invención de AAEM que el que se usó para los polímeros de la invención de IBAA anteriores. Para los polímeros de la invención de AAEM, los moles de AAEM incorporado por 1.000 moles de carbonos (1.000 C) de la cadena principal se determinan como la 1/4 de la integral del resto -O-CH₂-CH₂-O- de aproximadamente de 3,78 a 4,56 ppm (desplazamiento químico), porque un mol de este resto está presente en cada mol de AAEM. Véase el cálculo de la muestra a continuación. Los resultados de RMN se resumen en la Tabla 6 a continuación.

10

Tabla 6: Resultados de ¹H RMN

Ejemplo número	Moles de AAEM incorporados por 1.000 C
B-1	0,78
B-2	1,19
B-3*	1,55

15

*Ejemplo de cálculo para B-3: Integración de aproximadamente 3 a -1,0 ppm: establecida para 2.000 moles de hidrógenos, que representa 1.000 moles de carbonos (1.000 C). Un cuarto de la integración de -O-CH₂-CH₂-O- a aproximadamente de 3,78 a 4,56 ppm = 1/4 (6,18) = 1,55 moles de este resto, y por lo tanto 1,55 moles de AAEM por 1.000 moles de carbonos (1.000 C) de la cadena principal.

20

25

Para los polímeros basados en etileno B-1, B-2 y B-3, el CTA monomérico "acetoacetato de 2-(metacrililoiloxi)etileno (AAEM)" se copolimerizó en cada cadena principal de polímero. Además, todos los polímeros de la invención con el AAEM tenían mayores valores de resistencia en estado fundido que el polímero de control (B-0), que no contenía AAEM. La resistencia en estado fundido del control sin AAEM (B-0) era 7,2 cN a un índice de fusión (I2) de 2,9. La resistencia en estado fundido del polímero B-1 era 8,4 cN a un índice de fusión (I2) de 3,2, la resistencia en estado fundido del polímero B-2 era 9,5 cN a un índice de fusión (I2) de 3,1, y la resistencia en estado fundido del polímero B-3 era 11,4 cN a un índice de fusión (I2) de 2,8. Además, la viscosidad extensional – factor de endurecimiento por deformación era más alto a ambas velocidades de deformación de 10 s⁻¹ y 1 s⁻¹ para cada polímero de la invención B-1, B-2 y B-3, comparado con la muestra de control (B-0) que no contenía AAEM. Véase también la Figura 2, que es un gráfico de la viscosidad extensional frente al tiempo para el polímero basado en etileno B-3 de la invención, a velocidades de deformación de Hencky de 10 s⁻¹, 1,0 s⁻¹ y 0,1 s⁻¹, y a 150°C.

Polímeros basados en etileno de la invención C-1 y control C-0

CTA monomérico – Una mezcla de metacrilato de 2-metil-3-oxopropilo, CAS [1215085-21-4] véase el documento U.S. 2011/0144267, (45 g); metacrilato de 4-oxobutilo, CAS [139288-31-6], véase el documento U.S. 2011/0144267, (54 g); y n-heptano (74 g) se cargaron en un recipiente de suministro de vidrio de 0,25 l, que estaba abierto a la atmósfera.

CTA – Se usó una botella de 250 ml de propionaldehído (97%) sin diluir de nueva aportación como recipiente de suministro, que estaba abierto a la atmósfera.

Iniciador –El iniciador de peróxido de peroxiacetato de terc-butilo (2,3 gramos de una disolución al 50% en peso en isododecano) se combinó con 500 ml de n-heptano, y se cargó en un tercer recipiente de suministro de vidrio. Esta disolución se purgó con nitrógeno para minimizar el oxígeno disuelto.

Control (C-0) – Se inyectó etileno a 1.000 g/h (35,65 moles/h), a una presión de 200,0 MPa (2.000 bar), en un reactor CSTR de alta presión de 54 ml agitado (2.000 rpm), que una camisa de calentamiento externa a 187°C. A continuación el propionaldehído se desgasificó con un desgasificador para HPLC, y a continuación se añadió a la corriente de etileno a una presión de 25,0 MPa (250 bar), y a una velocidad de 3,6 g/h (62 milimoles/h), antes de que la muestra se comprimiera a 200,0 MPa (2.000 bar). El iniciador de peróxido se añadió a la mezcla de etileno-propionaldehído a una presión de 200,0 MPa (2.000 bar), y a una velocidad de $2,5 \times 10^{-3}$ g/h (0,019 milimoles/h), antes de que la muestra entrara en el reactor. La conversión de etileno a polímero era de 10,5% en peso basado en la masa de etileno que entra en el reactor, y la temperatura media de reacción era 205°C. Se obtuvo un polímero basado en etileno que tiene un índice (I2) de fusión de 1,5 g/10 min. Se recogieron aproximadamente 90 gramos de polímero basado en etileno (Control C-0).

Polímeros basados en etileno de la invención C-1

La disolución de CTA monomérico se bombeó a una presión de 25,0 MPa (250 bar), y a una velocidad de 2,73 g/h (10 milimoles/h de CTA monomérico) a través de un desgasificador para HPLC, y a continuación a la corriente de propionaldehído, y se mezclaron antes de que dicha mezcla se añadiera a la corriente de etileno y se comprimiera a 200,0 MPa (2.000 bar). El iniciador de peróxido se añadió a la mezcla de etileno-propionaldehído-mCTA a una presión de 200,0 MPa (2.000 bar), y a una velocidad de $4,0 \times 10^{-3}$ g/h (0,030 milimoles/h) antes de que la mezcla entrara en el reactor. La conversión de etileno a polímero era de 9% en peso, basado en la masa de etileno que entra en el reactor, y la temperatura media de reacción era de 201°C. Se obtuvo un polímero basado en etileno que tiene un índice (I2) de fusión de 1,8 g/10 min. Se recogieron aproximadamente 50 gramos de polímero (C-1) basado en etileno. Las condiciones de reacción de polimerización se resumen a continuación en la Tabla 7. Algunas propiedades del polímero se muestran en la Tabla 8 a continuación.

Tabla 7: Condiciones de polimerización

	Etileno (g/h)	Propionaldehído (g/h)	Peroxiacetato de t-butilo (g/h)	Aldehído- metacrilato mCTA (g/h)	Temperatura de reacción (°C)	Conversión de butileno (% en peso)	Polímero basado en etileno recogido (g)
C-0	1000	3,6	0,0022	0	205°C	10,5	90
C-1	1000	3,6	0,0040	1,56	201°C	9	50

Tabla 8: Propiedades del polímero

Polímero	Índice de fusión (I2)	Resistencia en estado fundido (cN)	Insolubles (% en peso)
C-0	1,5	9,1	3,8
C-1	1,8	10,2	33,9

Polímeros basados en etileno de la invención D-1 y Control D-0

CTA monomérico – Una mezcla de metacrilato de 2-(2-ciano-N-metilacetamido)etilo (80 g; CAS [116928-90-6]; véase también el documento EP 376590 A2); y 2-propanol (80 g) se cargaron en un recipiente de suministro de vidrio de 0,25 l, que estaba abierto a la atmósfera.

CTA – Se usó una botella de 250 ml de propionaldehído (97%) sin diluir de nueva aportación como recipiente de suministro, que estaba abierto a la atmósfera.

Iniciador –El iniciador de peróxido de peroxiacetato de terc-butilo (2,3 gramos de una disolución al 50% en peso en isododecano) se combinó con 500 ml de n-heptano, y se cargó en un tercer recipiente de suministro de vidrio. Esta disolución se purgó con nitrógeno para minimizar el oxígeno disuelto.

5 Control (D-0) – Se inyectó etileno a 1.000 g/h (35,65 moles/h), a una presión de 200,0 MPa (2.000 bar), en un reactor CSTR de alta presión de 54 ml agitado (2.000 rpm), con una camisa de calentamiento externa a 187°C. A continuación el propionaldehído se desgasificó con un desgasificador para HPLC, y a continuación se añadió a la corriente de etileno a una presión de 25,0 MPa (250 bar), y a una velocidad de 3,7 g/h (64 milimoles/h), antes de que la muestra se comprimiera a 200,0 MPa (2.000 bar). El iniciador de peróxido se añadió a la mezcla de etileno-propionaldehído a una presión de 200,0 MPa (2.000 bar), y a una velocidad de $2,3 \times 10^{-3}$ g/h (0,017 milimoles/h), antes de que la muestra entrara en el reactor. La conversión de etileno a polímero era de 8% en peso basado en la masa de etileno que entra en el reactor, y la temperatura media de reacción era de 204°C. Se obtuvo un polímero basado en etileno que tiene un índice (I2) de fusión de 3,3 g/10 min. Se recogieron aproximadamente 60 gramos de polímero basado en etileno (Control D-0).

Polímeros basados en etileno de la invención D-1

15 La disolución de CTA monomérico se bombeó a una presión de 25,0 MPa (250 bar), y a una velocidad de 3,2 g/h (7,6 milimoles/h de CTA monomérico) a través de un desgasificador para HPLC, y a continuación a la corriente de propionaldehído, y se mezclaron antes de que dicha mezcla se añadiera a la corriente de etileno y se comprimiera a 200,0 MPa (2.000 bar). El iniciador de peróxido se añadió a la mezcla de etileno-propionaldehído-mCTA a una presión de 200,0 MPa (2.000 bar), y a una velocidad de $6,3 \times 10^{-3}$ g/h (0,048 milimoles/h) antes de que la mezcla entrara en el reactor. La conversión de etileno a polímero era de 11% en peso, basado en la masa de etileno que entra en el reactor, y la temperatura media de reacción era de 220°C. Se obtuvo un polímero basado en etileno que tiene un índice (I2) de fusión de 5 g/10 min. Se recogieron aproximadamente 70 gramos de polímero (D-1) basado en etileno. Las condiciones de reacción de polimerización se resumen a continuación en la Tabla 9. Algunas propiedades del polímero se muestran en la Tabla 10 a continuación.

25 Tabla 9: Condiciones de polimerización

	Etileno (g/h)	Propionaldehído (g/h)	Peroxiacetato de t-butilo (g/h)	mCTA metacrilato de (2-ciano-N-metilacetamido) etilo (g/h)	Temperatura de reacción (°C)	Conversión de butileno (% en peso)	Polímero basado en etileno recogido (g)
D-0	1000	3,7	0,0023	0	204°C	8	60
D-1	1000	3,6	0,0063	1,6	220°C	11	70

Tabla 10: Propiedades del polímero

Polímero	Índice de fusión (I2)	Resistencia en estado fundido (cN)
D-0	3,3	6,1
D-1	5	7,9

Polímeros basados en etileno de la invención E-1 y Control D-0

30 CTA monomérico – Una mezcla de metacrilato de 2-(2-cianoacetoxi)etilo (80 g; CAS [21115-26-4]; véase también los documentos US 3658878A y US 3549987A); y 2-propanol (80 g) se cargaron en un recipiente de suministro de vidrio de 0,25 l, que estaba abierto a la atmósfera.

CTA – Se usó una botella de 250 ml de propionaldehído (97%) sin diluir de nueva aportación como recipiente de suministro, que estaba abierta a la atmósfera.

35 Iniciador –El iniciador de peróxido de peroxiacetato de terc-butilo (2,3 gramos de una disolución de al 50% en peso en isododecano) se combinó con 500 ml de n-heptano, y se cargó en un tercer recipiente de suministro de vidrio. Esta disolución se purgó con nitrógeno para minimizar el oxígeno disuelto.

Control – Se usó la muestra (D-0) como control para los polímeros basados en etileno de la invención E-1 y E-2 dado que el índice de fusión de D-0 era similar al de E-1 y E-2.

40 Polímeros basados en etileno de la invención E-1

La disolución de CTA monomérico se bombeó a una presión de 25,0 MPa (250 bar), y a una velocidad de 2,8 g/h (7,2 milimoles/h de CTA monomérico) a través de un desgasificador para HPLC, y a continuación a la corriente de propionaldehído, y se mezclaron antes de que dicha mezcla se añadiera a la corriente de etileno y se comprimiera a 200,0 MPa (2.000 bar). El iniciador de peróxido se añadió a la mezcla de etileno-propionaldehído-mCTA a una presión de 200,0 MPa (2.000 bar), y a una velocidad de $4,7 \times 10^{-3}$ g/h (0,036 milimoles/h) antes de que la mezcla entrara en el reactor. La conversión de etileno a polímero era de 11,7% en peso, basado en la masa de etileno que entra en el reactor, y la temperatura media de reacción era de 210°C. Se obtuvo un polímero basado en etileno que tiene un índice (I2) de fusión de 3,5 g/10 min. Se recogieron aproximadamente 95 gramos de polímero (E-1) basado en etileno. Las condiciones de reacción de polimerización se resumen a continuación en la Tabla 11. Algunas propiedades del polímero se muestran en la Tabla 12 a continuación.

Polímeros basados en etileno de la invención E-2

La disolución de CTA monomérico se bombeó a una presión de 25,0 MPa (250 bar), y a una velocidad de 4,2 g/h (10,7 milimoles/h de CTA monomérico) a través de un desgasificador para HPLC, y a continuación a la corriente de propionaldehído, y se mezclaron antes de que dicha mezcla se añadiera a la corriente de etileno y se comprimiera a 200,0 MPa (2.000 bar). El iniciador de peróxido se añadió a la mezcla de etileno-propionaldehído-mCTA a una presión de 200,0 MPa (2.000 bar), y a una velocidad de $4,2 \times 10^{-3}$ g/h (0,032 milimoles/h) antes de que la mezcla entrara en el reactor. La conversión de etileno a polímero era de 11,8% en peso, basado en la masa de etileno que entra en el reactor, y la temperatura media de reacción era de 216°C. Se obtuvo un polímero basado en etileno que tiene un índice (I2) de fusión de 3,5 g/10 min. Se recogieron aproximadamente 80 gramos de polímero (E-2) basado en etileno. Las condiciones de reacción de polimerización se resumen a continuación en la Tabla 11. Algunas propiedades del polímero se muestran en la Tabla 12 a continuación.

Tabla 11: Condiciones de polimerización

	Etileno (g/h)	Propionaldehído (g/h)	Peroxiacetato de t-butilo (g/h)	mCTA metacrilato de (2-ciano-N- metilacetamido) etilo (g/h)	Temperatura de reacción (°C)	Conversión de etileno (% en peso)	Polímero basado en etileno recogido (g)
D-0	1000	3,7	0,0023	0	204°C	8	60
E-1	1000	3,6	0,0047	1,4	210°C	11,5	95
E-2	1000	3,6	0,0042	2,1	216°C	11,8	80

Tabla 12: Propiedades del polímero

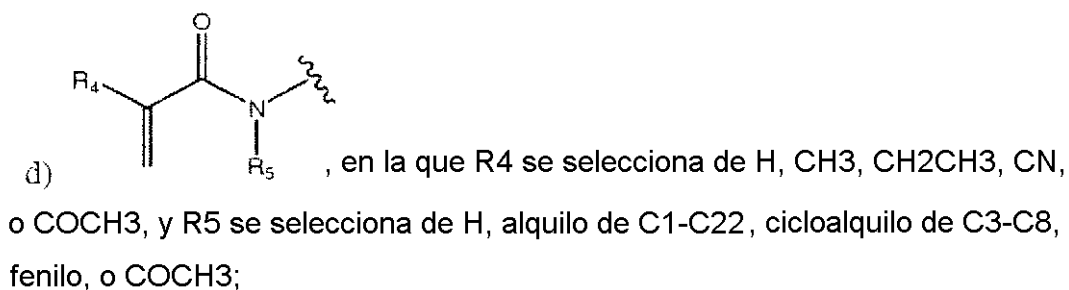
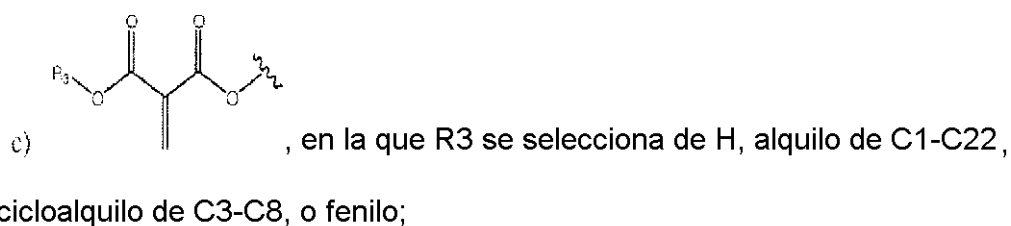
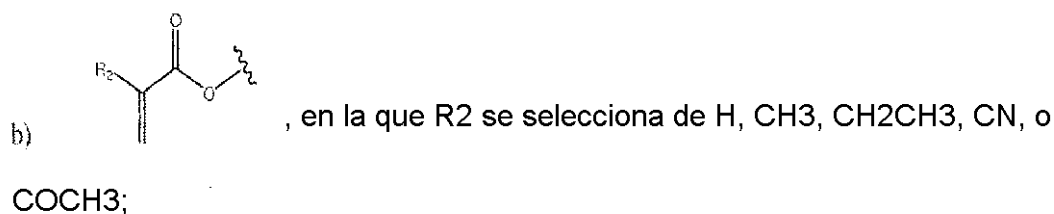
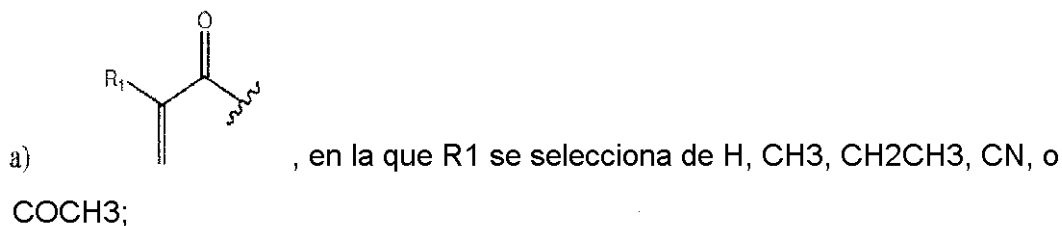
Polímero	Índice de fusión (I2)	Resistencia en estado fundido (cN)
D-0	3,3	6,1
E-1	3,5	10,9
E-2	3,5	12,2

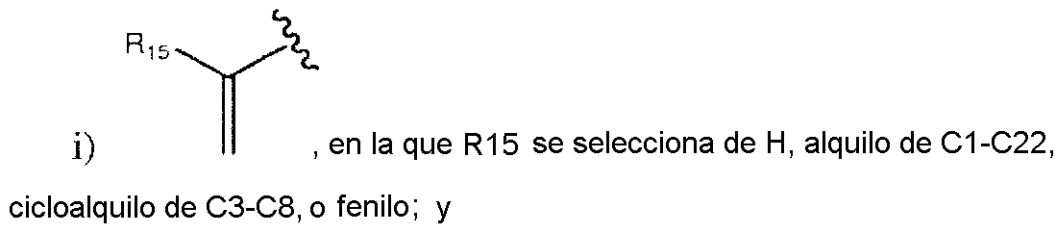
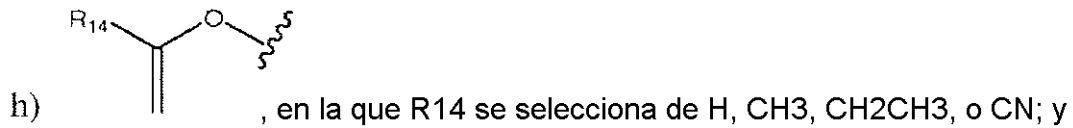
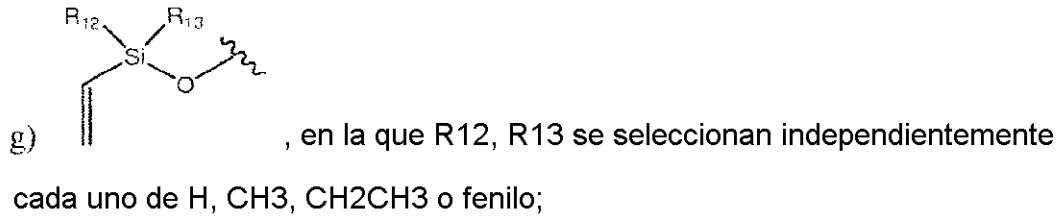
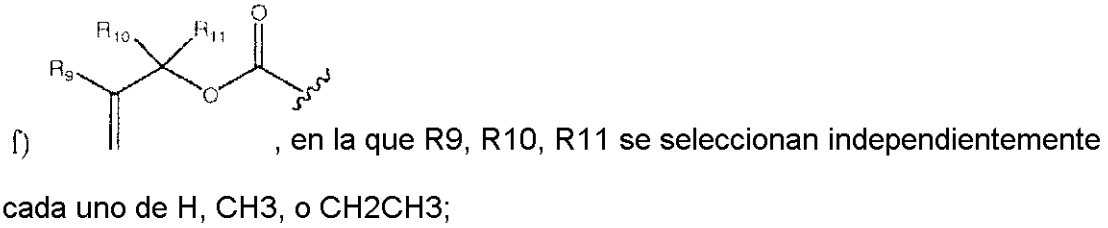
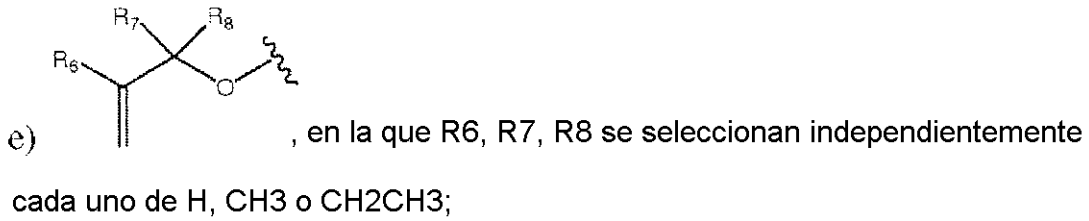
25

REIVINDICACIONES

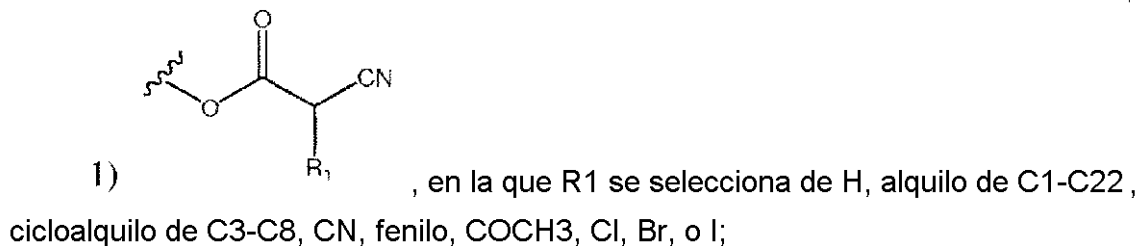
1. Un polímero basado en etileno, que comprende una cantidad mayoritaria de etileno polimerizado, basada en el peso del polímero, formado de por lo menos los siguientes: etileno y un "agente de transferencia de cadena monomérico (CTA monomérico)", que comprende un "extremo de copolimerización" y un "extremo de transferencia de cadena";

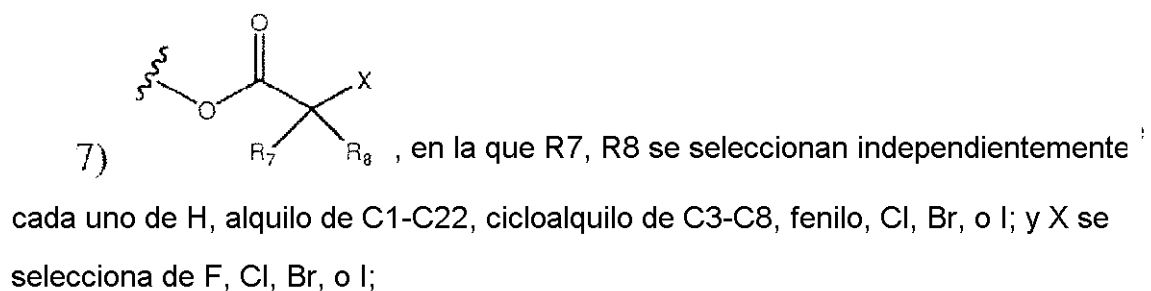
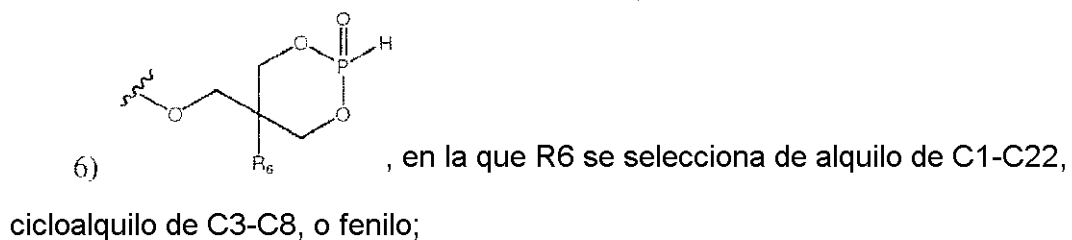
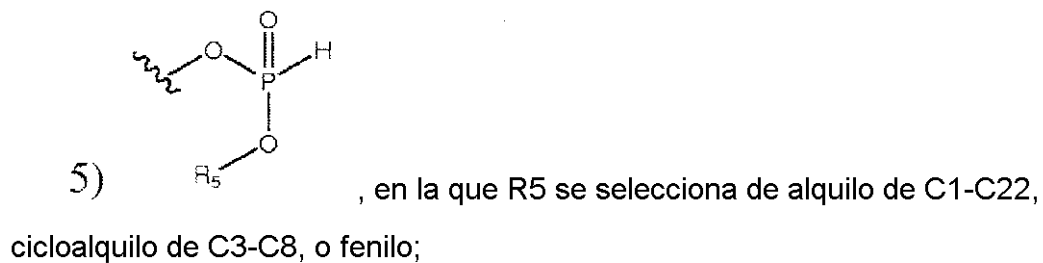
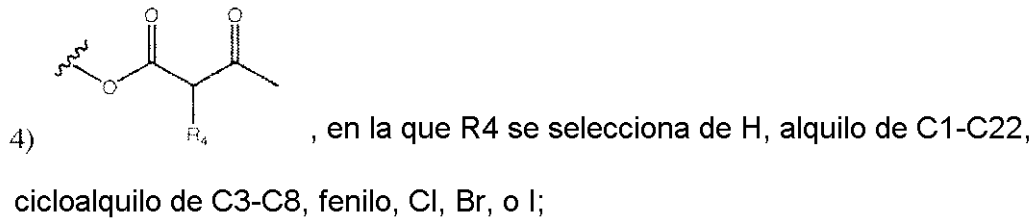
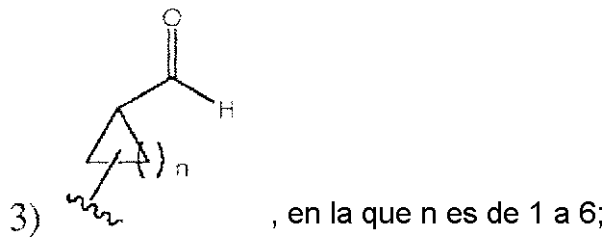
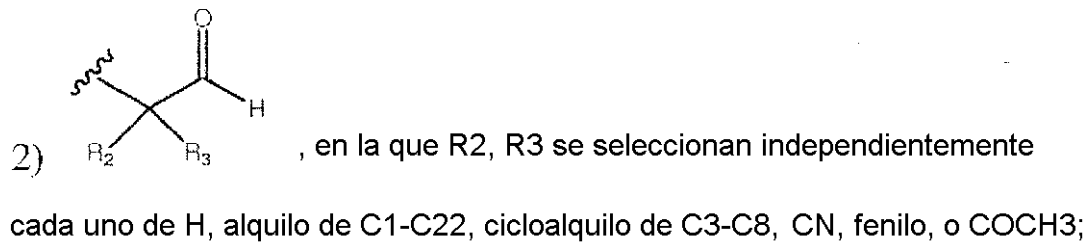
5 en el que el "extremo de copolimerización" del agente de transferencia de cadena se selecciona del grupo que consiste en los siguientes:

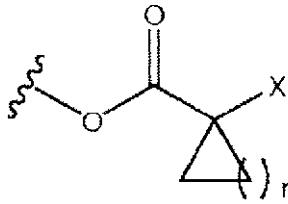




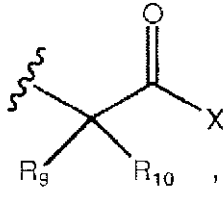
“el extremo de transferencia de cadena” del agente de transferencia de cadena se selecciona del grupo que consiste en los siguientes:



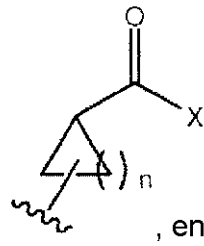




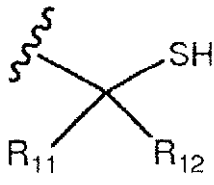
8) , en la que X se selecciona de Cl, Br, o I; y n es de 1 a 6;



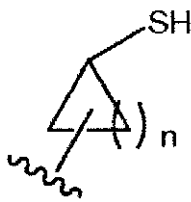
9) , en la que R9, R10 se seleccionan independientemente cada uno de H, alquilo de C1-C22, cicloalquilo de C3-C8, CN, fenilo, o COCH3; y X se selecciona de Cl, Br, o I;



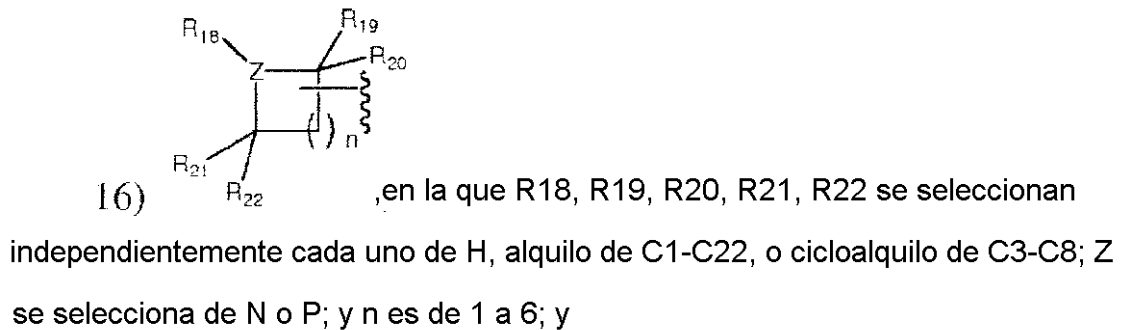
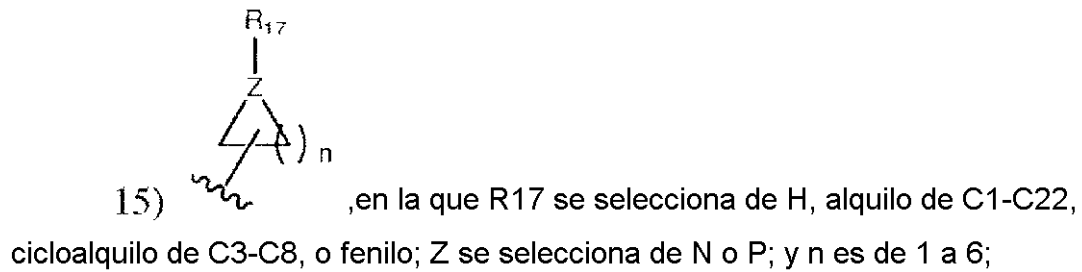
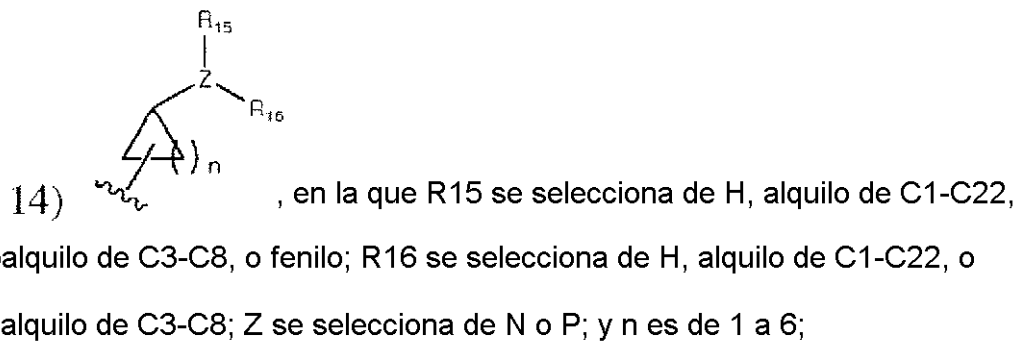
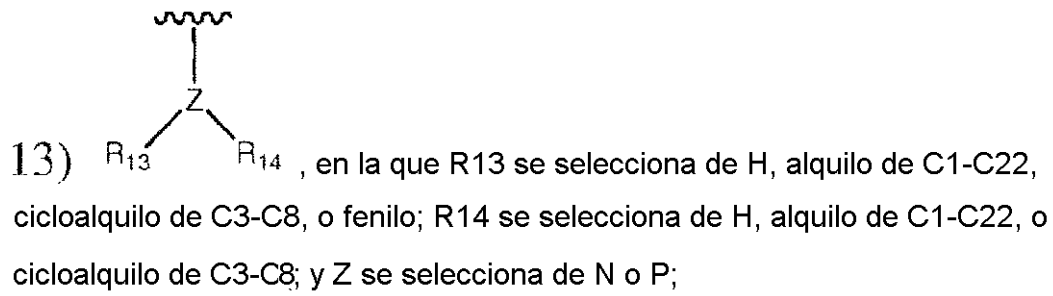
10) , en la que X se selecciona de Cl, Br, o I; y n es de 1 a 6;

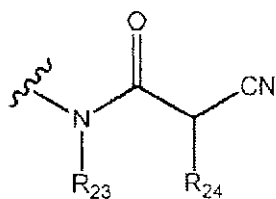


11) , en la que R11, R12 se seleccionan independientemente cada uno de H, alquilo de C1-C22, cicloalquilo de C3-C8, CN, fenilo, o COCH3;



12) , en la que n es de 1 a 6;





17) , en la que R23 se selecciona de H, alquilo de C1-C22, cicloalquilo de C3-C8, o fenilo; y R24 se selecciona de H, alquilo de C1-C22, cicloalquilo de C3-C8, CN, fenilo, COCH3, Cl, Br, o I.

2. El polímero basado en etileno de la reivindicación 1, y en el que el “agente de transferencia de cadena” no es un “monómero diinsaturado no conjugado”.

5 3. El polímero basado en etileno de cualquiera de las reivindicaciones previas, en el que el polímero basado en etileno comprende, en forma reaccionada, por lo menos 0,075 moles del CTA monomérico por 1.000 moles de carbonos de la cadena principal basada en etileno, basado en el peso del polímero.

4. El polímero basado en etileno de cualquiera de las reivindicaciones previas, en el que el CTA monomérico tiene señales de 1H RMN de 3,0 a 5,0 ppm de desplazamiento químico.

10 5. El polímero basado en etileno de cualquiera de las reivindicaciones previas, en el que el polímero basado en etileno tiene una resistencia en estado fundido [MS] (cN), tal como se mide a 190°C usando un Goettfert Rheotens 71.97, e índice de fusión I2 (g/10 min), tal como se mide según la ASTM D 1238, Condición 190°C/2,16 kg, según la siguiente ecuación:

$$[MS] > 15,5 * \text{EXP}[-(\log(I_2))/1,07] - 2,4$$

15 6. El polímero basado en etileno de cualquiera de las reivindicaciones previas, en el que el polímero tiene un factor de endurecimiento por deformación (SHF) mayor de 3, a velocidades de deformación de Hencky de 10 s⁻¹ a 1,0 s⁻¹ en el que el SHF es la relación de la viscosidad extensional a tres veces la viscosidad de cizalladura en el mismo tiempo de medida y a la misma temperatura, siendo el tiempo de medida la relación de “tres” a la “velocidad de deformación de Hencky en la medida de la viscosidad extensional”.

20 7. Una composición que comprende el polímero basado en etileno de cualquiera de las reivindicaciones previas.

8. Un artículo que comprende por lo menos un componente formado de la composición de la reivindicación 7.

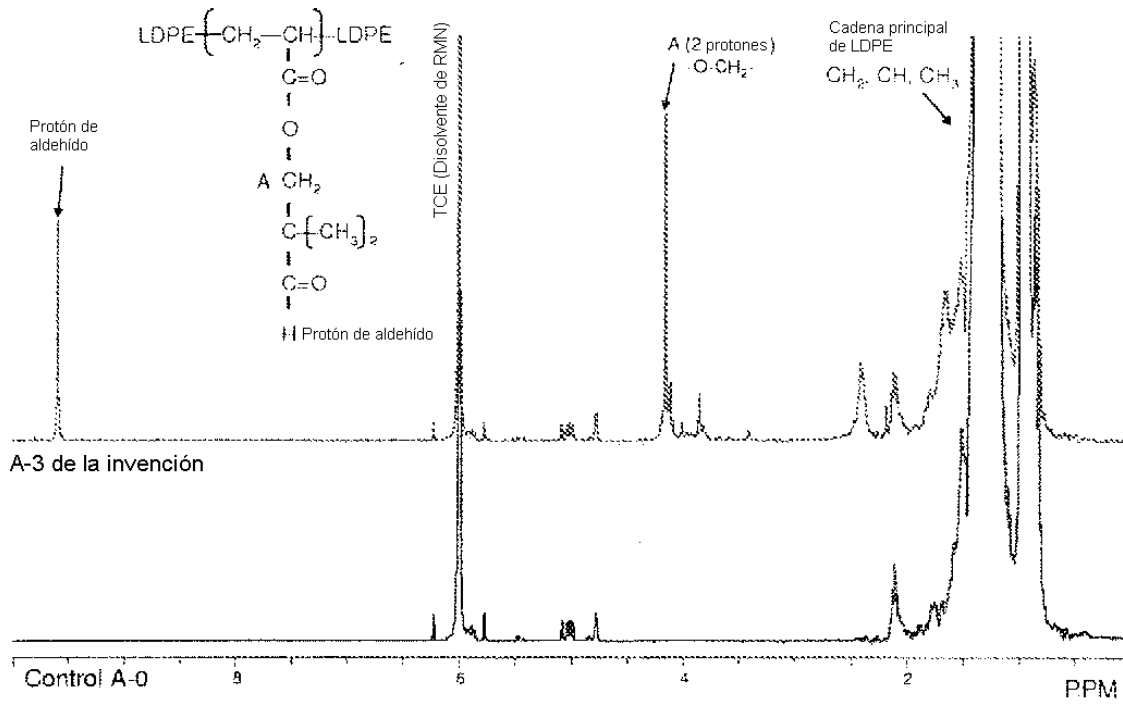


FIGURA 1

Polímero basado en etileno de la invención B-3

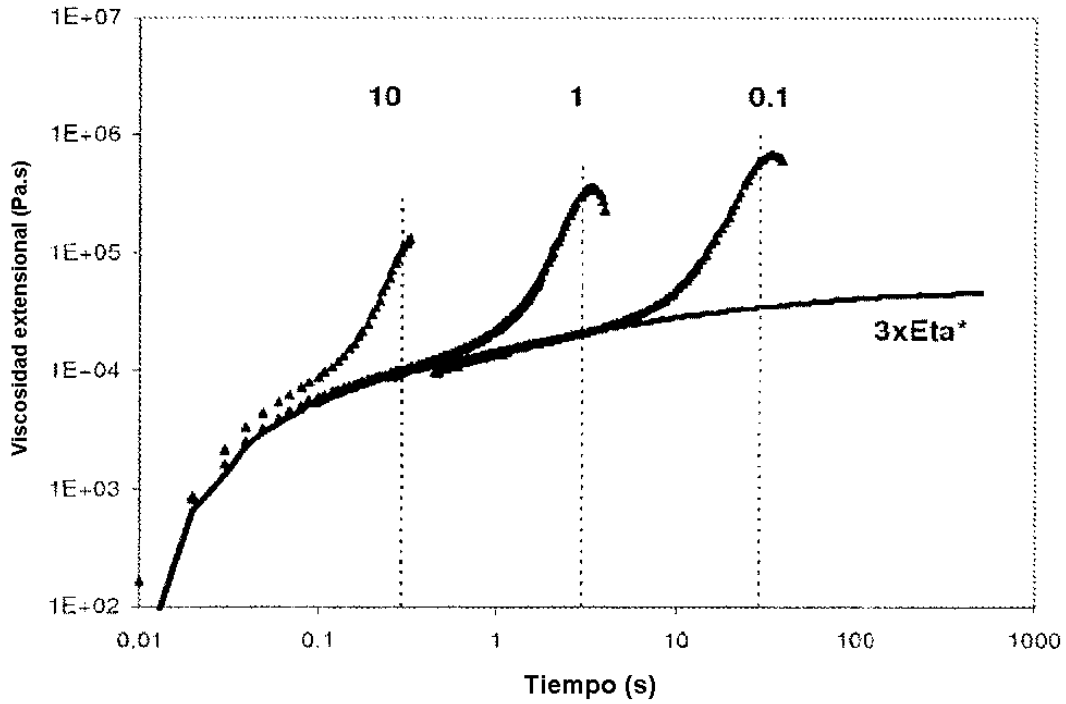


FIGURA 2