

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 564 545**

51 Int. Cl.:

C08F 2/38 (2006.01)

C08F 4/38 (2006.01)

C08F 210/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.12.2012 E 12809026 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.02.2016 EP 2794675**

54 Título: **Polímeros a base de etileno con resistencia en estado fundido mejorada y procedimientos para los mismos**

30 Prioridad:

22.12.2011 US 201161579067 P

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

23.03.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**OSBY, JOHN O. y
EWART, SEAN W.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 564 545 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 a base de etileno con resistencia en estado fundido mejorada y procedimientos para los mismos

Antecedentes

5 El polietileno de baja densidad convencional (LDPE, por sus siglas en inglés) presenta buena procesabilidad, sin embargo, cuando se usa en aplicaciones de recubrimiento de película o por extrusión, aún se desea resistencia en estado fundido mejorada.

10 La publicación de patente de EE.UU. N° 2008/0242809 describe un procedimiento para la preparación de un copolímero de etileno y un comonomero y en el caso de que la polimerización tenga lugar en un reactor tubular, a una temperatura de pico entre 290°C y 350°C. El comonomero es un (met)acrilato difuncional o funcional superior y el comonomero se usa en una cantidad entre 0,008 por ciento en moles y 0,200 por ciento en moles, en relación a la cantidad de copolímero de etileno.

15 La Publicación de Patente Internacional N° WO 2007/110127 describe una composición de recubrimiento 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 de pico entre 300°C y 350°C y el comonomero es un α,ω -alcadieno bifuncional.

20 La Patente de EE.UU. N° 5.539.075 describe la polimerización de etileno y al menos un monómero, que es copolimerizable con etileno, e incluye un comonomero poliinsaturado con una cadena de al menos ocho átomos de carbono y al menos dos dobles enlaces no conjugados, de los cuales al 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 iniciador de radicales. El comonomero poliinsaturado es preferiblemente un α,ω -alcadieno que tiene 8-16 átomos de carbono y lo más preferido 1,9-decadieno. Aparte del comonomero poliinsaturado, la polimerización también puede implicar otro monómero vinil-insaturado, preferiblemente que contenga al menos un grupo funcional seleccionado de: grupos hidroxilo, grupos alcoxi, grupos carbonilo, grupos carboxilo y grupos éster. Los copolímeros de etileno producidos presentan un grado aumentado de insaturación, que se puede usar para reticular el copolímero de etileno o injertar grupos reactivos.

30 La Publicación de Patente Internacional N° 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, a través de un procedimiento de alta presión de etileno y al menos un monómero, que es copolimerizable con etileno e incluye un comonomero diinsaturado de la fórmula (I): $H_2C=CH-O-R-CH=CH_2$, en el que $R = -(CH_2)_m-O-$, $-(CH_2CH_2O)_n-$ o $-CH_2-C_6H_{10}-CH_2-O-$, $m = 2-10$ y $n = 1-5$. Preferiblemente, el comonomero de fórmula (I) es 1,4-butanodiol divinil éter.

35 Tung, L. H., et al., Preparation of Polystyrene with Long Chain Branches via Free Radical Polymerisation, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., (1.981), 19, 2.027-39, describe el uso de cantidades pequeñas de monómeros de transferencia de cadena para copolimerizar con estireno, sin radicales. De los comonomeros examinados, vinilbenciltiol, proporcionó poliestireno con una estructura ramificada. Las ramificaciones se describen como que tienen lugar principalmente en el extremo de peso molecular bajo de la distribución. Se encontró también que el vinilbenciltiol era un agente eficaz para la ampliación de la distribución de peso molecular.

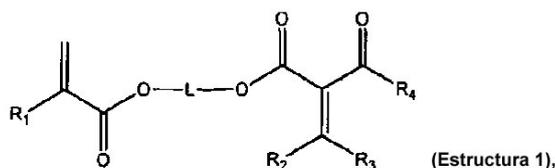
40 Tung, L. H., Branching Kinetics in Copolymerization of Styrene with a Chain-Transfer Monomer, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., (1.981), 19, 3.209-3.217, describe el uso de cinéticas de polimerización para calcular el peso molecular teórico y el grado de ramificación para la polimerización con estireno con un monómero de transferencia de cadena (por ejemplo, vinilbenciltiol).

45 Liu, J., et al., Branched Polymer via Free Radical Polymerisation of Chain Transfer Monomer: A Theoretical and Experimental Investigation, J. Polym. Sci. Parte A: Polym. Chem., (2.007), 46, 1.449-59, describe un modelo matemático para la polimerización por radicales libres de monómeros de transferencia de cadena que contienen tanto grupos vinilo polimerizables como grupos telógeno. La arquitectura molecular del polímero se describe como que es pronosticada de acuerdo con el modelo desarrollado, que fue validado de manera experimental por la homopolimerización de 4-vinilbenciltiol (VBT) y su copolimerización con estireno.

50 Se describen otras polimerizaciones en la patente internacional WO 2012/057975. Sin embargo, como se discute, queda una necesidad de polímeros a base de etileno, tales como polietileno de baja densidad (LDPE), con resistencia en estado fundido mejorada, especialmente para aplicaciones de recubrimiento de película y por extrusión. Estas necesidades y otras se han satisfecho por la siguiente invención.

Sumario de la invención

La invención proporciona un polímero a base de etileno formado a partir de al menos lo siguiente: etileno y un agente de transferencia de cadena monomérico (ATC monomérico) seleccionado de la Estructura 1:



en la que:

L se selecciona de un hidrocarburo saturado, un hidrocarburo saturado sustituido, un hidrocarburo insaturado o un hidrocarburo insaturado sustituido;

5 R1 se selecciona de hidrógeno, un hidrocarburo saturado, un hidrocarburo saturado sustituido, un hidrocarburo insaturado o un hidrocarburo insaturado sustituido;

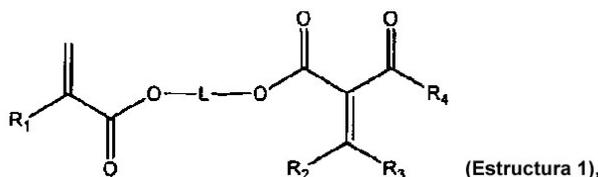
R2 se selecciona de hidrógeno, un hidrocarburo saturado o un hidrocarburo saturado sustituido;

R3 se selecciona de hidrógeno, un hidrocarburo saturado o un hidrocarburo saturado sustituido y

10 R4 se selecciona de un hidrocarburo saturado, un hidrocarburo saturado sustituido, un hidrocarburo insaturado o un hidrocarburo insaturado sustituido.

Descripción detallada

Como se discutió anteriormente, la invención proporciona un polímero a base de etileno compuesto de al menos lo siguiente: etileno y un agente de transferencia de cadena monomérico (ATC monomérico) seleccionado de la Estructura 1:



15

en la que:

L se selecciona de un hidrocarburo saturado, un hidrocarburo saturado sustituido, un hidrocarburo insaturado o un hidrocarburo insaturado sustituido;

20 R1 se selecciona de hidrógeno, un hidrocarburo saturado, un hidrocarburo saturado sustituido, un hidrocarburo insaturado o un hidrocarburo insaturado sustituido;

R2 se selecciona de hidrógeno, un hidrocarburo saturado o un hidrocarburo saturado sustituido;

R3 se selecciona de hidrógeno, un hidrocarburo saturado o un hidrocarburo saturado sustituido y

R4 se selecciona de un hidrocarburo saturado, un hidrocarburo saturado sustituido, un hidrocarburo insaturado o un hidrocarburo insaturado sustituido.

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

En una realización, L se selecciona de un hidrocarburo saturado o un hidrocarburo saturado sustituido.

En una realización, L (o -L-) se selecciona del grupo que consiste en lo siguiente:

a) $-(CH_2)_n-$, donde $n \geq 2$;

30 b) $-(CH_2CH_2O)_n-CH_2CH_2-$, donde $n \geq 1$;

c) $-(CH_2CH(CH_3)O)_n-CH_2CH(CH_3)-$, donde $n \geq 1$;

d) $-(CH_2CH(CH_2CH_3)O)_n-CH_2CH(CH_2CH_3)-$, donde $n \geq 1$;

e) $-CH_2-CH(OH)-CH_2-$;

f) $-CH(CH_3)-CH_2-$;

35 g) $-CH_2-CH(CH_3)-$; _

ES 2 564 545 T3

- h) una combinación de $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-}$ y $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-}$;
- i) $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-}$;
- j) $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{-}$ y
- k) una combinación de $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-}$ y $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{-}$.

5 En una realización, L se selecciona del grupo que consiste en lo siguiente:

- a) $-(\text{CH}_2)_n\text{-}$, donde $n \geq 2$;
- b) $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-}$, donde $n \geq 1$;
- c) $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_n\text{-CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-}$, donde $n \geq 1$;
- d) $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{O})_n\text{-CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{-}$, donde $n \geq 1$ y

10 e) $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-}$.

En una realización, L (o -L-) es un alquileo que comprende al menos dos átomos de carbono. En una realización más, L se selecciona de: $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-}$, $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}$, $-\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-}$.

En una realización, R1 se selecciona de hidrógeno, un hidrocarburo saturado o un hidrocarburo saturado sustituido.

15 En una realización, R1 se selecciona de un hidrocarburo saturado o un hidrocarburo saturado sustituido.

En una realización, R1 se selecciona de hidrógeno o un hidrocarburo saturado sustituido.

En una realización, R1 se selecciona de hidrógeno o un hidrocarburo saturado.

En una realización, R1 se selecciona de hidrógeno o un grupo alquilo.

20 En una realización, R2 es hidrógeno o un hidrocarburo saturado. En una realización más, R2 es hidrógeno. En otra realización, R2 es un hidrocarburo saturado.

En una realización, R2 es hidrógeno o un grupo alquilo. En una realización más, R2 se selecciona de metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo o ciclohexilo.

En una realización, R2 se selecciona de $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, donde $n \geq 1$. En una realización más, n es de 1 a 20, n adicional es de 1 a 10 y n adicional es de 1 a 6.

25 En una realización, R3 es hidrógeno o un hidrocarburo saturado. En una realización más, R3 es hidrógeno. En otra realización, R3 es un hidrocarburo saturado.

En una realización, R3 es hidrógeno o un grupo alquilo. En una realización más, R3 se selecciona de metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo o ciclohexilo.

30 En una realización, R3 se selecciona de $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, donde $n \geq 1$. En una realización más, n es de 1 a 20, n adicional es de 1 a 10 y n adicional es de 1 a 6.

En una realización, R4 se selecciona de un hidrocarburo saturado o un hidrocarburo saturado sustituido.

En una realización, R4 se selecciona de un hidrocarburo saturado.

En una realización, R4 es un alquilo. En una realización más, R4 se selecciona de metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo o ciclohexilo.

35 En una realización, R4 se selecciona del grupo que consiste en lo siguiente: $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, donde $n \geq 1$. En una realización más, n es de 1 a 20, n adicional es de 1 a 10, n adicional es de 1 a 6.

En una realización, el polímero a base de etileno comprende, en forma reaccionada, al menos 0,050 moles del ATC monomérico por 1.000 moles de carbonos de la cadena principal de polímero a base de etileno, basado en el peso del polímero.

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

- En una realización, el polímero a base de etileno comprende, en forma reaccionada, menos de, o igual a, 5 moles de ATC monomérico por 1.000 moles de carbonos de la cadena principal de polímero a base de etileno, basado en el peso del polímero.
- 5 En una realización, el polímero a base de etileno comprende, en forma reaccionada, al menos 0,03% en peso del ATC monomérico, basado en el peso del polímero.
- En una realización, el polímero de base etileno presenta un índice en estado fundido (I2) de 0,01 a 1.000, típicamente de 0,05 a 100 y más típicamente de 0,1 a 50, gramos por 10 minutos (g/10 min).
- En una realización, el polímero de base etileno presenta un índice en estado fundido (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.
- 10 En una realización, el polímero a base de etileno presenta una densidad mayor que, o igual a, 0,91 o mayor que, o igual a, 0,92 o mayor que, o igual a, 0,93, gramos por centímetro cúbico (g/cc o g/cm³).
- En una realización, el polímero a base de etileno presenta una densidad menor que, o igual a, 0,96 o menor que, o igual a, 0,95 o menor que, o igual a, 0,94, gramos por centímetro cúbico (g/cc o g/cm³).
- 15 En una realización, el polímero a base de etileno presenta una densidad de 0,91 a 0,96 g/cc o de 0,91 a 0,95 g/cc o de 0,91 a 0,94 g/cc.
- La invención también proporciona una composición que comprende un polímero a base de etileno inventivo, como se describe en la presente memoria.
- En una realización, la composición comprende además otro interpolímero de etileno/ α -olefina con una densidad menor que, o igual a, 0,94 g/cc.
- 20 En una realización, la composición comprende además otro polímero a base de etileno que difiere del polímero inventivo a base de etileno en una o más propiedades, por ejemplo, densidad, índice en estado fundido (I2), Mp, Mn o Mp/Mn.
- La invención también proporciona un artículo que comprende al menos un componente compuesto de una composición inventiva como se describe en la presente memoria.
- 25 En una realización, el artículo es una película o un recubrimiento (por ejemplo, un recubrimiento por extrusión).
- En una realización, el artículo es una película.
- En una realización, el artículo es un recubrimiento. En una realización más, el artículo es un recubrimiento por extrusión.
- 30 El polímero a base de etileno inventivo puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.
- Una composición inventiva puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.
- Un artículo inventivo puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.
- 35 La invención también proporciona un procedimiento para formar un polímero a base de etileno inventivo, como se describe en la presente memoria, comprendiendo el procedimiento polimerizar etileno en presencia del agente de transferencia de cadena monomérico (ATC monomérico) de la Estructura 1. En una realización más, el procedimiento comprende además polimerizar etileno en presencia de al menos un iniciador de radicales libres y el agente de transferencia de cadena monomérico (ATC monomérico) de Estructura 1. En una realización más, el procedimiento comprende además polimerizar etileno en presencia de al menos un iniciador de radicales libres y al menos dos agentes de transferencia de cadena monoméricos (los ATC monoméricos) de Estructura 1.
- 40 En una realización, el etileno se polimeriza en presencia de al menos 20 ppm en moles (basado en cantidad de monómeros totales en alimentación de reacción) del agente de transferencia de cadena monomérico (ATC monomérico).
- 45 En una realización, la presión de polimerización es mayor que, o igual a, 100 MPa.
- En una realización, la polimerización tiene lugar en al menos un reactor tubular o al menos un autoclave.
- En una realización, la polimerización tiene lugar en al menos un autoclave. En una realización, la polimerización tiene lugar en al menos un reactor tubular. En una realización más, la polimerización tiene lugar a al menos una

presión de 150 MPa a 350 MPa. En una realización más, la polimerización tiene lugar a al menos una temperatura de 100°C a 380°C.

5 En una realización, el agente de transferencia de cadena monomérico se añade a la polimerización en una cantidad de 0,0020 a 0,3000 por ciento en moles, basado en los moles totales de etileno y ATC monomérico añadidos a la polimerización. En una realización más, la polimerización tiene lugar en dos reactores. En otra realización, la polimerización tiene lugar en un reactor.

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

10 Se han descubierto polímeros de base etileno inventivos y que se preparan de al menos lo siguiente: etileno y un agente de transferencia de cadena monomérico, como se describe en la presente memoria. El agente de transferencia de cadena monomérico presenta preferiblemente un doble enlace carbono-carbono en un extremo de la molécula y un grupo funcional químico capaz de transferencia de cadena reactiva en el otro extremo. Los polímeros inventivos presentan resistencia en estado fundido mejorada (superior) cuando se compara con LDPE convencional.

15 Procedimiento

Para producir un polímero a base de etileno altamente ramificado, se usa típicamente un procedimiento de polimerización iniciada por radicales libres, de alta presión. Se conocen dos tipos de procedimiento de polimerización iniciado por radicales libres de alta presión, diferentes. En el primer tipo, se usa un recipiente de autoclave agitado con una o más zonas de reacción. El reactor de autoclave normalmente presenta varios puntos de inyección para alimentaciones de iniciador o de monómero o ambos. En el segundo tipo, se usa un tubo con camisa como reactor, que presenta una o más zonas de reacción. Conveniente, pero no limitante, las longitudes del reactor pueden ser de 20 100 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 cualquier iniciador de la reacción, etileno, agente de transferencia de cadena (o telómero), comonómero(s), así como cualquier combinación de los mismos. Se puede 25 llevar a cabo un procedimiento de alta presión en autoclave o reactores tubulares con una o más zonas de reacción o en una combinación de autoclave y reactores tubulares, comprendiendo cada uno una o más zonas de reacción.

En una realización, se inyecta un iniciador previo a la zona de reacción donde se tiene que inducir polimerización por radicales libres.

30 Con frecuencia se usa un agente de transferencia de cadena convencional para controlar el peso molecular. En una realización preferida, se añade uno o más agentes de transferencia de cadena convencionales (los ATC) a un procedimiento de polimerización inventivo. El ATC típico que se puede usar incluye, pero no se limita 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 ATC usado en el procedimiento es de 0,03 a 10 por ciento en peso de la mezcla de reacción total. El procedimiento también puede usar una distribución de etileno fresco, una distribución de etileno reciclado y/o una distribución de ATC; por ejemplo, véanse las siguientes 35 referencias de patente: Solicitudes de Patente Internacional N° PCT/US12/059469, PCT/US12/064284, PCT/US12/066102 y Publicaciones de Patente Internacional N° WO 2012/044504, WO 2011/075465 y WO 2012/044503.

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

El etileno usado para la producción de polímero a base de etileno puede ser etileno purificado, que se obtiene por eliminación de componentes polares de una corriente de reciclado de bucle o usando una configuración de sistema de reacción, de manera que sólo se usa etileno fresco para fabricar el polímero inventivo. No es típico que se requiera etileno purificado para fabricar polímero a base de etileno. En tales casos se puede usar etileno del bucle 45 de reciclado.

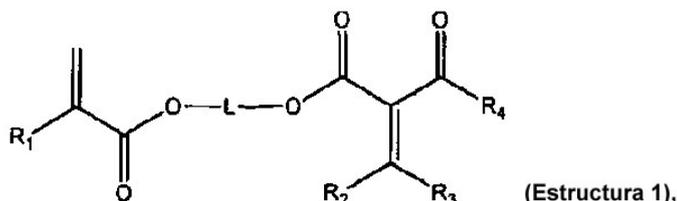
En una realización, el polímero a base de etileno comprende etileno y uno o más comonómeros y preferiblemente un comonómero. Los comonómeros incluyen, pero no se limitan a, α -olefinas, acrilatos, metacrilatos y anhídridos, teniendo cada uno típicamente no más de 20 átomos de carbono. Los comonómeros de α -olefina pueden tener 3 a 10 átomos de carbono o en la alternativa, los comonómeros de α -olefina pueden tener 3 a 8 átomos de carbono. Los 50 comonómeros de α -olefina ejemplares 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 polímero a base de etileno comprende etileno y al menos un ATC monomérico como las únicas unidades monoméricas.

Agentes de transferencia de cadena monoméricos

Un ATC monomérico (ATCm) es un comonomero, en el que un extremo del comonomero puede incorporar (o reaccionar) por copolimerización y otra porción del comonomero puede incorporar (o reaccionar completamente o en parte) por transferencia de cadena. Sin embargo, algunos compuestos pueden no reaccionar o pueden reaccionar sólo mínimamente por transferencia de cadena.

- 5 El agente de transferencia de cadena monomérico (ATC monomérico) se selecciona de la Estructura 1:



en la que:

L se selecciona de un hidrocarburo saturado, un hidrocarburo saturado sustituido, un hidrocarburo insaturado o un hidrocarburo insaturado sustituido;

- 10 R1 se selecciona de hidrógeno, un hidrocarburo saturado, un hidrocarburo saturado sustituido, un hidrocarburo insaturado o un hidrocarburo insaturado sustituido;

R2 se selecciona de hidrógeno, un hidrocarburo saturado o un hidrocarburo saturado sustituido;

R3 se selecciona de hidrógeno, un hidrocarburo saturado o un hidrocarburo saturado sustituido y

- 15 R4 se selecciona de un hidrocarburo saturado, un hidrocarburo saturado sustituido, un hidrocarburo insaturado o un hidrocarburo insaturado sustituido.

Un agente de transferencia de cadena monomérico puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

En una realización, L se selecciona de un hidrocarburo saturado o un hidrocarburo saturado sustituido.

En una realización, L (o -L-) se selecciona del grupo que consiste en lo siguiente:

- 20 a) $-(CH_2)_n-$, donde $n \geq 2$;
 b) $-(CH_2CH_2O)_n-CH_2CH_2-$, donde $n \geq 1$;
 c) $-(CH_2CH(CH_3)O)_n-CH_2CH(CH_3)-$, donde $n \geq 1$;
 d) $-(CH_2CH(CH_2CH_3)O)_n-CH_2CH(CH_2CH_3)-$, donde $n \geq 1$;
 e) $-CH_2-CH(OH)-CH_2-$;
 25 f) $-CH(CH_3)-CH_2-$;
 g) $-CH_2-CH(CH_3)-$;
 h) una combinación de $-CH(CH_3)-CH_2-$ y $-CH_2-CH(CH_3)-$;
 i) $-CH(CH_2CH_3)-CH_2-$;
 j) $-CH_2-CH(CH_2CH_3)-$ y
 30 k) una combinación de $-CH(CH_2CH_3)-CH_2-$ y $-CH_2-CH(CH_2CH_3)-$.

En una realización, L se selecciona del grupo que consiste en lo siguiente:

- a) $-(CH_2)_n-$, donde $n \geq 2$;
 b) $-(CH_2CH_2O)_n-CH_2CH_2-$, donde $n \geq 1$;
 c) $-(CH_2CH(CH_3)O)_n-CH_2CH(CH_3)-$, donde $n \geq 1$;
 35 d) $-(CH_2CH(CH_2CH_3)O)_n-CH_2CH(CH_2CH_3)-$, donde $n \geq 1$ y
 e) $-CH_2-CH(OH)-CH_2-$.

ES 2 564 545 T3

En una realización, L (o -L-) es un alquileo que comprende al menos dos átomos de carbono. En una realización más, L se selecciona de: $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$.

En una realización, R1 se selecciona de hidrógeno, un hidrocarburo saturado o un hidrocarburo saturado sustituido.

5 En una realización, R1 se selecciona de un hidrocarburo saturado o un hidrocarburo saturado sustituido.

En una realización, R1 se selecciona de hidrógeno o un hidrocarburo saturado sustituido.

En una realización, R1 se selecciona de hidrógeno o un hidrocarburo saturado.

En una realización, R1 se selecciona de hidrógeno o un grupo alquilo.

En una realización, R1 es hidrógeno.

10 En una realización, R1 es un alquilo. En una realización más, R1 se selecciona de: metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo o ciclohexilo y metilo, etilo o propilo adicionales.

En una realización, R1 (o -R1) se selecciona de lo siguiente: H o $-(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$, donde $n \geq 1$. En una realización más, n es de 1 a 20, n adicional es de 1 a 10, n adicional es de 1 a 6 y n adicional es de 1 a 3.

15 En una realización, R1 (o -R1) se selecciona del grupo que consiste en lo siguiente: $-(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$, donde $n \geq 1$. En una realización más, n es de 1 a 20, n adicional es de 1 a 10, n adicional es de 1 a 6 y n adicional es de 1 a 3.

En una realización, R2 se selecciona de hidrógeno, un hidrocarburo saturado o un hidrocarburo saturado sustituido.

En una realización, R2 se selecciona de un hidrocarburo saturado o un hidrocarburo saturado sustituido.

En una realización, R2 se selecciona de hidrógeno o un hidrocarburo saturado sustituido.

En una realización, R2 se selecciona de hidrógeno o un hidrocarburo saturado.

20 En una realización, R2 se selecciona de hidrógeno o un alquilo.

En una realización, R2 es hidrógeno.

En una realización, R2 es un alquilo. En una realización más, R2 se selecciona de: metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo o ciclohexilo y metilo, etilo o propilo adicionales.

25 En una realización, R2 (o -R2) se selecciona de lo siguiente: H o $-(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$, donde $n \geq 1$. En una realización más, n es de 1 a 20, n adicional es de 1 a 10, n adicional es de 1 a 6 y n adicional es de 1 a 3.

En una realización, R2 (o -R2) se selecciona de lo siguiente: $-(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$, donde $n \geq 1$. En una realización más, n es de 1 a 20, n adicional es de 1 a 10, n adicional es de 1 a 6 y n adicional es de 1 a 3.

En una realización, R3 se selecciona de hidrógeno, un hidrocarburo saturado o un hidrocarburo saturado sustituido.

En una realización, R3 se selecciona de un hidrocarburo saturado o un hidrocarburo saturado sustituido.

30 En una realización, R3 se selecciona de hidrógeno o un hidrocarburo saturado sustituido.

En una realización, R3 se selecciona de hidrógeno o un hidrocarburo saturado.

En una realización, R3 se selecciona de hidrógeno o un alquilo.

En una realización, R3 es hidrógeno.

35 En una realización, R3 es un alquilo. En una realización más, R2 se selecciona de: metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo o ciclohexilo y metilo, etilo o propilo adicionales.

En una realización, R3 (o -R3) se selecciona de lo siguiente: H o $-(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$, donde $n \geq 1$. En una realización más, n es de 1 a 20, n adicional es de 1 a 10, n adicional es de 1 a 6 y n adicional es de 1 a 3.

En una realización, R3 (o -R3) se selecciona de lo siguiente: $-(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$, donde $n \geq 1$. En una realización más, n es de 1 a 20, n adicional es de 1 a 10, n adicional es de 1 a 6 y n adicional es de 1 a 3.

40 En una realización, R4 se selecciona de un hidrocarburo saturado o un hidrocarburo saturado sustituido.

En una realización, R4 se selecciona de un hidrocarburo saturado sustituido.

En una realización, R4 se selecciona de un hidrocarburo saturado.

En una realización, R4 es un alquilo. En una realización más, R4 se selecciona de: metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo o ciclohexilo y metilo, etilo o propilo adicionales.

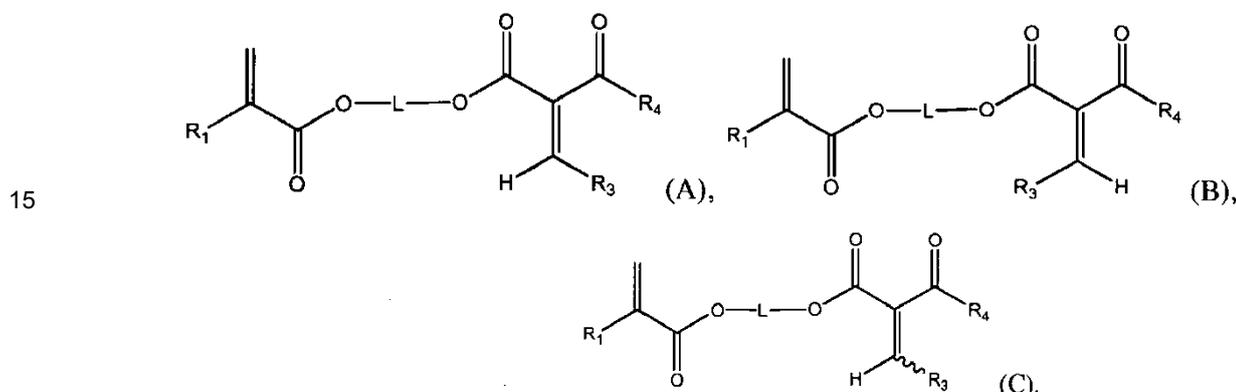
5 En una realización, R4 (o -R4) se selecciona del grupo que consiste en lo siguiente: $-(C_nH_{2n+1})$, donde $n \geq 1$. En una realización más, n es de 1 a 20, n adicional es de 1 a 10, n adicional es de 1 a 6 y n adicional es de 1 a 3.

En una realización, R2 y R3 forman una estructura de anillo. En una realización más, R2 y R3 forman un anillo C5-C8. En una realización más, R2 y R3 forman una estructura de anillo C5-C6.

En una realización, R2, R3 y R4 forman una estructura de anillo. En una realización más, R2 y R3 forman un anillo C8-C10.

10 Como se observa en las estructuras indicadas, la anotación "" representa una mezcla de los isómeros (E) y (Z). Por ejemplo, véase March, J., Advanced Organic Chemistry, 3ª Ed., John Wiley & Sons, Inc., 1.985, págs. 109-110.

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



y combinaciones de los mismos y en el que R1, R3 y R4 se proporcionan cada uno en su más amplia definición (véase Sumario de la Invención).

20 Para las estructuras A-C, en una realización, L (o -L-) se selecciona de: un hidrocarburo saturado, un hidrocarburo saturado sustituido, un hidrocarburo insaturado o un hidrocarburo insaturado sustituido. En una realización, L se selecciona de un hidrocarburo saturado o un hidrocarburo saturado sustituido. En una realización, L se selecciona del grupo que consiste en lo siguiente: a) $-(CH_2)_n-$, donde $n \geq 2$; b) $-(CH_2CH_2O)_n-CH_2CH_2-$, donde $n \geq 1$; c) $-(CH_2CH(CH_3)O)_n-CH_2CH(CH_3)-$, donde $n \geq 1$; d) $-(CH_2CH(CH_2CH_3)O)_n-CH_2CH(CH_2CH_3)-$, donde $n \geq 1$; e) $-CH_2-CH(OH)-CH_2-$; f) $-CH(CH_3)-CH_2-$; g) $-CH_2-CH(CH_3)-$; h) una combinación de $-CH(CH_3)-CH_2-$ y $-CH_2-CH(CH_3)-$; i) $-CH(CH_2CH_3)-CH_2-$; j) $-CH_2-CH(CH_2CH_3)-$ y k) una combinación de $-CH(CH_2CH_3)-CH_2-$ y $-CH_2-CH(CH_2CH_3)-$. En una realización más, L (o -L-) se selecciona del grupo que consiste en lo siguiente: a) $-(CH_2)_n-$, donde $n \geq 2$; b) $-(CH_2CH_2O)_n-CH_2CH_2-$, donde $n \geq 1$; c) $-(CH_2CH(CH_3)O)_n-CH_2CH(CH_3)-$, donde $n \geq 1$; d) $-(CH_2CH(CH_2CH_3)O)_n-CH_2CH(CH_2CH_3)-$, donde $n \geq 1$ y e) $-CH_2-CH(OH)-CH_2-$. En otra realización, L es un alquileno que comprende al menos dos átomos de carbono. En una realización más, L (o -L-) se selecciona de: $-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2-$, $-CH(CH_3)-CH_2-$, $-CH_2-CH(CH_3)-$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-$.

25

30

Para las estructuras A-C, en una realización, R1 se selecciona de: hidrógeno, un hidrocarburo saturado o un hidrocarburo saturado sustituido.

Para las estructuras A-C, en una realización, R1 se selecciona de un hidrocarburo saturado o un hidrocarburo saturado sustituido.

35 Para las estructuras A-C, en una realización, R1 se selecciona de hidrógeno o un hidrocarburo saturado sustituido.

Para las estructuras A-C, en una realización, R1 se selecciona de hidrógeno o un hidrocarburo saturado.

Para las estructuras A-C, en una realización, R1 se selecciona de hidrógeno o un grupo alquilo.

Para las estructuras A-C, en una realización, R1 es hidrógeno.

40 Para las estructuras A-C, en una realización, R1 es un alquilo. En una realización más, R1 se selecciona de: metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo o ciclohexilo y metilo, etilo o propilo adicionales.

Para las estructuras A-C, en una realización, R1 (o -R1) se selecciona de lo siguiente: H o $-(C_nH_{2n+1})$, donde $n \geq 1$. En una realización más, n es de 1 a 20, n adicional es de 1 a 10, n adicional es de 1 a 6 y n adicional es de 1 a 3.

5 Para las estructuras A-C, en una realización, R1 (o -R1) se selecciona del grupo que consiste en lo siguiente: $-(C_nH_{2n+1})$, donde $n \geq 1$. En una realización más, n es de 1 a 20, n adicional es de 1 a 10, n adicional es de 1 a 6 y n adicional es de 1 a 3.

Para las estructuras A-C, en una realización, R3 se selecciona de: hidrógeno, un hidrocarburo saturado o un hidrocarburo saturado sustituido.

Para las estructuras A-C, en una realización, R3 se selecciona de un hidrocarburo saturado o un hidrocarburo saturado sustituido.

10 Para las estructuras A-C, en una realización, R3 se selecciona de hidrógeno o un hidrocarburo saturado sustituido.

Para las estructuras A-C, en una realización, R3 se selecciona de hidrógeno o un hidrocarburo saturado.

Para las estructuras A-C, en una realización, R3 se selecciona de hidrógeno o un alquilo.

Para las estructuras A-C, en una realización, R3 es hidrógeno.

15 Para las estructuras A-C, en una realización, R3 es un alquilo. En una realización más, R3 se selecciona de: metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo o ciclohexilo y metilo, etilo o propilo adicionales.

Para las estructuras A-C, en una realización, R3 (o -R3) se selecciona de lo siguiente: H o $-(C_nH_{2n+1})$, donde $n \geq 1$. En una realización más, n es de 1 a 20, n adicional es de 1 a 10, n adicional es de 1 a 6 y n adicional es de 1 a 3.

Para las estructuras A-C, en una realización, R3 (o -R3) se selecciona de lo siguiente: $-(C_nH_{2n+1})$, donde $n \geq 1$. En una realización más, n es de 1 a 20, n adicional es de 1 a 10, n adicional es de 1 a 6 y n adicional es de 1 a 3.

20 Para las estructuras A-C, en una realización, R4 se selecciona de un hidrocarburo saturado o un hidrocarburo saturado sustituido.

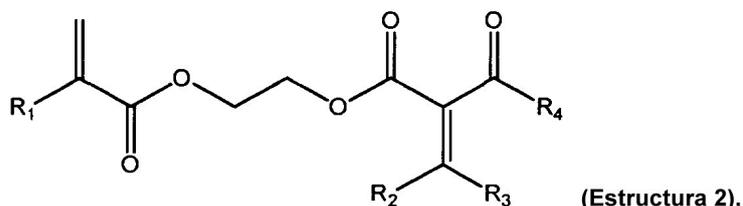
Para las estructuras A-C, en una realización, R4 se selecciona de un hidrocarburo saturado sustituido.

Para las estructuras A-C, en una realización, R4 se selecciona de un hidrocarburo saturado.

25 Para las estructuras A-C, en una realización, R4 es un alquilo. En una realización más, R4 se selecciona de: metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo o ciclohexilo y metilo, etilo o propilo adicionales.

Para las estructuras A-C, en una realización, R4 (o -R4) se selecciona del grupo que consiste en lo siguiente: $-(C_nH_{2n+1})$, donde $n \geq 1$. En una realización más, n es de 1 a 20, n adicional es de 1 a 10, n adicional es de 1 a 6 y n adicional es de 1 a 3.

30 En una realización, el agente de transferencia de cadena monomérico es seleccionado de la Estructura 2 a continuación:



en la que R1, R2, R3 y R4 se proporcionan cada uno en su más amplia definición (véase Sumario de la Invención).

Para la Estructura 2, en una realización, R1 se selecciona de hidrógeno, un hidrocarburo saturado o un hidrocarburo saturado sustituido.

35 Para la Estructura 2, en una realización, R1 se selecciona de un hidrocarburo saturado o un hidrocarburo saturado sustituido.

Para la Estructura 2, en una realización, R1 se selecciona de hidrógeno o un hidrocarburo saturado sustituido.

Para la Estructura 2, en una realización, R1 se selecciona de hidrógeno o un hidrocarburo saturado.

Para la Estructura 2, en una realización, R1 se selecciona de hidrógeno o un grupo alquilo.

40 Para la Estructura 2, en una realización, R1 es hidrógeno.

ES 2 564 545 T3

Para la Estructura 2, en una realización, R1 es un alquilo. En una realización más, R1 se selecciona de: metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo o ciclohexilo y metilo, etilo o propilo adicionales.

Para la Estructura 2, en una realización, R1 (o -R1) se selecciona de lo siguiente: H o $-(C_nH_{2n+1})$, donde $n \geq 1$. En una realización más, n es de 1 a 20, n adicional es de 1 a 10, n adicional es de 1 a 6 y n adicional es de 1 a 3.

- 5 Para la Estructura 2, en una realización, R1 (o -R1) se selecciona del grupo que consiste en lo siguiente: $-(C_nH_{2n+1})$, donde $n \geq 1$. En una realización más, n es de 1 a 20, n adicional es de 1 a 10, n adicional es de 1 a 6 y n adicional es de 1 a 3.

Para la Estructura 2, en una realización, R2 se selecciona de: hidrógeno, un hidrocarburo saturado o un hidrocarburo saturado sustituido.

- 10 Para la Estructura 2, en una realización, R2 se selecciona de un hidrocarburo saturado o un hidrocarburo saturado sustituido.

Para la Estructura 2, en una realización, R2 se selecciona de hidrógeno o un hidrocarburo saturado sustituido.

Para la Estructura 2, en una realización, R2 se selecciona de hidrógeno o un hidrocarburo saturado.

Para la Estructura 2, en una realización, R2 se selecciona de hidrógeno o un alquilo.

- 15 Para la Estructura 2, en una realización, R2 es hidrógeno.

Para la Estructura 2, en una realización, R2 es un alquilo. En una realización más, R2 se selecciona de: metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo o ciclohexilo y metilo, etilo o propilo adicionales.

Para la Estructura 2, en una realización, R2 (o -R2) se selecciona de lo siguiente: H o $-(C_nH_{2n+1})$, donde $n \geq 1$. En una realización más, n es de 1 a 20, n adicional es de 1 a 10, n adicional es de 1 a 6 y n adicional es de 1 a 3.

- 20 Para la Estructura 2, en una realización, R2 (o -R2) se selecciona de lo siguiente: $-(C_nH_{2n+1})$, donde $n \geq 1$. En una realización más, n es de 1 a 20, n adicional es de 1 a 10, n adicional es de 1 a 6 y n adicional es de 1 a 3.

Para la Estructura 2, en una realización, R3 se selecciona de: hidrógeno, un hidrocarburo saturado o un hidrocarburo saturado sustituido.

- 25 Para la Estructura 2, en una realización, R3 se selecciona de un hidrocarburo saturado o un hidrocarburo saturado sustituido.

Para la Estructura 2, en una realización, R3 se selecciona de hidrógeno o un hidrocarburo saturado sustituido.

Para la Estructura 2, en una realización, R3 se selecciona de hidrógeno o un hidrocarburo saturado.

Para la Estructura 2, en una realización, R3 se selecciona de hidrógeno o un alquilo.

Para la Estructura 2, en una realización, R3 es hidrógeno.

- 30 Para la Estructura 2, en una realización, R3 es un alquilo. En una realización más, R3 se selecciona de: metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo o ciclohexilo y metilo, etilo o propilo adicionales.

Para la Estructura 2, en una realización, R3 (o -R3) se selecciona de lo siguiente: H o $-(C_nH_{2n+1})$, donde $n \geq 1$. En una realización más, n es de 1 a 20, n adicional es de 1 a 10, n adicional es de 1 a 6 y n adicional es de 1 a 3.

- 35 Para la Estructura 2, en una realización, R3 (o -R3) se selecciona de lo siguiente: $-(C_nH_{2n+1})$, donde $n \geq 1$. En una realización más, n es de 1 a 20, n adicional es de 1 a 10, n adicional es de 1 a 6 y n adicional es de 1 a 3.

Para la Estructura 2, en una realización, R4 se selecciona de un hidrocarburo saturado o un hidrocarburo saturado sustituido.

Para la Estructura 2, en una realización, R4 se selecciona de un hidrocarburo saturado sustituido.

Para la Estructura 2, en una realización, R4 se selecciona de un hidrocarburo saturado.

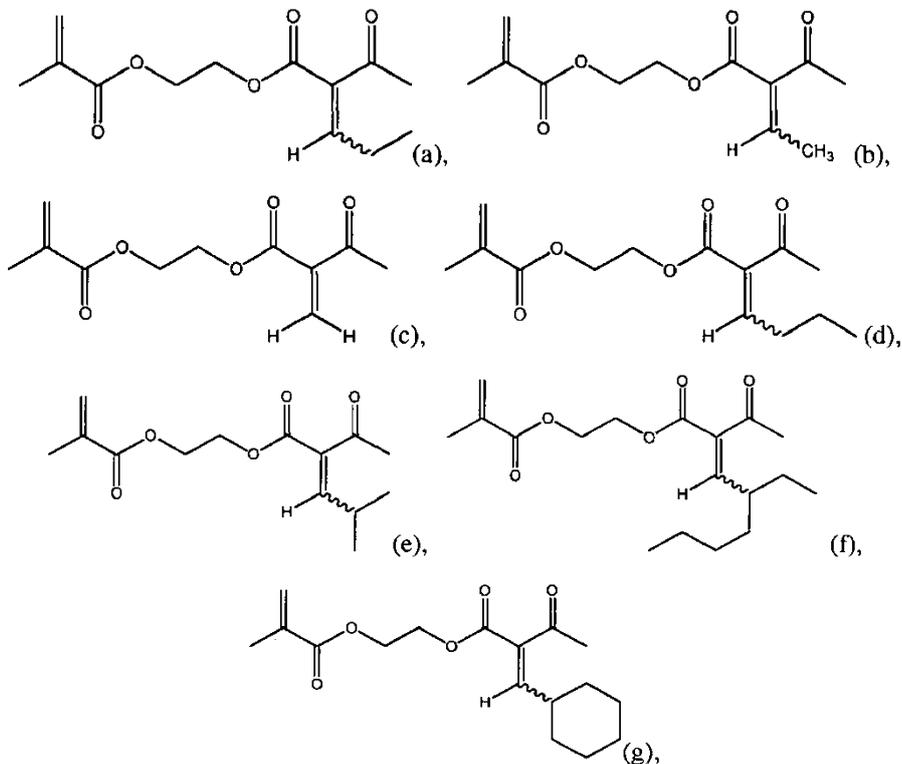
- 40 Para la Estructura 2, en una realización, R4 es un alquilo. En una realización más, R4 se selecciona de: metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo o ciclohexilo y metilo, etilo o propilo adicionales.

Para la Estructura 2, en una realización, R4 (o -R4) se selecciona del grupo que consiste en lo siguiente: $-(C_nH_{2n+1})$, donde $n \geq 1$. En una realización más, n es de 1 a 20, n adicional es de 1 a 10, n adicional es de 1 a 6 y n adicional es de 1 a 3.

Para la Estructura 2, en una realización, R2 y R3 forman una estructura de anillo. En una realización más, R2 y R3 forman un anillo C5-C8. En una realización más, R2 y R3 forman una estructura de anillo C5-C6.

Para la Estructura 2, en una realización, R2, R3 y R4 forman una estructura de anillo. En una realización más, R2 y R3 forman un anillo C8-C10.

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



- 10 y combinaciones de los mismos.

Como se discutió anteriormente, la notación "wavy" representa una mezcla de los isómeros (E) y (Z). Por ejemplo, véase March, J., *Advanced Organic Chemistry*, 3ª Ed., John Wiley & Sons, Inc., 1.985, págs. 109-110.

- 15 En una realización, se polimeriza un polímero inventivo en presencia de al menos dos agentes de transferencia de cadena monoméricos, como se describe en la presente memoria.

Un ATC monomérico puede comprender una combinación de dos o más realizaciones, como se describe en la presente memoria.

El agente de transferencia de cadena monomérico de Estructura 1 puede comprender una combinación de dos o más realizaciones, como se describe en la presente memoria.

- 20 El agente de transferencia de cadena monomérico de cualquiera de las Estructuras A a C puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

El agente de transferencia de cadena monomérico de la Estructura 2 puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

Iniciadores

- 25 Los polímeros a base de etileno inventivos se pueden preparar por un procedimiento de polimerización por radicales libres. El tipo de iniciador por radicales libres que se tiene que usar en el presente procedimiento no es crítico y los iniciadores específicos se seleccionarán basándose en la ventana de operación de temperatura requerida. Los iniciadores de radicales libres que se usan en general incluyen peróxidos orgánicos, tales como perésteres, peracetales, peroxicetonas, percarbonatos y peróxidos multifuncionales cíclicos.

- 30 Los peróxidos orgánicos ejemplares incluyen, pero no se limitan a, peróxidos cíclicos, diacilperóxidos, dialquilperóxidos, hidroperóxidos, peroxicarbonatos, peroxidicarbonatos, peroxiésteres y peroxicetales. Son

iniciadores preferidos: peroxipivalato de t-butilo, di-t-butilperóxido, peroxiacetato de t-butilo y peroxi-2-hexanoato de t-butilo o mezclas de los mismos. Otros iniciadores adecuados incluyen ésteres azodicarboxílicos, dinitrilos azodicarboxílicos y derivados de 1,1,2,2-tetrametiletano y otros componentes capaces de formar radicales libres en el intervalo de temperaturas de operación deseado.

5 Estos iniciadores peroxi orgánicos se usan en cantidades convencionales, típicamente de 0,001 a 0,2 por ciento en moles, más de 0,005 a 0,2 por ciento en moles, basado en el peso de monómeros polimerizables. Los peróxidos se inyectan típicamente como disoluciones diluidas en un disolvente adecuado, por ejemplo, en un disolvente hidrocarbonado. En una realización, se usan estos iniciadores peroxi orgánicos en una cantidad de 0,001 a 0,2 por ciento en moles, basado en el peso de monómeros polimerizables.

10 Aditivos

Una composición inventiva puede comprender uno o más aditivos. Los aditivos incluyen, pero no se limitan a, estabilizantes, plastificantes, agentes antiestáticos, pigmentos, tintes, agentes de nucleación, cargas, agentes antideslizantes, retardantes de llama, agentes auxiliares de elaboración, inhibidores de humo, agentes de control de la viscosidad y agentes antibloqueo. La composición polimérica puede, por ejemplo, comprender menos de 10 por ciento del peso combinado de uno o más aditivos, basado en el peso del polímero inventivo.

15 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 (ahora disponibles en BASF). En general, los polímeros son tratados con uno o más estabilizantes antes de los procedimientos de extrusión u otros procedimientos de fusión.

20 Se pueden realizar mezclas y mixturas del polímero inventivo con otros polímeros. Los polímeros adecuados para mezclamiento con el polímero inventivo incluyen polímeros naturales y sintéticos. Los polímeros ejemplares para mezclamiento incluyen polímeros a base de propileno, (por ejemplo, polipropileno de modificación por impacto, polipropileno isotáctico, polipropileno atáctico y copolímeros de propileno/etileno aleatorios); varios tipos de polímeros a base de etileno, incluyendo LDPE de radicales libres, de alta presión, LLDPE Ziegler-Natta, PE
25 "catalizado en un solo sitio", incluyendo PE de reactor múltiple (mezclas "en el reactor" de PE Ziegler-Natta y PE "catalizado en un solo sitio", tales como los productos descritos en la patente de EE.UU. USP 6.545.088 (Kolthammer et al.); 6.538.070 (Cardwell, et al.); 6.566.446 (Parikh, et al.); 5.844.045 (Kolthammer et al.); 5.869.575 (Kolthammer et al.) y 6.448.341 (Kolthammer et al.)), etileno-acetato de vinilo (EVA), copolímeros de etileno/alcohol vinílico; poliestireno; poliestireno modificado de impacto; ABS; copolímeros de bloque de estireno/butadieno y
30 derivados hidrogenados de los mismos (SBS y SEBS) y poliuretanos termoplásticos.

Aplicaciones

Los polímeros de esta invención se pueden emplear en una variedad de procedimientos de fabricación de termoplástico convencionales para producir artículos útiles, incluyendo películas monocapa y multicapa; artículos
35 moldeados, tales como artículos moldeados por soplado, moldeados por inyección o rotomoldeados; recubrimientos; fibras y géneros tejidos o no tejidos.

Se puede usar un polímero inventivo en recubrimientos de extrusión y en una variedad de películas, incluyendo, pero no limitándose a, películas retráctiles de transparencia, películas retráctiles de refrigerios, películas estiradas fundidas, películas de ensilaje, enfundado, selladores y láminas posteriores de pañales.

40 Otras aplicaciones adecuadas incluyen, pero no se limitan a, hilos y cables, juntas y perfiles, adhesivos; componentes para el calzado y partes interiores de autos.

Definiciones

El término "hidrocarburo," como se usa en la presente memoria, se refiere a un compuesto químico o sustituyente que contiene sólo átomos de carbono e hidrógeno.

45 El término "hidrocarburo sustituido," como se usa en la presente memoria, se refiere a un hidrocarburo que comprende al menos un heteroátomo (por ejemplo, oxígeno (O) o nitrógeno (N)).

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

50 Los términos "mezcla" o "mezcla polimérica," como se usa, se refiere a una mezcla de dos o más polímeros. Una mezcla puede ser o no miscible (no separada en fases a nivel molecular). Una mezcla puede o no separarse en fases. Una mezcla puede contener o no una o más configuraciones de dominio, cuando se determina a partir de espectroscopía electrónica de transmisión, dispersión de luz, dispersión de rayos x y otros métodos conocidos en la técnica. La mezcla se puede efectuar por mezclamiento de manera física de los dos o más polímeros en el

macronivel (por ejemplo, resinas mezcladas fundidas o mezcla) o el micronivel (por ejemplo, formación simultánea dentro del mismo reactor).

5 El término "polímero" se refiere a un compuesto preparado mediante polimerización de monómeros, del mismo tipo o de un tipo diferente. El término genérico polímero abarca así el término homopolímero (que se refiere a polímeros preparados de sólo un tipo de monómero con el entendimiento de que se pueden incorporar cantidades traza de impurezas en la estructura polimérica) y el término "interpolímero" como se define más adelante.

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

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

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

15 El término "interpolímero de etileno/ α -olefina" se refiere a un interpolímero que comprende una cantidad mayoritaria de etileno polimerizado, basado en el peso del interpolímero, y comprende una α -olefina.

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

20 Los términos "que comprende," "que incluye," "que tiene" y sus derivados, no están destinados a excluir la presencia de ningún componente, etapa o procedimiento, adicional, se describa de manera específica o no lo mismo. Para evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas por el uso del término "que comprende" pueden incluir cualquier aditivo, adyuvante o compuesto, adicional, sea polimérico o de otro modo, a menos que se indique lo contrario. Por el contrario, el término, "que consiste esencialmente en" excluye del alcance de cualquier subsiguiente recitado cualquier otro componente, etapa o procedimiento, exceptuando aquéllos que no son esenciales para la operabilidad. El término "que consiste en" excluye cualquier componente, etapa o procedimiento no delimitado o enumerado de manera específica.

Métodos de ensayo

Densidad

30 Se prepararon las muestras en las que se midió la densidad de acuerdo con ASTM D 1928. Se presionaron las muestras a 190°C (374°F) y 210 MPa (30.000 psi) durante tres minutos y después a 21°C (70°F) y 210 MPa (30.000 psi) durante un minuto. Se realizaron mediciones de la densidad en una hora de presionado de la muestra, usando ASTM D792, Método B.

Índice en estado fundido

35 Se midió el índice en estado fundido o I2, de acuerdo con ASTM D 1238, Condición 190°C/2,16 kg y se indicó en gramos eluidos por 10 minutos. Se midió el I10 de acuerdo con ASTM D 1238, Condición 190°C/10 kg y se indicó en gramos eluidos por 10 minutos.

Resistencia en estado fundido

40 Se midió la resistencia en estado fundido a 190°C usando un Göettfert Rheotens 71.97 (Göettfert Inc.; Rock Hill, SC). Se alimentó la muestra fundida (25 a 50 gramos) con un reómetro capilar Göettfert Rheotester 2000, provisto de un ángulo de entrada plano (180 grados) de longitud 30 mm y diámetro 2 mm. Se alimentó la muestra al tambor (L = 300 mm, Diámetro = 12 mm), se comprimió y se dejó fundir durante 10 minutos, antes de ser extruido a una velocidad de pistón constante de 0,265 mm/s, que corresponde a una velocidad de cizallamiento de pared de 38,2 s⁻¹ al diámetro de boquilla determinado. Se hizo pasar el extruido por las ruedas del Rheotens, situadas a 100 mm por debajo de la salida de la boquilla y se extrajo por las ruedas hacia abajo, a una velocidad de aceleración de 2,4 mm/s². La fuerza (en cN) ejercida sobre las ruedas se registró como una función de la velocidad de las ruedas (en mm/s). Se repitieron las muestras al menos dos veces, hasta que se superpusieron dos curvas de la fuerza (en cN) como una función de la velocidad de la hebra (en mm/s), después se indicó la curva que presentaba la velocidad más alta a la rotura de la hebra. Se indicó la resistencia en estado fundido como la fuerza meseta (cN) antes de que se rompiera la hebra.

50 Experimental

Síntesis de ATC monomérico (mezcla de 2-acetilpent-2-enoato de 2-(metacrililoiloxi)etilo).

- A un matraz de fondo redondo, 1.000 ml, agitado magnéticamente, se añadieron 200 ml de propionaldehído y 587 ml de 3-oxobutanoato de 2-(metacrililoxi)etilo. Se enfrió la mezcla de reacción a 0°C, en un baño de hielo y después se añadieron gota a gota 3 a 5 ml de piperidina durante un minuto. Se agitó la mezcla a 0°C, durante 2 horas y después se permitió que se calentara a temperatura ambiente durante el transcurso de 2-2,5 horas. A la mezcla de reacción se añadieron lentamente 30 ml de HCl 3 N, durante aproximadamente un minuto, para neutralizar la piperidina. Se vertió la mezcla en un embudo de separación y después se añadieron 150 ml de agua desionizada. Se agitó la mezcla y después se separó la capa acuosa y se eliminó. Se lavó la mezcla de reacción tres veces más con 150 ml de agua desionizada, cada vez y después se secó sobre MgSO₄. Se filtró la mezcla de reacción y después se estabilizó con 100 ppm en masa de 4-hidroxi-TEMPO. Se usó la mezcla de reacción seca sin más purificación.
- 5
- 10 Polímeros a base de etileno inventivos A-1 y A-2 y A-0 de Control.
- Disolución de ATC monomérico - Se cargó mezcla de 2-acetilpent-2-enoato de 2-(metacrililoxi)etilo (en adelante metacrilato ATCm) en un recipiente de suministro de acero inoxidable y se diluyó con acetato de etilo, para producir una concentración final de 3% en peso, basado en el peso de la disolución. Este recipiente se mantuvo bajo una almohadilla de nitrógeno.
- 15 Mezcla de iniciador - Se mezclaron iniciadores de peróxido peroxiacetato de terc-butilo (50,4 gm de una disolución al 20% en peso en ISOPAR™ H) y peróxido de di-terc-butilo (14,21 gm de una disolución al 20% en peso en ISOPAR™ H) con 4,46 kg de ISOPAR E en un recipiente de suministro de acero inoxidable. El recipiente se mantuvo bajo una almohadilla de nitrógeno.
- 20 Control (A-0) - Se inyectó etileno a 5.500 gm/h (197 moles/h), a una presión de 193 MPa (1.930 bar), en un reactor CSTR (Reactor Tanque Agitado Continuamente, por sus siglas en inglés) agitado (167 rad/s (1.600 rpm)), de 300 ml de alta presión. Se añadió propileno (ATC) a la corriente de etileno, a una presión de 6,2 MPa (62 bar) y a una velocidad de 107 gm/h (2,54 moles/h), antes de que se comprimiera la mezcla a 193 MPa (1.930 bar) y se inyectara al reactor. Se añadió directamente la mezcla de iniciador de peróxido al reactor a través de la pared lateral del reactor CSTR y a una presión de 193 MPa (1.930 bar) y a una velocidad de $7,2 \times 10^{-2}$ gm/h. La conversión de etileno en polímero fue 12,4 % en peso, basado en la masa de etileno que entra al reactor y la temperatura de reacción promedio fue 223°C. Se formó un polímero a base de etileno con un índice en estado fundido (I₂) de 4,25 g/10 min. Se recogieron aproximadamente 600 gramos de este polímero a base de etileno (A-0). Las condiciones de polimerización de la reacción se resumen a continuación en la Tabla 1. Las propiedades de los polímeros se muestran en la Tabla 2 a continuación.
- 25
- 30 Polímeros a base de etileno inventivos A-1
- Se añadió propileno (ATC) a la corriente de etileno a una presión de 6,2 MPa (62 bar) y a una velocidad de 163 gm/h (3,87 moles/h), antes de que se comprimiera la mezcla a 193 MPa (1.930 bar) y se inyectó al reactor (véase A-0 anteriormente). Se bombeó la disolución de metacrilato ATCm en acetato de etilo (véase anteriormente) a una presión de 193 MPa (1.930 bar) y a una velocidad de 82,3 gm/h (9,7 milimoles/h) en la mezcla de etileno-propileno, antes de que dicha mezcla se inyectara al reactor. Se añadió directamente la mezcla de iniciador de peróxido al reactor, a través de la pared lateral, a una presión de 193 MPa (1.930 bar) y a una velocidad de $8,8 \times 10^{-2}$ gm/h. La conversión de etileno en polímero fue 11,9 % en peso, basado en la masa de etileno que entra al reactor y la temperatura de reacción promedio fue 218°C. Se formó un polímero a base de etileno con un índice en estado fundido (I₂) de 4,27 g/10 min. Se recogieron aproximadamente 950 gramos de este polímero a base de etileno (A-1). Las condiciones de polimerización de la reacción se resumen a continuación en la Tabla 1. Las propiedades de los polímeros se muestran en la Tabla 2 a continuación.
- 35
- 40
- Polímeros a base de etileno inventivos A-2
- Se añadió propileno (ATC) a la corriente de etileno a una presión de 6,2 MPa (62 bar) y a una velocidad de 175 gm/h (4,16 moles/h), antes de que se comprimiera la mezcla a 193,1 MPa (1.931 bar) y se inyectara al reactor (véase A-0 anteriormente). Se bombeó la disolución de metacrilato ATCm en acetato de etilo (véase anteriormente) a una presión de 193,1 MPa (1.931 bar) y a una velocidad de 165 gm/h (19,5 milimoles/h) en la mezcla de etileno-propileno, antes de que dicha mezcla se inyectara al reactor. Se añadió directamente la mezcla de iniciador de peróxido al reactor, a través de la pared lateral, a una presión de 193 MPa (1.930 bar) y a una velocidad de $7,5 \times 10^{-2}$ gm/h. La conversión de etileno en polímero fue 10,1 % en peso, basado en la masa de etileno que entra al reactor y la temperatura de reacción promedio fue 217°C. Se formó un polímero a base de etileno con un índice en estado fundido (I₂) de 4,23 g/10 min. Se recogieron aproximadamente 770 gramos de este polímero a base de etileno (A-2). Las condiciones de polimerización de la reacción se resumen a continuación en la Tabla 1. Las propiedades de los polímeros se muestran en la Tabla 2 a continuación.
- 45
- 50
- 55 Como se observa en la Tabla 2, se descubrió que los polímeros a base de etileno inventivos (A-1, A-2) presentan resistencia en estado fundido significativamente superior (a índices en estado fundido similares) que el polímero comparativo (A-0). La resistencia en estado fundido superior mejorará la procesabilidad de los polímeros para recubrimientos por extrusión y fabricaciones de película.

ES 2 564 545 T3

Tabla 1: Condiciones de polimerización

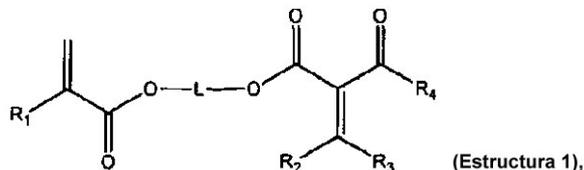
	Etileno (gm/h)	Propileno (gm/h)	Peroxiacetato de t-butilo (gm/h)	Peróxido de di-t-butilo (gm/h)	Metacrilato ATCm al 3% en peso en acetato de etilo (gm/h)	Temperatura de reacción (°C)	Conversión de etileno (% en peso)	Polímero a base de etileno recogido (gm)
A-0	5.500	107	0,056	0,016	0	223°C	12,4	600
A-1	5.460	163	0,069	0,019	82,3	218°C	11,9	950
A-2	5.480	175	0,059	0,016	165	217°C	10,1	770

Tabla 2: Propiedades del polímero*

	Índice en estado fundido (I2) (g/10 min)	Resistencia en estado fundido (cN)
A-0	4,25	5,5
A-1	4,27	7,6
A-2	4,23	8,8
*Las densidades de los polímeros oscilan de 0,910 a 0,940 g/cc.		

REIVINDICACIONES

1. Un polímero a base de etileno compuesto de al menos lo siguiente: etileno y un agente de transferencia de cadena monomérico (ATC monomérico) seleccionado de la Estructura 1:



5 en la que:

L se selecciona de un hidrocarburo saturado, un hidrocarburo saturado sustituido, un hidrocarburo insaturado o un hidrocarburo insaturado sustituido;

R1 se selecciona de hidrógeno, un hidrocarburo saturado, un hidrocarburo saturado sustituido, un hidrocarburo insaturado o un hidrocarburo insaturado sustituido;

10 R2 se selecciona de hidrógeno, un hidrocarburo saturado o un hidrocarburo saturado sustituido;

R3 se selecciona de hidrógeno, un hidrocarburo saturado o un hidrocarburo saturado sustituido y

R4 se selecciona de un hidrocarburo saturado, un hidrocarburo saturado sustituido, un hidrocarburo insaturado o un hidrocarburo insaturado sustituido.

15 2. El polímero a base de etileno según la reivindicación 1, en el que L se selecciona de un hidrocarburo saturado o un hidrocarburo saturado sustituido.

3. El polímero a base de etileno según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que L se selecciona del grupo que consiste en lo siguiente:

a) $-(CH_2)_n-$, donde $n \geq 2$;

b) $-(CH_2CH_2O)_n-CH_2CH_2-$, donde $n \geq 1$;

20 c) $-(CH_2CH(CH_3)O)_n-CH_2CH(CH_3)-$, donde $n \geq 1$;

d) $-(CH_2CH(CH_2CH_3)O)_n-CH_2CH(CH_2CH_3)-$, donde $n \geq 1$ y

e) $-CH_2-CH(OH)-CH_2-$;

f) $-CH(CH_3)-CH_2-$;

g) $-CH_2-CH(CH_3)-$;

25 h) una combinación de $-CH(CH_3)-CH_2-$ y $-CH_2-CH(CH_3)-$;

i) $-CH(CH_2CH_3)-CH_2-$;

j) $-CH_2-CH(CH_2CH_3)-$ y

k) una combinación de $-CH(CH_2CH_3)-CH_2-$ y $-CH_2-CH(CH_2CH_3)-$.

4. El polímero a base de etileno según cualquiera de las reivindicaciones previas, en el que L es un alquileno.

30 5. El polímero a base de etileno según cualquiera de las reivindicaciones previas, en el que R1 es hidrógeno o un grupo alquilo.

6. El polímero a base de etileno según cualquiera de las reivindicaciones previas, en el que R2 es hidrógeno o un grupo alquilo.

35 7. El polímero a base de etileno según cualquiera de las reivindicaciones previas, en el que R2 se selecciona de C_nH_{2n+1} , donde $n \geq 1$.

8. El polímero a base de etileno según cualquiera de las reivindicaciones previas, en el que R3 es hidrógeno o un grupo alquilo.

ES 2 564 545 T3

9. El polímero a base de etileno según cualquiera de las reivindicaciones previas, en el que R3 se selecciona de C_nH_{2n+1} , donde $n \geq 1$.
10. El polímero a base de etileno según cualquiera de las reivindicaciones previas, en el que R4 es un grupo alquilo.
11. Una composición que comprende el polímero a base de etileno según cualquiera de las reivindicaciones previas.
- 5 12. Un artículo que comprende al menos un componente compuesto de la composición según la reivindicación 11.
13. Un procedimiento para preparar el polímero a base de etileno según cualquiera de las reivindicaciones 1-10, comprendiendo dicho procedimiento polimerizar etileno en presencia del agente de transferencia de cadena monomérico de Estructura 1.
- 10 14. El procedimiento según la reivindicación 13, en el que la polimerización tiene lugar en al menos un reactor tubular.
15. El procedimiento según la reivindicación 13 o la reivindicación 14, en el que la polimerización tiene lugar a al menos una presión de 150 MPa a 350 MPa y a al menos una temperatura de 100°C a 380°C.