

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 610 803**

51 Int. Cl.:

C08L 23/06 (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01)
C09D 123/06 (2006.01)
C09D 123/08 (2006.01)
C08F 10/02 (2006.01)
C08F 2/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.11.2012 PCT/US2012/066102**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.05.2013 WO13078224**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.11.2012 E 12795286 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.11.2016 EP 2782960**

54 Título: **Polímeros basados en etileno de baja densidad con extractos de pesos moleculares más bajos**

30 Prioridad:

23.11.2011 US 201161563190 P
23.11.2011 US 201161563186 P
09.11.2012 WO PCT/US2012/064284

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.05.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

BERBEE, OTTO J.;
KARJALA, TERESA P.;
DEN DOELDER, CORNELIS F. J. y
HINRICHS, STEFAN

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 610 803 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 de baja densidad con extractos de pesos moleculares más bajos

Antecedentes

5 Se desean polietilenos de baja densidad (LDPEs) de distribución de peso molecular (MWD) ancha con fracciones de alto peso molecular para buena procesabilidad (velocidad de la línea, estabilidad de la burbuja, estrechamiento, etc.) en forma pura, o en mezclas con polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) u otros polímeros. El LDPE de MWD ancha está hecho de una gama de moléculas poliméricas, que incluyen moléculas poliméricas de bajo y alto peso molecular. La fracción extraíble en tales polímeros generalmente se incrementa con una fracción creciente de moléculas de bajo peso molecular, y también se incrementa incrementando la frecuencia de ramificaciones de cadena corta en las moléculas de bajo peso molecular. Hay típicamente un compromiso entre la anchura de la MWD y el nivel de extractos. La MWD ancha puede ayudar en áreas, tales como procesabilidad del LDPE durante operaciones de procesamiento tales como extrusión con bajas presiones o mejor estabilidad de la burbuja cuando se fabrica una película soplada. El nivel de extractos es un parámetro importante para aplicaciones de envasado de alimentos, y son deseables bajos niveles de extractos, dado que los altos niveles de extractos típicamente conducen a la formación de humo y/o la acumulación en la boquilla durante el procesamiento del LDPE. Adicionalmente, el LDPE se puede usar en aplicaciones en contacto con alimentos, y si los niveles de extracto son demasiado altos, el LDPE no cumplirá los límites de la Food and Drug Administration (FDA) para extractos para aplicaciones para cocinar con envase y para cocinar sin envase, restringiendo por ello el uso del LDPE para algunas aplicaciones. Los LDPEs de MWD ancha se pueden fabricar en diferentes tipos de reactor, tales como reactores de autoclave o tubulares con diferentes distribuciones de tiempos de residencia. Debido a la más ancha distribución de tiempo de residencia de un reactor de autoclave, es mucho más fácil hacer una MWD ancha con una fracción de polímero de ultra alto peso molecular en este tipo de reactor. La MWD ancha de un producto de autoclave, sin embargo, da como resultado una fracción de alto peso molecular que puede afectar adversamente a las propiedades, tales como la óptica de la película. Los LDPEs de MWD ancha son más difíciles de conseguir en un reactor tubular debido al comportamiento de flujo de tapón. Se tienen que aplicar condiciones de proceso más extremas, tales como alta temperatura, baja presión, y/o más alto nivel de conversión, etc., para obtener una MWD ancha en un reactor tubular. Estas extremas condiciones de proceso típicamente conducen a más extractos; sin embargo la MWD está libre de fracciones extremas de alto peso molecular como se ve en polímeros basados en autoclave de MWD ancha. Hay una necesidad de reducir los niveles de extractos en productos tubulares de MWD muy ancha cambiando la extractabilidad de la fracción de bajo peso molecular en el polímero, como se evidencia por el análisis de la fracción de bajo peso molecular extraída.

La publicación internacional No. WO 2007/110127 describe una composición de revestimiento de extrusión que comprende un copolímero de etileno. El copolímero de etileno se obtiene por una polimerización que tiene lugar en un reactor tubular a una temperatura máxima entre 300°C y 350°C.

35 La publicación internacional No. WO 2006/094723 describe un procedimiento para la preparación de un copolímero de etileno y un monómero copolimerizable con él. 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% mol y 0,200% mol, con relación a la cantidad de copolímero de etileno. El (met)acrilato di-funcional o de funcionalidad más alta es capaz de actuar como un agente reticulante.

La patente europea EP 0928797B1 describe un homo- o co-polímero que tiene una densidad de entre 0,923 y 0,935 g/cm³, y una distribución de peso molecular Mw/Mn entre 3 y 10, y que comprende de 0,10 a 0,50% en peso de unidades derivadas de un compuesto que contiene grupo carbonilo, basado en el peso total del homopolímero o copolímero.

45 La patente de EE.UU. 3.334.081 describe un procedimiento continuo para la producción de polímeros de etileno como se lleva a cabo en un reactor tubular, por lo que el polímero se obtiene con una mayor velocidad de conversión. En una realización, esta patente describe un procedimiento continuo para la polimerización de etileno en un reactor tubular a una presión de por lo menos 105 MPa medidos (15.000 psig), y una temperatura de 90°C a 350°C, en presencia de un iniciador de radicales libres.

50 La patente de EE.UU. 3.657.212 describe la producción de homopolímeros de etileno que tienen una densidad específica, por polimerización de etileno, bajo la acción de peróxidos orgánicos y oxígeno como iniciadores de polimerización que generan radicales libres, y de modificadores de polimerización, a elevada temperatura y presión por encima de la atmosférica, en un reactor tubular que tiene dos zonas sucesivas de reacción. Una mezcla de etileno, iniciador de polimerización, y modificador de polimerización se introduce continuamente al comienzo de cada zona de reacción. Los homopolímeros de etileno tienen una ancha distribución de peso molecular, pero se dice que están desprovistos prácticamente de constituyentes de muy alto peso molecular.

Se describen polimerizaciones adicionales y/o resinas en las siguientes: patentes de EE.UU. Nos. 2.153.553; 2.897.183; 2.396.791; 3.917.577; 4.287.262; 6.569.962; 6.844.408; 6.949.611; Publicaciones de EE.UU. Nos.

2007/0225445; 2003/0114607; US2009/0234082; publicaciones internacionales Nos. WO 2012/044504; WO 2011/075465; WO 2008/112373; WO 2006/096504; WO 2007/110127; GB1101763; GB1196183; DD120200; DD276598A3; DE2107945; EP0069806A1; CA2541180; EP1777238B1; EP0792318B1; EP2123707A1; y J. Bosch, "The Introduction of Tubular LDPE to the Extrusion Coating Market and the Specifics of the Product," 12th TAPPI European PLACE conference, 2009, páginas 1-20.

5 Los sistemas de reactor tubular de dos zonas, como se usan comúnmente en la técnica anterior, conducen a polímeros con MWD demasiado estrecha o niveles de extracto demasiado altos. Conseguir resinas de MWD ancha con tales sistemas de reactor típicamente requiere extremadamente altas temperaturas máximas y/o bajas presiones de entrada al reactor, y ambas conducen a la formación de material de menor peso molecular con incrementado nivel de ramificación de cadena corta, que conduce a alto nivel de extractos. De este modo, los procedimientos de polimerización tubular convencional pueden producir polímeros de MWD relativamente ancha, pero con altos niveles de extractos. Como se discutió anteriormente, queda una necesidad de reducir los niveles de extracto en productos tubulares de MWD muy ancha. Esta necesidades y otras se han cumplido con la siguiente invención.

Sumario de la invención

15 La invención proporciona un polímero basado en etileno que comprende las siguientes propiedades:

A) una "fracción en peso (w) de peso molecular mayor de 10^6 g/mol, basada en el peso total de polímero, y como se determina por GPC(abs)" que cumple la siguiente relación: $w < A + B(I_2)$, en la que $A = 0,090$, y $B = -4,00 \times 10^{-3}$ (min/dg);

20 B) un valor de G' que cumple la siguiente relación: $G' \geq C + D \log(I_2)$, en la que $C = 162$ Pa, y $D = -90,0$ Pa/log (dg/min) en la que la medida de reología para determinar G' se realiza en un medio de nitrógeno, a 170°C , y una deformación de 10%, y G' se determina a $G'' = 500$ Pa;

C) un índice de fusión (I_2) de 1 a 20 dg/min; y

D) extracto en cloroformo que tiene un máximo M_w (conv) de menos de, o igual a, 4.000 g/mol

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un diagrama de un esquema de flujo de polimerización.

25 La Figura 2 es un diagrama de un esquema de flujo de polimerización.

La Figura 3 representa cromatogramas de GPC para un LDPE (IE 4) de la invención y polímeros de LDPE (PT7007) comparativos.

La Figura 4 representa la distribución de cuatro cuadrantes en el cromatograma de GPC para el extracto de cloroformo para el LDPE (IE 3) de la invención.

30 Descripción detallada

Como se discutió anteriormente, la invención proporciona un polímero basado en etileno que comprende las siguientes propiedades:

A) una "fracción en peso (w) de peso molecular mayor de 10^6 g/mol, basada en el peso total de polímero, y como se determina por GPC(abs)" que cumple la siguiente relación: $w < A + B(I_2)$, en la que $A = 0,090$, y $B = -4,00 \times 10^{-3}$ (min/dg);

35 B) un valor de G' que cumple la siguiente relación: $G' \geq C + D \log(I_2)$, en la que $C = 162$ Pa, y $D = -90,0$ Pa/log (dg/min) en la que la medida de reología para determinar G' se realiza en un medio de nitrógeno, a 170°C , y una deformación de 10%, y G' se determina a $G'' = 500$ Pa;

C) un índice de fusión (I_2) de 1 a 20 dg/min; y

D) extracto en cloroformo que tiene un máximo M_w (conv) de menos de, o igual a, 4.000 g/mol

40 El polímero basado en etileno puede comprender combinaciones de dos o más realizaciones como se describe aquí.

Tal como se usa aquí, el valor de G' citado anteriormente es G' para $G'' = 500$ Pa (a 170°C).

En una realización, el extracto en cloroformo tiene un M_w (conv) máximo de menos de, o igual a, 3.900 g/mol. El extracto en cloroformo se determina por el método de ensayo estándar descrito aquí.

En una realización, el extracto en cloroformo tiene un M_w (conv) de menos de, o igual a, 3.700 g/mol.

45 En una realización, el polímero basado en etileno tiene un M_w (abs) que cumple la siguiente relación:

i) M_w (abs) $< E + F \times \log(I_2)$, en la que $E = 3,50 \times 10^5$ g/mol, y $F = -1,20 \times 10^5$ (g/mol)/log(dg/min); y

ii) $M_w(\text{abs}) > G + H \times \log(I_2)$, en la que $G = 2,00 \times 10^5$ g/mol, y $H = -1,20 \times 10^5$ (g/mol)/log(dg/min).

En una realización, el polímero basado en etileno tiene un " $M_w(\text{conv})_{\text{cloroformo-Q4}}$ de la fracción de peso molecular 25% más alta (cuarto cuadrante (M1)) en la MDW del extracto de cloroformo" que es menos de, o igual a, 8.400 g/mol. El MW (conv) se refiere al peso molecular.

5 En una realización, el polímero basado en etileno tiene un " $M_w(\text{conv})_{\text{cloroformo-Q4}}$ de la fracción de peso molecular 25% más alta (cuarto cuadrante (M1)) en la MDW del extracto de cloroformo" que es menos de, o igual a, 8.000 g/mol.

En una realización, el polímero basado en etileno tiene un " $M_w(\text{conv})_{\text{cloroformo-Q4}}$ de la fracción de peso molecular 25% más alta (cuarto cuadrante (M1)) en la MDW del extracto de cloroformo" que es menos de, o igual a, 7.600 g/mol.

10 En una realización, el polímero basado en etileno tiene un extracto en hexano que tiene un $M_w(\text{conv})$ máximo menos de, o igual a, 2.300 g/mol, o menos de, o igual a, 2.200 g/mol.

En una realización, el polímero basado en etileno tiene un " $M_w(\text{conv})_{\text{hexano-Q4}}$ de la fracción de peso molecular 25% más alta (cuarto cuadrante (M1)) en la MDW del extracto de hexano" que es menos de, o igual a, 4.200 g/mol, o menos de, o igual a, 4.000 g/mol.

15 En una realización, el extracto en hexano comprende polímero que comprende grupos terminales que contienen oxígeno, derivados de un sistema de agente de transferencia de cadena (CTA) no olefinico, en una cantidad mayor que "0,5 grupos terminales" por 1.000 átomos de carbono, preferentemente mayor o igual a "0,75 grupos terminales" por 1.000 átomos de carbono, más preferentemente mayor o igual a, "1,0 grupos terminales" por 1.000 átomos de carbono. En una realización adicional, el sistema de CTA se selecciona de los siguientes: una cetona, un aldehído, un éster, un alcohol o sus combinaciones, preferentemente una cetona, un aldehído, un alcohol o sus combinaciones, más preferentemente una cetona, un aldehído o sus combinaciones. En una realización adicional, el sistema de CTA se selecciona de los siguientes: propionaldehído, metiletilcetona, acetona, acetaldehído, propanol, un acetato de alquilo, isopropanol, o sus combinaciones.

20

25 En una realización, el extracto en cloroformo comprende polímero que comprende grupos terminales que contienen oxígeno, derivados de un sistema de CTA no olefinico, en una cantidad mayor que "0,5 grupos terminales" por 1.000 átomos de carbono, preferentemente mayor o igual a "0,75 grupos terminales" por 1.000 átomos de carbono, más preferentemente mayor o igual a, "1,0 grupos terminales" por 1.000 átomos de carbono. En una realización adicional, el sistema de CTA se selecciona de los siguientes: una cetona, un aldehído, un éster, un alcohol o sus combinaciones, preferentemente una cetona, un aldehído, un alcohol o sus combinaciones, más preferentemente una cetona, un aldehído o sus combinaciones. En una realización adicional, el sistema de CTA se selecciona de los siguientes: propionaldehído, metiletilcetona, acetona, acetaldehído, propanol, un acetato de alquilo, isopropanol, n-butano, isobutano, o sus combinaciones. En otra realización, el sistema de CTA se selecciona de los siguientes: propionaldehído, metiletilcetona, acetona, acetaldehído, propanol, un acetato de alquilo, isopropanol, o sus combinaciones.

30

35 En una realización, el extracto en cloroformo comprende polímero que comprende grupos terminales de vinilo en una cantidad menor que "1,0 vinilo" por 1.000 átomos de carbono. En una realización adicional, el extracto en cloroformo comprende polímero que comprende grupos terminales vinilo en una cantidad menor que "0,8 vinilo" por 1.000 átomos de carbono. En una realización adicional, el extracto en cloroformo comprende polímero que comprende grupos terminales vinilo en una cantidad menor que "0,6 vinilo" por 1.000 átomos de carbono.

40 En una realización, el extracto en hexano comprende polímero que comprende grupos terminales vinilo en una cantidad menor que "1,0 vinilo" por 1.000 átomos de carbono. En una realización adicional, el extracto en hexano comprende polímero que comprende grupos terminales vinilo en una cantidad menor que "0,8 vinilo" por 1.000 átomos de carbono. En una realización adicional, el extracto en hexano comprende polímero que comprende grupos terminales vinilo en una cantidad menor que "0,6 vinilo" por 1.000 átomos de carbono.

45 En una realización, el polímero basado en etileno de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero tiene una densidad mayor o igual a 0,919 g/cc (1 cc = 1 cm³).

En una realización, el polímero basado en etileno tiene una densidad de 0,916 a 0,930 g/cc.

En una realización, el polímero basado en etileno tiene una densidad de 0,918 a 0,930 g/cc.

50 En una realización, el polímero basado en etileno comprende menos del 5% en peso de comonomero, basado en el peso del polímero. En una realización adicional, el polímero basado en etileno comprende menos del 2% en peso de comonomero, basado en el peso del polímero. En una realización adicional, el polímero basado en etileno comprende menos del 1% en peso de comonomero, basado en el peso del polímero (% en peso = porcentaje en peso).

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

En una realización, el polímero basado en etileno se selecciona de un homopolímero de polietileno o un interpolímero basado en etileno.

- 5 En una realización, el polímero basado en etileno se selecciona de un homopolímero de polietileno o un copolímero basado en etileno; y en el que el comonomero del copolímero basado en etileno se selecciona de acetato de vinilo, acrilato de alquilo, monóxido de carbono (CO), ácido acrílico, un comonomero que contiene ácido carboxílico, una monoolefina, diolefina o polieno. En una realización adicional, el comonomero está presente en una cantidad de 0,5 a 10% en peso de comonomero, basado en el peso del copolímero.

En una realización, el polímero basado en etileno es un homopolímero de polietileno.

- 10 En una realización, el polímero basado en etileno es un copolímero basado en etileno; y en el que el comonomero del copolímero basado en etileno se selecciona de acetato de vinilo, un acrilato de alquilo, CO, ácido acrílico, un comonomero que contiene ácido carboxílico, monoolefina, diolefina o polieno. En una realización adicional, el comonomero se selecciona de acetato de vinilo, un acrilato de alquilo, ácido acrílico, monoolefina o diolefina.

En una realización, el comonomero está presente en una cantidad de 0,5 a 10% en peso de comonomero, basado en el peso del copolímero.

- 15 En una realización, el polímero basado en etileno tiene un $I_2 \geq 1,5$ g/10 min.

En una realización, el polímero basado en etileno tiene un $I_2 \geq 2,0$ g/10 min.

En una realización, el polímero basado en etileno tiene un $I_2 \geq 2,5$ g/10 min.

En una realización, el polímero basado en etileno tiene un $I_2 \geq 3,0$ g/10 min.

En una realización, el polímero basado en etileno tiene un $I_2 \leq 18$ g/10 min.

- 20 En una realización, el polímero basado en etileno tiene un $I_2 \leq 15$ g/10 min.

En una realización, el polímero basado en etileno tiene un $I_2 \leq 10$ g/10 min.

En una realización, el polímero basado en etileno tiene un $G' \geq 90$ Pa. En una realización adicional, el polímero basado en etileno tiene un $G' \geq 100$ Pa.

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

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

En una realización, la composición comprende adicionalmente otro polímero basado en etileno.

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

- 30 La invención también proporciona un artículo que comprende por lo menos un componente formado a partir de una composición de la invención.

En una realización, el artículo es una película.

En una realización, el artículo es un revestimiento.

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

- 35 Polimerizaciones

Para un proceso de polimerización iniciado por radicales libres a alta presión, se conocen dos tipos básicos de reactores. El primer tipo es un recipiente de autoclave agitado que tiene una o más zonas de reacción (el reactor de autoclave). El segundo tipo es un tubo con camisa que tiene una o más zonas de reacción (el reactor tubular).

- 40 La presión en cada zona del reactor de autoclave y tubular del proceso es típicamente de 100 a 400, más típicamente de 120 a 360, e incluso más típicamente de 150 a 320 MPa.

La temperatura de polimerización en cada zona de reactor tubular del proceso es típicamente de 100 a 400, más típicamente de 130 a 360, e incluso más típicamente de 140 a 340°C.

- 45 La temperatura de polimerización en cada zona del reactor de autoclave del proceso es típicamente de 150 a 300, más típicamente de 165 a 290, e incluso más típicamente de 180 a 280°C. Un experto en la técnica entiende que las temperaturas en el autoclave son considerablemente más bajas y menos diferenciadas que las del reactor tubular y,

de este modo, se observan típicamente niveles de extracción más favorables en los polímeros producidos en sistemas de reactor basados en autoclave.

5 El procedimiento de alta presión de la presente invención usado para producir homo-, co- o inter-polímeros de polietileno que tienen las propiedades ventajosas que se encuentran de acuerdo con la invención, se lleva a cabo preferentemente en un reactor tubular que tiene por lo menos tres zonas de reacción.

Iniciadores

10 El procedimiento de la presente invención es un procedimiento de polimerización por radicales libres. El tipo de iniciador de radicales libres que se va a usar en el presente procedimiento no es crítico, pero preferentemente uno de los iniciadores aplicados debe permitir el funcionamiento a alta temperatura en el intervalo de 300°C a 350°C. Los iniciadores de radicales libres que se usan generalmente incluyen peróxidos orgánicos, tales como perésteres, peracetales, peroxicetonas, percarbonatos y peróxidos multifuncionales cíclicos. Estos iniciadores peroxi orgánicos se usan en cantidades convencionales, típicamente de 0,005 a 0,2% en peso basado en el peso de monómeros polimerizables. Los peróxidos se inyectan típicamente como disoluciones diluidas en un disolvente apropiado, por ejemplo, en un disolvente hidrocarbonado.

15 Otros iniciadores apropiados 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 temperatura de funcionamiento deseado.

20 En una realización, se añade un iniciador a por lo menos una zona de reacción de la polimerización, y en el que el iniciador tiene una "temperatura de semivida a un segundo" mayor de 255°C, preferentemente mayor de 260°C. En una realización adicional, dichos iniciadores se usan a una temperatura máxima de polimerización de 320°C a 350°C. En una realización adicional, el iniciador comprende por lo menos un grupo peróxido incorporado en una estructura de anillo.

25 Los ejemplos de tales iniciadores incluyen, pero no están limitados a, TRIGONOX 301 (3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxonano) y TRIGONOX 311 (3,3,5,7,7-pentametil-1,2,4-trioxepano), ambos disponibles de Akzo Nobel y HMCH-4-AL (3,3,6,6,9,9-hexametil-1,2,4,5-tetroxonano) disponible de United Initiators. Véase también las publicaciones internacionales Nos. WO 02/14379 y WO 01/68723.

Agente de transferencia de cadena (CTA)

30 Los agentes de transferencia de cadena (CTAs) o telógenos se usan para controlar el índice de fusión en un proceso de polimerización. La transferencia de cadena implica la terminación de cadenas poliméricas en crecimiento, limitando así el peso molecular final del material polimérico. Los agentes de transferencia de cadena son típicamente donantes de átomos de hidrógeno que reaccionarán con una cadena polimérica en crecimiento y detendrán la reacción de polimerización de la cadena. Estos agentes pueden ser de muchos tipos diferentes, de hidrocarburos saturados o hidrocarburos insaturados a aldehídos, cetonas o alcoholes. Mediante el control de la concentración del agente de transferencia de cadena seleccionado, se puede controlar la longitud de las cadenas poliméricas y, por consiguiente, el peso molecular, por ejemplo, el peso molecular promedio en número, Mn. El índice de flujo de fusión (MFI o I2) de un polímero, que está relacionado con Mn, se controla de la misma manera.

40 Los agentes de transferencia de cadena usados en el procedimiento de esta invención incluyen, pero no están limitados a, hidrocarburos nafténicos, hidrocarburos alifáticos, tales como, por ejemplo, pentano, hexano, ciclohexano, n-butano e isobutano; cetonas tales como acetona, dietilcetona o diamilcetona; aldehídos tales como formaldehído o acetaldehído; y alcoholes de aldehído alifático saturados tales como metanol, etanol, propanol o butanol.

En una realización, el polímero basado en etileno se polimeriza en presencia de un hidrocarburo saturado que comprende cuatro o más átomos de carbono.

45 Una manera adicional de influir en el índice de fusión incluye la acumulación y el control, en las corrientes de reciclado de etileno, de impurezas de etileno entrantes, tales como metano y etano, productos de disociación de peróxido, como terc-butanol, acetona, etc. y/o componentes disolventes usados para diluir los iniciadores. Estas impurezas de etileno, productos de disociación de peróxido, y/o componentes de disolvente de dilución pueden actuar como agentes de transferencia de cadena.

Polímeros

50 En una realización, los polímeros basados en etileno de esta invención tienen una densidad de 0,914 a 0,930, más típicamente de 0,916 a 0,930 e incluso más típicamente de 0,918 a 0,926, gramos por centímetro cúbico (g/cc o g/cm³). En una realización, los polímeros basados en etileno de esta invención tienen un índice de fusión (I2) de 1 a 20, más típicamente de 1 a 15 y aún más típicamente de 1 a 10, gramos por 10 minutos (g/10 min) a 190°C/2,16 kg.

Los polímeros basados en etileno incluyen homopolímero de LDPE, y copolímeros de alta presión, que incluyen

5 etileno/acetato de vinilo (EVA), etileno/acrilato de etilo (EEA), etileno/acrilato de butilo (EBA), etileno/ácido acrílico (EAA), etileno/vinilsilano (EVS), etileno/vinil-trimetil-silano (EVTMS), y otros copolímeros fabricados con comonómeros "que contienen silano" y etileno/monóxido de carbono (ECO). Otros comonómeros apropiados se describen en Ehrlich, P.; Mortimer, G.A.; Adv. Polymer Science; Fundamentals of Free-radical Polymerization of ethylene; Vol. 7, pp. 386-448 (1970).

Monómeros y Comonómeros

10 El término interpolímero de etileno tal como se usa en la presente descripción y en las reivindicaciones se refiere a polímeros de etileno y uno o más comonómeros. Los comonómeros apropiados para ser usados en los polímeros de etileno de la presente invención incluyen, pero no están limitados a, monómeros etilénicamente insaturados y especialmente alfa-olefinas de C₃₋₂₀, diolefinas, polienos, monóxido de carbono, acetato de vinilo y acrilatos de alquilo de C₂₋₆.

Mezclas

15 Los polímeros de la invención se pueden mezclar con uno o más polímeros, tales como, pero no limitados a, polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) o LDPE; copolímeros de etileno con una o más alfa-olefinas, tales como, pero no limitadas a, propileno, buteno-1, penteno-1, 4-metilpenteno-1, penteno-1, hexeno-1 y octeno-1; polietileno de alta densidad (HDPE), tal como HDPE de grados HD 940-970 disponible de The Dow Chemical Company. La cantidad de polímero de la invención en la mezcla puede variar ampliamente, pero típicamente es de 10 a 90, o de 15 a 85, o de 20 a 80, por ciento en peso, basado en el peso de los polímeros en la mezcla.

Aditivos

20 Se pueden añadir uno o más aditivos a una composición que comprende un polímero de la invención. Los aditivos apropiados incluyen estabilizantes; cargas, tales como partículas orgánicas o inorgánicas, que incluyen arcillas, talco, dióxido de titanio, zeolitas, metales en polvo, fibras orgánicas o inorgánicas, que incluyen fibras de carbono, fibras de nitruro de silicio, alambre o malla de acero y cuerdas de nylon o poliéster, partículas nanodimensionales, arcillas, y así sucesivamente; y adhesivos o aceites diluyentes, que incluyen aceites parafínicos o naphthelénicos.

25 Aplicaciones

Una composición de la invención se puede emplear en una variedad de procedimientos convencionales de fabricación de termoplásticos para producir artículos útiles, que incluyen, por ejemplo, películas; artículos moldeados, tales como artículos moldeados por soplado, moldeados por inyección, o rotomoldeados; espumas; alambre y cable, fibras, revestimientos por extrusión y telas tejidas o no tejidas.

30 Definiciones

A menos que se indique lo contrario, esté implícito en el contexto, o sea habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes están basadas en el peso, y todos los métodos de ensayo están vigentes en la fecha de presentación de esta descripción.

35 El término "composición", tal como se usa aquí, se refiere a una mezcla de materiales que comprende la composición, así como productos de reacción y productos de descomposición formados a partir de los materiales de la composición.

40 Los términos "mezcla" o "mezcla polimérica", tal como se usan, quieren decir una mezcla física íntima (es decir, sin reacción) de dos o más polímeros. Una mezcla puede ser o no ser miscible (no separada en fase a nivel molecular). Una mezcla puede estar o no separada por fases. Una mezcla puede contener o no una o más configuraciones de dominio, como se determina por espectroscopia de electrones 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 a nivel macroscópico (por ejemplo, mezclando en fundido resinas o combinando) o a nivel microscópico (por ejemplo, formando simultáneamente dentro del mismo reactor).

45 El término "polímero" se refiere a un compuesto preparado por polimerización de monómeros, ya sean del mismo tipo o de un tipo diferente. El término genérico polímero de este modo abarca el término homopolímero (que se refiere a polímeros preparados a partir de un sólo tipo de monómero, entendiendo que se pueden incorporar trazas de impurezas en la estructura polimérica) y el término "interpolímero" como se define infra.

50 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 a partir de dos monómeros diferentes) y polímeros preparados a partir de más de dos tipos diferentes de monómeros.

La expresión "polímero basado en etileno" o "polímero de 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.

La expresión "interpolímero basado en etileno" o "interpolímero de 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.

5 La expresión "copolímero basado en etileno" o "copolímero de etileno" se refiere a un interpolímero que comprende una cantidad mayoritaria de etileno polimerizado, basada en el peso del copolímero, y sólo un comonómero (de este modo, sólo dos tipos de monómero).

Las expresiones "productos basados en autoclave" o "polímeros basados en autoclave", como se usan aquí, se refieren a polímeros preparados en autoclave, autoclave/autoclave, o un sistema reactor que comprende un autoclave y un reactor tubular.

10 La expresión "sistema de CTA" incluye un solo CTA o una mezcla de CTAs añadidos al procedimiento de polimerización, típicamente para controlar el índice de fusión. Un sistema de CTA incluye un componente capaz de transferir un átomo de hidrógeno a una molécula polimérica en crecimiento que contiene un radical mediante el cual se forma un radical sobre la molécula de CTA, que puede entonces iniciar una nueva cadena polimérica. En una realización preferida, cada sistema de CTA comprende un solo tipo de CTA.

15 La expresión "sistema de CTA no olefínico", como se usa aquí, se refiere a tipos de CTA que carecen de enlaces dobles carbono-carbono y enlaces triples carbono-carbono, tales como, por ejemplo, isobutano, etanol, isopropanol, acetona, propano y otros .

20 La expresión "grupos terminales que contienen oxígeno derivados de un sistema de CTA no olefínico", tal como se usa aquí, se refiere a uno o más grupos terminales poliméricos, que comprende cada uno por lo menos un átomo de oxígeno y que se deriva de un sistema de CTA no olefínico que comprende por lo menos un átomo de oxígeno, o derivado de un producto de disociación de peróxido no olefínico.

25 Las expresiones "que comprende", "que incluye", "que tiene", y sus derivados, no se pretende que excluyan la presencia de cualquier componente, etapa o procedimiento adicional, independientemente de que el mismo se describa específicamente. Para evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas mediante el uso de la expresión "que comprende" pueden incluir cualquier aditivo, adyuvante o compuesto adicional, ya sea polimérico o de otro modo, a menos que se indique lo contrario. En contraste, la expresión, "que consiste esencialmente en" excluye del alcance de cualquier citación sucesiva cualquier otro componente, etapa o procedimiento, exceptuando aquellos que no sean esenciales para la operabilidad. La expresión "que consiste en" excluye cualquier componente, etapa o procedimiento no específicamente delimitado o enumerado.

30 **Métodos de ensayo**

Densidad: Se preparan muestras para la medida de la densidad de acuerdo con la ASTM D 1928. Las muestras de polímero se prensan a 190°C y 30.000 psi (207 MPa) durante tres minutos, y a continuación a 21°C y 207 MPa durante un minuto. Las medidas se realizan después de una hora del prensado de las muestras usando la ASTM D792, Método B.

35 Índice de fusión: El índice de fusión, o I₂, (gramos/10 minutos o dg/min) se mide de acuerdo con la ASTM D 1238, Condición 190°C / 2,16 kg.

40 Cromatografía de Permeación de Gel de Detector Triple (TDGPC): El análisis de TDGPC a alta temperatura se realiza en un instrumento ALLIANCE GPCV2000 (Waters Corp.) establecido a 145°C. El caudal para la CPG es de 1 ml/min. El volumen de inyección es 218,5 µl. El conjunto de columnas consta de cuatro columnas Mixed-A (partículas de 20 µm, 7,5 x 300 mm, Polymer Laboratories Ltd).

45 La detección se consigue usando un detector IR4 de PolymerChAR, equipado con un sensor de CH; un detector Wyatt Technology Dawn DSP Multi-angle Light Scattering (MALS) (Wyatt Technology Corp., Santa Bárbara, CA, EE.UU.), equipado con un láser de iones de argón de 30 mW que funciona a λ = 488 nm; y un detector de viscosidad Waters de tres capilares. El detector MALS se calibra midiendo la intensidad de dispersión del disolvente TCB. La normalización de los fotodiodos se realiza inyectando SRM 1483, un polietileno de alta densidad con peso molecular promedio en peso (Mw) de 32.100 g/mol y polidispersidad (distribución del peso molecular, Mw/Mn) de 1,11. Se usa un incremento del índice de refracción específico (dn/dc) de -0,104 ml/mg, para polietileno en 1,2,4-triclorobenceno (TCB).

50 La calibración de GPC convencional se realiza con 20 patrones de poliestireno (PS) (Polymer Laboratories Ltd.) de MWD estrecha con pesos moleculares en el intervalo de 580-7.500.000 g/mol. Los pesos moleculares máximos estándar de poliestireno se convierten en pesos moleculares de polietileno usando la siguiente ecuación:

$$M_{\text{polietileno}} = A \times (M_{\text{poliestireno}})^B,$$

con A=0,39 y B=1. El valor de A se determina usando un homopolímero de polietileno lineal de alta densidad (HDPE) con Mw de 115.000 g/mol. El material de referencia de HDPE también se usa para calibrar el detector de IR

y el viscosímetro suponiendo un 100% de recuperación de masa y una viscosidad intrínseca de 1,873 dl/g.

Se usa 1,2,4-triclorobenceno destilado de grado "Baker Analyzed" (JT Baker, Deventer, Países Bajos), que contiene 200 ppm de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (Merck, Hohenbrunn, Alemania) como disolvente para la preparación de la muestra, así como para el experimento de TDGPC. El HDPE SRM 1483 se obtiene del U.S. National Institute of Standards and Technology (Gaithersburg, MD, EE.UU.).

Las disoluciones de LDPE se preparan disolviendo las muestras bajo agitación suave durante tres horas a 160°C. Los estándares de PS se disuelven en las mismas condiciones durante 30 minutos. La concentración de la muestra es de 1,5 mg/ml, y las concentraciones de poliestireno son de 0,2 mg/ml.

Un detector MALS mide la señal dispersa de polímeros o partículas en una muestra bajo diferentes ángulos de dispersión θ . La ecuación básica de dispersión de luz (de M. Anderson, B. Wittgren, K.-G. Wahlund, Anal. Chem. 75, 4279 (2003)) se puede escribir como sigue:

$$\sqrt{\frac{Kc}{R_{\theta}}} = \sqrt{\frac{1}{M} + \frac{16\pi^2}{3\lambda^2} \frac{1}{M} Rg^2 \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)},$$

en la que R_{θ} es la relación Rayleigh de exceso, K es una constante óptica, que es, entre otras cosas, dependiente del incremento de índice de refracción específico (dn/dc), c es la concentración del soluto, M es el peso molecular, R_g es el radio de giro, y λ es la longitud de onda de la luz incidente. El cálculo de peso molecular y radio de giro de los datos de dispersión de la luz requiere extrapolación a ángulo cero (véase también P.J. Wyatt, Anal. Chim. Acta 272, 1 (1993)). Esta se realiza representando $(Kc/R_{\theta})^{1/2}$ como una función de $\sin^2(\theta/2)$ en el denominado gráfico de Debye. El peso molecular se puede calcular de la intersección con la ordenada, y el radio de giro de la pendiente inicial de la curva. El segundo coeficiente del virial se supone despreciable. Los números de viscosidad intrínseca se calculan a partir de las señales del detector tanto de viscosidad como de concentración tomando la relación de la viscosidad específica y la concentración en cada porción de elución.

Se usa software ASTRA 4.72 (Wyatt Technology Corp.) para recoger las señales del detector de IR, el viscosímetro, y el detector MALS, y para efectuar los cálculos.

Los pesos moleculares calculados, por ejemplo, el peso molecular promedio en peso absoluto $Mw(abs)$, y la distribución de peso molecular absoluto (por ejemplo, $Mw(abs)/Mn(abs)$) se obtienen usando una constante de dispersión de la luz derivada de uno o más de los estándares de polietileno mencionados y un coeficiente de concentración de índice de refracción, dn/dc , de 0,104. Generalmente, la respuesta del detector de masas y la constante de dispersión de la luz se deben determinar a partir de un estándar lineal con un peso molecular en exceso de alrededor de 50.000 Dalton. La calibración del viscosímetro se puede conseguir usando los métodos descritos por el fabricante, o alternativamente, usando los valores publicados de estándares lineales apropiados tales como Standard Reference Materials (SRM) 1475a, 1482a, 1483, o 1484a. Las concentraciones cromatográficas se suponen suficientemente bajas para eliminar abordar los efectos del 2º coeficiente del virial (efectos de la concentración sobre el peso molecular).

La curva de MWD(abs) obtenida de TDGPC se resume con tres parámetros característicos: el peso molecular promedio en peso absoluto $Mw(abs)$, el peso molecular promedio en número absoluto $Mn(abs)$, y w , en el que w se define como "fracción de peso de peso molecular mayor de 10^6 g/mol, basada en el peso total de polímero, y tal como se determina por GPC(abs)".

La Figura 3 muestra la MWD(abs) para el ejemplo comparativo PT7007 y el ejemplo 4 de la invención. Además, una línea vertical, como se muestra en la figura, indica el límite inferior de integración para determinar "w". De este modo "w" efectivamente es el área bajo la curva a la derecha de esta línea vertical.

En forma de ecuación, los parámetros se determinan como sigue. La integración numérica de la tabla de "log M" y "dw/dlogM" se efectúa típicamente con la regla trapezoidal:

$$Mw(abs) = \int_{-\infty}^{\infty} M \frac{dw}{d\log M} d\log M,$$

$$Mn(abs) = \frac{1}{\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{M} \frac{dw}{d\log M} d\log M}, \text{ y}$$

$$w = \int_6^{\infty} \frac{dw}{d\log M} d\log M.$$

Cromatografía de permeación de gel convencional (GPC)

Los datos convencionales de peso molecular y distribución de pesos moleculares se obtuvieron a partir de un sistema de cromatografía de permeación de gel a alta temperatura (Modelo PL-220 de Polymer Laboratories Inc, ahora Agilent). Los compartimentos de columna y carrusel se hicieron funcionar a 140°C. Se usaron tres columnas Mixed-B de "10-µm" (Agilent) con 1,2,4-triclorobenceno (TCB). Las muestras de extracto de polímero se prepararon a una concentración de "2 mg/ml", en un disolvente TCB, pesando las muestras y añadiendo la cantidad calculada de TCB vía un dosímetro. Las muestras se disolvieron en TCB a 160°C durante una hora. El disolvente usado para preparar las muestras contenía "200 ppm" del antioxidante hidroxitolueno butilado (BHT). El volumen de inyección usado era "200 microlitros" y el caudal era de 1,0 ml/min. La calibración del conjunto de columnas de GPC se realizó con veintiún patrones de poliestireno de distribución estrecha de peso molecular con un peso molecular máximo comprendido entre 580 y 8.400.000 g/mol (Agilent). Los pesos moleculares estándar de poliestireno se convirtieron a pesos moleculares de polietileno usando la siguiente ecuación:

$$M_{\text{polietileno}} = A \times (M_{\text{poliestireno}})^B,$$

en la que A tiene un valor de 0,4316 y B es igual a 1,0 (T. Williams and I.M. Ward, Polymer Letters, vol. 6, pp. 621-624 (1968)). Se usó un polinomio de tercer orden para ajustar los datos logarítmicos de calibración del peso molecular como función del volumen de elución. Los cálculos del peso molecular equivalente de polietileno se realizaron usando las ecuaciones mostradas a continuación

$$\overline{Mn} = \frac{\sum w_i}{\sum (w_i/M_i)}, \quad \overline{Mw} = \frac{\sum (w_i * M_i)}{\sum w_i}, \quad \overline{Mz} = \frac{\sum (w_i * M_i^2)}{\sum (w_i * M_i)},$$

En las que w_i es la fracción de peso del componente i y M_i es el peso molecular del componente i .

20 **Determinación de log MW mayor de 3,5**

El cromatograma se convirtió en un gráfico de la distribución de peso molecular (MWD) de la fracción de peso de la muestra medida (w_f) frente al peso molecular en una escala logarítmica ($\log M$). Los pesos moleculares promedio en número, peso, y z se calcularon según las siguientes ecuaciones:

$$\overline{Mn} = \frac{\sum w_i}{\sum (w_i/M_i)}, \quad \overline{Mw} = \frac{\sum (w_i * M_i)}{\sum w_i}, \quad \overline{Mz} = \frac{\sum (w_i * M_i^2)}{\sum (w_i * M_i)},$$

25 en las que w_i es la fracción de peso del componente i y M_i es el peso molecular del componente i .

La fracción de peso de un componente con peso molecular más alto que un cierto peso molecular logarítmico (tal como $\log M > 3,5$) se calculó usando la siguiente ecuación $f = \sum W_j / \sum W_i$, en la que w_j es la fracción de peso del componente j y M_j es el peso molecular del componente j siendo el logaritmo del peso molecular mayor que un cierto valor (tal como $\log M > 3,5$). w_i se define anteriormente.

30 **Método del cuadrante de GPC**

Para una curva de GPC normalizada con la línea base sustraída, se definen dos vectores del espacio n , w_i y $\log M_i$, en la que n es el número de puntos de datos. Los vectores w_i y $\log M_i$ son respectivamente, el área normalizada y el logaritmo del peso molecular para la porción i de la curva de GPC. Los valores de cualquier elemento para $\log M_i$ se determinan por el volumen de elución de la porción i , y el valor de cualquier elemento de w_i se determina por el área de la porción i , después de la sustracción de la línea base, dividido entre el área total de todas las porciones. Los puntos de datos están juntos suficientemente cerca, en el tiempo, que el área de cada porción se puede aproximar por un rectángulo cuya altura está determinada (después de la sustracción de la línea base) por la respuesta del detector de masas, y cuya anchura está determinada por la frecuencia de toma de muestras.

La curva de GPC normalizada se divide por pesos en cuatro partes secuenciales iguales (cuatro partes iguales según se determina del área bajo el logaritmo de la curva de MWD), o cuartiles, y se calcula el antilogaritmo del logaritmo medio del peso molecular para cada cuartil. Para cada cuartil, M_j , en el que j es el número del cuartil, el antilogaritmo del logaritmo medio del peso molecular se calcula como sigue:

$$M_j = 10^{\{4 \cdot \sum_{i=a_j}^{b_j} w_i \cdot \text{Log} M_i\}}$$

$$\sum_{i=a_j}^{b_j} w_i = 0.25$$

Los valores de a_j y b_j se escogen como la primera y última porciones del cuartil j .

- 5 Dos cálculos adicionales son el antilogaritmo total del logaritmo medio del peso molecular, M_{total} y una relación. La relación, $M_{\text{relación}}$ se define como el antilogaritmo del logaritmo medio del peso molecular del primer 50 por ciento de la curva, dividido entre el antilogaritmo del logaritmo medio del peso molecular del segundo 50 por ciento de la curva. Un ejemplo de los cuatro cuadrantes para el Ejemplo 3 (invención) se muestra en la Figura 4 (figura representativa).

$$M_{\text{total}} = 10^{\left\{ \sum_{i=a_1}^{b_4} w_i \cdot \text{Log} M_i \right\}}$$

$$\sum_{i=a_1}^{b_4} w_i = 1$$

$$M_{\text{Relación}} = 10^{\left\{ 2 \cdot \sum_{i=a_1}^{b_2} w_i \cdot \text{Log} M_i - 2 \cdot \sum_{i=a_3}^{b_4} w_i \cdot \text{Log} M_i \right\}}$$

$$\sum_{i=a_1}^{b_2} w_i = \sum_{i=a_3}^{b_4} w_i = 0.5$$

G' reológica

- 10 La muestra usada en la medida de G' se preparó a partir de una placa de moldeo por compresión. Se colocó un trozo de lámina de aluminio en una placa, y se colocó un portamuestras o molde sobre la placa. Se colocaron aproximadamente 12 gramos de resina en el molde, y se colocó un segundo trozo de aluminio sobre el molde de resina. Una segunda contraplaca se colocó a continuación encima de la lámina de aluminio. El conjunto total se puso en una prensa de moldeo por compresión, que se hizo funcionar en las siguientes condiciones: 3 min a 150°C, a 15 MPa (10 bar) de presión, seguido de 1 min a 150°C, a 15 MPa (150 bar), seguido de un enfriamiento rápido de "1,5 min" a temperatura ambiente, a 15 MPa (150 bar). Se sacó un disco de 25 mm de la placa moldeada por compresión. El grosor del disco era aproximadamente 2,0 mm.

- 20 La medida de reología para determinar G' se realizó en un medio de nitrógeno, a 170°C, y una deformación del 10%. El disco estampado se colocó entre las dos placas paralelas de "25 mm" situadas en un horno reométrico ARES-1 (Rheometrics SC), que se precalentó, durante por lo menos 30 minutos, a 170°C, y la separación de las placas paralelas de "25 mm" se redujo lentamente a 1,65 mm. La muestra se dejó a continuación durante exactamente 5 minutos en estas condiciones. El horno se abrió a continuación, el exceso de muestra se recortó cuidadosamente alrededor del borde de las placas, y se cerró el horno. Se midió el módulo de almacenamiento y el módulo de pérdida de la muestra vía una cizalladura oscilatoria de pequeña amplitud según un barrido de frecuencia decreciente de 100 a 0,1 rad/s (cuando es capaz de obtener un valor de G'' menor de 500 Pa a 0,1 rad/s), o de 100 a 0,01 rad/s. Para cada barrido de frecuencia, se usaron 10 puntos (logarítmicamente espaciados) por década de frecuencia.

- 30 Los datos se representaron (G' (eje Y) frente a G'' (eje X)) en una escala log-log. La escala de eje Y cubría el intervalo de 10 a 1.000 Pa, mientras que la escala del eje X cubría el intervalo de 100 a 1.000 Pa. Se usó el software Orchestrator para seleccionar los datos en la región en la que G'' estaba entre 200 y 800 Pa (o usando por lo menos 4 puntos de datos). Los datos se ajustaron a un modelo polinómico de log usando la ecuación de ajuste $Y=C1+C2\ln(x)$. Usando el software Orchestrator, se determinó por interpolación G' a G'' igual a 500 Pa.

En algunos casos, se determinó el G' (a un G'' de 500 Pa) a partir de temperaturas de ensayo de 150°C y 190°C. El valor de 170°C se calculó a partir de una interpolación lineal de los valores de estas dos temperaturas.

35 Método estándar para el extracto de hexano

- Los pelets de polímero (de la polimerización, proceso de peletización sin modificación adicional aproximadamente 2,2 gramos de gránulos prensados en una película) se prensaron en una prensa Carver, con un grosor de 72,6-101,6 μm (3,0-4,0 mils). Los pelets se prensaron a 190°C, durante tres minutos, a 13.345 N (3.000 lb_f), y a continuación a 190°C, durante tres minutos, a 177.929 N (40.000 lb_f). Se usaron guantes sin residuos (Guantes de Inspección PIP* CleanTeam* Cotton Lisle, Part Number: 97-501), para no contaminar las películas con aceites

residuales de las manos del operario. Las películas se cortaron en cuadrados de "2,54 cm x 2,54 cm" ("1 pulgada x 1 pulgada") y se pesaron. Se usaron suficientes muestras de película, de modo que se usaron "2,5 g" de muestras de película para cada extracción. Las películas se extrajeron a continuación durante dos horas, en un recipiente de hexano que contenía aproximadamente 1.000 ml de hexano, a "49,5 ± 0,5°C" en un baño de agua caliente. El hexano usado era una mezcla isomérica de "hexanos" (por ejemplo, Hexanos (Optima), Fisher Chemical, fase móvil de alta pureza para HPLC y/o disolvente de extracción para aplicaciones de GC, 99,9% min por GC). Después de dos horas, se retiraron las películas, se lavaron en hexano limpio, se secaron inicialmente con nitrógeno y a continuación se secaron en un horno de vacío (80 ± 5°C) a vacío completo (Horno de vacío ISOTEMP, modelo 281A a aproximadamente 76,2 cm (30 pulgadas) de Hg) durante dos horas. Las películas se colocaron a continuación en un desecador y se dejaron enfriar a temperatura ambiente durante un mínimo de una hora. Después se volvieron a pesar las películas y se calculó la cantidad de pérdida de masa debida a la extracción en hexano.

Método para la recogida de fracción soluble de extractos de hexano para GPC y resonancia magnética nuclear (RMN)

Se usó el método anterior para "extracto en hexano estándar". Para los cálculos analíticos y la preparación de fracción soluble para ensayos de GPC, se usó "2,5" de película. Para la preparación de fracción soluble para RMN, se usó "7,5 gramos" de película. El hexano restante, que incluye el hexano usado para lavar, se redujo para recoger la fracción soluble. Se puede usar destilación, evaporador rotatorio u otra técnica equivalente para retirar el disolvente. El hexano se redujo hasta que quedaron 100-150 mililitros de disolución. El hexano restante se transfirió a continuación a una placa de evaporación previamente pesada. La placa de evaporación se calentó ligeramente bajo nitrógeno hasta que se secó. Una vez evaporada a sequedad, la placa se transfirió a continuación a un horno de vacío a temperatura ambiente durante por lo menos 12 horas. A continuación se calculó el peso del residuo para determinar el porcentaje de extracción en hexano. El residuo restante se analizó a continuación por GPC y RMN.

Método estándar para el extracto en cloroformo

Un sistema de extracción automático FOSS SOXTEC Avanti 2050, con unidad de control 2050 y unidad de accionamiento 2050, se usó para la extracción con cloroformo. Se usó cloroformo con una pureza de por lo menos el 99% (código J.T. Baker 7386 o equivalente). Se pesó una cantidad de 6-8 gramos de pelets (de la polimerización, procedimiento de peletización sin modificación adicional; 25-45 pelets por gramo) en un crisol; Se añadieron 180 ml de disolvente (cloroformo) y la muestra se hirvió a una temperatura establecida de 180°C, durante un tiempo de ebullición de 3,5 horas. Los pelets se sumergieron en el disolvente en ebullición durante el tiempo de ebullición. Después de la etapa de ebullición, se usó una etapa de lavado de 3,5 horas. El disolvente de lavado era cloroformo. Las muestras se elevaron por encima de la superficie del disolvente en ebullición, que se condensó y se devolvió al crisol; mientras tanto, la muestra de pelets se lavó a una velocidad de alrededor de 180 gotas por minuto. Después de la etapa de lavado, el disolvente de cloroformo en el crisol se recuperó parcialmente por el instrumento para su uso posterior. El disolvente que permanecía en el crisol se evaporó y el extracto polimérico se retuvo y se midió.

Método para la recogida de fracción soluble de extractos en cloroformo para GPC y resonancia magnética nuclear (RMN)

Se usó una extracción automática con FOSS SOXTEC Avanti 2050, como se discutió anteriormente para el método estándar de extracción con cloroformo. Este procedimiento se usó en tres muestras de película, para un total de tres extracciones. Estos tres extractos de cada procedimiento se combinaron y a continuación se analizaron por cromatografía de permeación en gel (GPC) y resonancia magnética nuclear (RMN) (para ver la insaturación/grupos finales por ¹H RMN y la estructura de ramificación por ¹³C RMN).

Resonancia Magnética Nuclear (RMN) (Extractos) – ¹H RMN para insaturación/grupos finales

Preparación de muestras

Las muestras se prepararon añadiendo aproximadamente "100 mg de muestra polimérica extraída" a "3,25 g de tetraclorotano-d2 con Cr(AcAc)3 0,001 M" en un tubo de RMN NORELL "1001-7 10 mm". Las muestras se purgaron burbujeando N₂ a través del disolvente, vía una pipeta insertada dentro del tubo, durante aproximadamente cinco minutos, para evitar la oxidación. Las muestras se taparon a continuación, se sellaron con cinta de TEFLON y se empaparon a temperatura ambiente durante la noche, para facilitar la disolución de la muestra. Las muestras se mantuvieron en una caja de purgado de N₂ durante el almacenamiento, antes y después de la preparación, para minimizar la exposición a O₂. Las muestras se calentaron y se sometieron a vórtice a 115°C para asegurar la homogeneidad antes del análisis.

Parámetros de adquisición de datos

La ¹H RMN se realizó en un espectrómetro Bruker AVANCE de 400 MHz, equipado con una CryoProbe Bruker Dual DUL de alta temperatura, y a una temperatura de la muestra de 120°C. Se llevaron a cabo dos experimentos para obtener espectros, un espectro de control para cuantificar los protones totales del polímero extraídos y un experimento de doble pre-saturación, que suprimió los picos intensos de la cadena principal del polímero y permitió espectros de alta sensibilidad para la cuantificación de los grupos finales. El control se realizó con un pulso ZG, 16

barridos, SWH 10.000 Hz, AQ 1,64s, D₁ 14s. El experimento de doble presaturación se realizó con una secuencia de pulso modificada, 1c1prf2.zz1, TD 32768, 100 barridos, DS4, SWH 10.000 Hz, AQ 1,64s, D₁ 1s, D₁₃ 13s.

Análisis de datos: Cálculos de ¹H NMR para grupos insaturados por 1.000C

- 5 1. Como se discutió anteriormente, se llevaron a cabo dos experimentos para obtener espectros, un espectro de control para cuantificar los protones totales de polímero extraídos y un experimento de doble presaturación que suprimió los picos intensos de la cadena principal del polímero y permitió espectros de alta sensibilidad para la cuantificación de la insaturación.
- 10 2. Se integró la señal ¹H residuales, en TCE-d₂ (a 6,0 ppm), se integró, y se estableció a un valor de 100, y se usó la integral de 3 a -0,5 ppm como el intervalo de señal para todo el polímero extraído en el experimento de control. Para el experimento de presaturación, la señal de TCE se estableció también a 100 y se obtuvieron las integrales correspondientes para insaturación (vinileno a aproximadamente a de 5,40 a 5,60 ppm, insaturación trisustituida a de 5,16 a 5,35 ppm, vinilo a de 4,95 a 5,15 ppm y vinilideno a de 4,70 a 4,90 ppm).
- 15 3. En el espectro del experimento de presaturación, se integraron las regiones para cis- y trans-vinileno, trisustituido, vinilo y vinilideno.
4. La integral de todo el polímero del experimento de control se dividió entre dos para obtener un valor que representa X miles de carbonos (por ejemplo, si la integral del polímero = 28.000, esto representa 14.000 carbonos, y X = 14).
5. Cada integral de grupo insaturado se dividió entre el número correspondiente de protones, que contribuyen a esa integral, y esto representó los moles de cada tipo de insaturación por X mil carbonos.
- 20 6. Los moles de cada tipo de insaturación se dividieron entre X para dar los moles de grupos insaturados por 1.000 moles de carbonos.

Experimental (¹³C RMN para SCB (Ramificación de cadena pequeña))

- 25 Preparación de la muestra: La fracción soluble, por ejemplo, las muestras de la "fracción soluble en hexano" para la ¹³C RMN se prepararon añadiendo una pequeña cantidad de disolución concentrada de Cr(AcAc)₃ a los tubos de muestra de ¹H previamente preparada (al tubo de muestra que se preparó y se analizó para ¹H RMN, se añadió una pequeña cantidad de Cr en disolvente para hacer la concentración de Cr correcta para el análisis de ¹³C RMN).

- 30 Esto se realizó añadiendo aproximadamente "0,25 g de tetracloroetano-d₂ que contiene 0,16 g de Cr(AcAc)₃ por g de disolución", para una concentración final de Cr(AcAc)₃ 0,025 M. Las muestras se homogeneizaron calentando el tubo y su contenido a 150°C, usando un bloque de calentamiento y una pistola térmica. Cada muestra se inspeccionó visualmente para asegurar la homogeneidad antes del análisis.

- 35 Se prepararon muestras con grupos polares procedentes de CTAs polares, tales como propionaldehído, metiletilcetona (MEK), acetona o isopropanol, añadiendo a los tubos de muestra de ¹³C previamente preparados (como se ha expuesto anteriormente) 0,2 g de DMSO-d₆ con Cr(AcAc)₃ 0,025M", y las muestras se remezclaron. Esto permitió la observación de los extremos de la cadena de cetona de la acetona y propionaldehído incorporados vía transferencia de cadena. Cada muestra se inspeccionó visualmente para asegurar la homogeneidad antes del análisis.

- 40 Parámetros de adquisición de datos: Los datos se recogieron usando un espectrómetro Bruker de 400 MHz, equipado con una CryoProbe Bruker Dual DUL de alta temperatura. Los datos se obtuvieron usando de 1.280 a 2.560 transitorios por archivo de datos, un retardo de repetición de pulso de 6 s, ángulos de oscilación de 90 grados y desacoplamiento inverso con una temperatura de la muestra de 120°C. Todas las medidas se realizaron en muestras no giratorias en modo "locked". Las muestras se dejaron equilibrar térmicamente durante siete minutos antes de la adquisición de datos. Los desplazamientos químicos de ¹³C RMN se referenciaron internamente a la tríada EEE a 30,0 ppm.

Cálculos - Ramificación de cadena corta de LDPE

- 45 El LDPE contiene muchos tipos de ramificaciones; por ejemplo, ramificaciones 1,3-dietilo, etilo en un carbono cuaternario, C₄, C₅, y si se usa buteno o propileno, se observan ramificaciones de C₂ aisladas (de buteno) o C₁ (metilo, de propileno). Todos los niveles de ramificación se determinaron integrando el espectro de 40 ppm a 5 ppm y estableciendo el valor integral a 1.000, integrando a continuación los picos asociados a cada tipo de ramificación, como se muestra en la Tabla A a continuación. Las integrales de pico representan entonces el número de cada tipo de ramificación por 1.000C en el polímero extraído. La última columna de la Tabla A describe el carbono asociado a cada intervalo de integral.
- 50

Tabla A: Tipo de ramificación e intervalos de integración de ^{13}C RMN usados para la cuantificación

Tipo de ramificación	Pico(s) integrado(s)	Identidad del(de los) pico(s) de carbono integrado(s)
1,3-dietilo	De 10,5 a 11,5 ppm	Ramificaciones de 1,3-dietilo, metilos
C2 en carbono cuaternario	De 7,5 a 8,5 ppm	Ramificaciones de 2-etilo en un carbono cuaternario, metilos
C1	De 19,75 a 20,50 ppm	C1, metilos
C4	De 23,3 a 23,5 ppm	Segundo CH_2 en una ramificación de 4 carbonos, contando el metilo como el primer C
C5	De 32,60 a 32,80 ppm	Tercer CH_2 en una ramificación de 5 carbonos, contando el metilo como el primer C

Cuantificación de carbonilos

5 La cuantificación de los grupos terminales polares que son el resultado de propionaldehído (PA) o acetona (como CTA o productos de disociación de peróxido) se realiza de una manera muy similar a la de los de ramificación como se discute anteriormente, estableciendo la integral de todo el espectro a 1.000C de polímero extraído. Para PA, se integra el pico a alrededor de 24,3 ppm. Estos representan los carbonos de la cadena principal en la posición beta respecto al carbonilo en el extremo de cadena etilo-cetona. Para acetona, se integra el pico a alrededor de 44,2 ppm, que representa el carbono alfa respecto al carbonilo en el extremo de la cadena de metilo-cetona. Las integrales representan por lo tanto carbonilos/1.000C.

Experimental

Ejemplo 1

15 La polimerización se llevó a cabo en un reactor tubular con tres zonas de reacción. En cada zona de reacción, se usó agua a presión para enfriar y/o calentar el medio de reacción, haciendo circular esta agua a través de la camisa del reactor. La presión de entrada era 210 MPa (2.100 bar), y la caída de presión a lo largo de todo el sistema reactor tubular era alrededor de 30 MPa (300 bar). Cada zona de reacción tenía una entrada y una salida. Cada corriente de entrada consistía en la corriente de salida de la zona de reacción anterior y/o una corriente de alimentación rica en etileno añadida. El etileno se suministró según una especificación, que permitía una cantidad de trazas (máximo de 5 ppm mol) de acetileno en el etileno. De este modo, la cantidad potencial máxima de acetileno incorporado en el polímero es menos de, o igual a, 16 ppm mol, basado en los moles totales de unidades monoméricas en el polímero basado en etileno (véase el nivel de conversión en la Tabla 3). El etileno no convertido, y otros componentes gaseosos en la salida del reactor, se reciclaron a través de reciclados de alta presión y baja presión, y se comprimieron y distribuyeron por medio de compresores booster, primario e hiper(secundario), según el esquema de flujo mostrado en la Figura 1.

25 Se alimentaron a cada zona de reacción peróxidos orgánicos (véase la Tabla 3). Se usó propionaldehído (PA) como agente de transferencia de cadena, y estaba presente en cada entrada de zona de reacción y originado de los flujos de reciclado de baja presión y alta presión (n° 13 y n° 15), así como de la corriente n° 7 y/o n° 6 de formación de CTA inyectada de nueva aportación. En este ejemplo, la relación en peso entre las corrientes de "formación de CTA" n° 7 y n° 6 era 0,25.

30 Después de llegar a la temperatura del primer pico (temperatura máxima) en la zona de reacción 1, el medio de reacción se enfrió con la ayuda del agua presurizada. A la salida de la zona 1 de reacción, el medio de reacción se enfrió adicionalmente inyectando una corriente (n° 20) de alimentación rica en etileno de nueva aportación, y la reacción se reinició alimentando un peróxido orgánico. Este procedimiento se repitió al final de la segunda zona de reacción para permitir la polimerización adicional en la tercera zona de reacción. El polímero se extruyó y peletizó (alrededor de 30 pelets por gramo), usando un extrusor de un solo tornillo a una temperatura de fusión de alrededor de 230-250°C. La relación de peso de las corrientes de alimentación ricas en etileno a las tres zonas de reacción era 1,00:0,75:0,25. Los valores de R2 y R3 eran cada uno 0,45. Los valores de R se calculan según la solicitud provisional de EE.UU. No. 61/548996 (International Patent Application PCT/US12/059469). Rn (n=número de zona de reacción, n>1) es la relación de "fracción en masa de alimentación de etileno de nueva aportación a la primera zona de reacción (RZ1)" a "fracción en masa de alimentación de etileno de nueva aportación a la zona n de reacción (RZn)" (Rn=RZ1/RZn). La velocidad del proceso interno era aproximadamente 12,5, 9 y 11 m/s respectivamente para la 1ª, 2ª y 3ª zona de reacción. Se puede encontrar información adicional en las Tablas 2 y 3.

Ejemplo 2

La polimerización se llevó a cabo en un reactor tubular con tres zonas de reacción, como se discutió anteriormente. Todas las condiciones del procedimiento son las mismas que para el Ejemplo 1, excepto que se cambió la composición de iniciador. En este ejemplo, se usó como iniciador TETMP adicional como se describe en la Tabla 1. Los valores de R2 y R3 eran cada uno 0,46.

Ejemplo comparativo A

La polimerización se llevó a cabo en un reactor tubular con tres zonas de reacción, como se discutió anteriormente. El etileno no convertido, y otros componentes gaseosos en la salida del reactor, se reciclaron por medio de las corrientes de reciclado de alta presión y baja presión, y se comprimieron y distribuyeron por medio de los compresores booster, primario e hiper (secundario) según el esquema de flujo 2 como se muestra en la Figura 2.

En cada zona de reacción, la polimerización se inició con peróxidos orgánicos como se describe en el Ejemplo 2. Después de llegar a la primera temperatura máxima en la zona 1, el medio de reacción se enfrió con agua a presión. En la salida de la primera zona de reacción, el medio de reacción se enfrió adicionalmente inyectando una corriente (nº 20) de alimentación rica en etileno frío de nueva aportación, y la reacción se inició de nuevo alimentando peróxido orgánico a la zona de reacción. Este procedimiento se repitió al final de la segunda zona de reacción, para permitir la polimerización adicional en la tercera zona de reacción. Las temperaturas máximas eran 330/319/306°C, respectivamente.

La relación en peso de las corrientes de alimentación ricas en etileno a las tres zonas de reacción era 1.00:0,75:0,25. Para el agente de transferencia de cadena, se usó propileno, y estaba presente en cada entrada del reactor proveniente de los flujos de reciclado de baja y alta presión (nº 13 y nº 15), así como de la corriente nº 7 y/o la corriente nº 6 que forman el CTA inyectado de nueva aportación. El propileno suministrado contenía una cantidad en trazas de propadieno y metilacetileno (suma máxima de 5 ppm mol) en el propileno. De este modo, la cantidad potencial máxima de propadieno y/o metilacetileno incorporado en el polímero es bastante menos de 1 ppm mol.

En este ejemplo comparativo, la relación en peso de las corrientes nº 7 y nº 6 que forman el CTA era 1,00. Debido a las condiciones de temperatura máxima más alta, el consumo de CTA se redujo significativamente frente al Ejemplo 1. Los valores de R2 y R3 eran cada uno 2,22. Se puede encontrar información adicional en las Tablas 2 y 3.

Ejemplo 4

La polimerización se efectuó según la descripción para el Ejemplo A, con los siguientes cambios. La temperatura del último pico se incrementó a 310°C, el CTA era acetona, y el índice de fusión se rebajó a 3,5 dg/min. Los valores de R2 y R3 eran cada uno 2,21. El ejemplo 3 se polimerizó como se discute para el Ejemplo 4 anterior, sin los siguientes cambios citados en las Tablas 2 y 3.

Tabla 1: Iniciadores

Iniciador	Abreviatura
Peroxi-2-etil-hexanoato de terc-butilo	TBPO
Peróxido de di-terc-butilo	DTBP
3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-peroxonano	TETMP

Tabla 2: Condiciones de presión y temperatura

Ejs. de LDPE	Tipo	Presión de entrada / MPa (bar)	Temp. de inicio / °C	Temp. de reinicio. 2ª zona /°C	Temp. de reinicio. 3ª zona /°C	Temp. del 1er pico/°C	Temp. del 2º pico/°C	Temp. del 3er pico/°C
1	Inv.	210 (2100)	140	148	226	325	319	310
2	Inv.	210 (2100)	140	150	228	323	319	310
A	Comp	210 (2100)	140	151	231	330	319	306
3	Inv.	210 (2100)	140	152	230	330	321	307
4	Inv.	210 (2100)	140	154	234	330	321	310

Tabla 3: Información adicional del procedimiento (PA = propionaldehído)

Ejs. de LDPE	Peróxidos	CTA	MI (I2) dg/min	Valor* de R2 y R3	% de conversión
1	TBPO/DTBP	PA	6,6	0,45	32,0
2	TBPO/DTBP/TETMP	PA	6,9	0,46	32,7
A	TBPO/DTBP/TETMP	Propileno	5,2	2,22	31,3
3	TBPO/DTBP/TETMP	Acetona	5,4	2,21	31,8
4	TBPO/DTBP/TETMP	Acetona	3,5	2,21	31,8

*Cuando R2 y R3 son cada uno mayor de 1, se usa el esquema de flujo en la Figura 2. Cuando R2 y R3 son cada uno menor de 1, se usa el esquema de flujo en la Figura 1

5 Los ejemplos de la invención (IE) y ejemplos comparativos (CE) se listan en la Tabla 4. Las propiedades de la GPC y otras propiedades se listan en las Tablas 5-11. Los resultados de los análisis del grupo terminal se listan en la Tabla 12. Los perfiles de TDGPC representativos se muestran en la Figura 3 (todo el polímero) y un perfil de GPC convencional se muestra en la Figura 4 (extracto).

Tabla 4: Datos de caracterización de polímero comparativo y de la invención

LDPE	Tipo**	I2 (dg/ml n)	Densidad medida (g/cc)	Mw(abs) (kg/mol) por TDGPC	Mw(abs)/ Mn(abs) por TDGPC	G' (Pa) a 170°C y G'' = 500 Pa	w (>10 ⁶ g/mol)	Extracto en hexano (wt%) ^v	Extracto en cloroformo (wt%) ^w	Mw (conv) en extracto en hexano (g/mol) ^x
PG7004*	CE, AC	4,1	0,9215	>300	>20	146				NA
PT7007*	CE, AC	7,5	0,9174	355	26,1	129	0,097	1,9	3,4	NA
PT7009*	CE, AC	8,7	0,9188	346	23,5	120	0,094	1,8	3,4	NA
LDPE 160C***	CE, tub	6,4	0,9175	289	25,9	110	0,052	4,8	8,9	2.391
SABIC nExCoat 5* ^u	CE, tub X- Link	4,6	0,9170	217	-	149	0,039	3,3	14,1	2.399
LD310E* ^t	CE, tub	0,7	0,9231	144	8,3	-	0,018	<1,5	1,6	NA
LD410E* ^t	CE, tub	2,0	0,9242	121	6,7	89 ^s	0,009	<1,5	1,2	NA
LD450E* ^t	CE, tub	2,0	0,9231	130	7,8	113 ^s	0,014	<1,5	2,0	NA
1	IE, tub	6,6	0,9213	124	10,2	98	0,005	2,3	3,3	1.906
2	IE, tub	6,9	0,9209	127	8,9	93	0,010	2,5	4,2	1.838
A	CE, tub	5,2	0,9177	133	11,6	113	0,014	3,5	8,3	2.566
3	IE, tub	5,4	0,9207	140	11,1	113	0,018	2,9	4,9	2.103
4	IE, tub	3,5	0,9196	157	10,7	126	0,024	3,0	4,7	2.082

* Polímeros comerciales

** CE: Ejemplo comparativo; IE: Ejemplo de la invención; AC: Basado en autoclave; tub X-Link: Reticulado tubular; tub: Tubular.

*** LDPE 160C de Dow anterior

s) los "datos a 170°C se interpolan de los datos a 150°C y 190°C. t) Disponible de The Dow Chemical Company.

u) CTA analizado para propileno (por 13C RMN); v) Método estándar de extracción en hexano; w) Método estándar de extracción en cloroformo;

x) Método para recoger "la fracción soluble en hexano" para GPC.

Tabla 5: Polímero comparativo y de la invención: Límites de la reivindicación corregidos por I2

LDPE	Tipo	Mw(abs) v. I2 Límite inferior ^a	Mw(abs) v. I2 Límite superior ^b	G' vs. I2 Límite inferior ^c	Fracción de peso vs. I2 Límite superior ^d
PG7004	CE, AC	126	[276]	106,8	[0,074]
PT7007	CE, AC	95	[245]	83,2	[0,060]
PT7009	CE, AC	87	[237]	77,4	[0,055]
LDPE 160C	CE, tub	103	[253]	89,4	0,064
SABIC nExCoat 5	CE, tub X-Link	120	270	102,4	0,072
LD310E	CE, tub	[219]	369	[175,9]	0,087
LD410E	CE, tub	[164]	314	[134,9]	0,082
LD450E	CE, tub	[164]	314	[134,9]	0,082
1	IE, tub	102	252	88,2	0,064
2	IE, tub	99	249	86,5	0,062
A	CE, tub	114	264	97,6	0,069
3	IE, tub	112	262	96,1	0,068
4	IE, tub	135	285	113,0	0,076

a) $Mw(ABS) < E + F \times \log(I2)$, en la que $E = 3,50 \times 10^3$ g/mol, y $F = -1,20 \times 10^5$ (g/mol) / log(dg/min).
 b) $Mw(ABS) > G + H \times \log(I2)$, en la que $G = 2,00 \times 10^5$ g/mol, y $H = -1,20 \times 10^5$ (g/mol) / log(dg/min).
 c) $G' > C + D \times \log(I2)$, en la que $C = 162$ Pa, y $D = -90,0$ Pa / log(dg/min).
 d) $w < A + B(I2)$, en la que $A = 0,090$, y $B = -4,00 \times 10^{-2}$ (min/dg).

Tabla 6: Resultados del extracto en cloroformo (momentos de peso molecular por GPC convencional)

LDPE	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Mz (g/mol)	Mw/Mn
LDPE 160C	1.420	4.086	8.149	2,88
SABIC nExCoat 5	2.404	8.904	21.194	3,70
2	1.506	3.585	6.455	2,38
A	1.808	5.160	10.362	2,85
3	1.312	3.234	5.897	2,47
4	1.330	3.029	5.250	2,28

Tabla 7: Resultados del extracto en cloroformo (datos del cuadrante de GPC convencional)*

LDPE	M1	M2	M3	M4	Total	Relación del 50% o Mrelación
LDPE 160C	8.832	3.878	1.993	634	2.542	4,84
SABIC nExCoat 5	20.223	7.678	3.654	1.085	4.947	5,89
2	7.359	3.532	1.963	687	2.420	4,11
A	11.096	4.814	2.518	833	3.242	4,75
3	6.773	3.184	1.725	595	2.156	4,29
4	6.154	3.021	1.722	626	2.109	3,91

* Véase la Figura 4 para el perfil de GPC representativo

Tabla 8: Resultados del extracto en cloroformo (fracción de peso de un polímero menos de un dado log de peso molecular en g/mol)

LDPE	Log M < 2,5	Log M < 3,0	Log M < 3,5	Log M < 4,0	Log M < 4,5	Log M < 5,0
LDPE 160C	0,035	0,179	0,548	0,919	0,999	1,000
SABIC NEXCOAT	0,016	0,089	0,323	0,714	0,959	1,000
2	0,026	0,163	0,572	0,954	1,000	1,000
A	0,022	0,126	0,454	0,871	0,996	1,000
3	0,036	0,201	0,621	0,964	1,000	1,000
4	0,032	0,188	0,645	0,976	1,000	1,000

Tabla 9: Resultados del extracto en hexano (momentos de peso molecular por GPC convencional)

LDPE	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Mz (g/mol)	Mw/Mn
LDPE 160C	1.189	2.391	3.512	2,01
SABIC nExCoat 5	1.221	2.399	3.463	1,96
1	972	1.906	2.765	1,96
2	937	1.838	2.698	1,96
A	1.375	2.566	3.575	1,87
3	1.148	2.103	2.958	1,83
4	1.108	2.082	2.982	1,88

Tabla 10: Resultados del extracto en hexano (datos del cuadrante de GPC convencional)

LDPE	M1	M2	M3	M4	Total	Relación del 50% o Mrelación
LDPE 160C	4.509	2.615	1.567	563	1.784	3,34
SABIC nExCoat 5	4.442	2.617	1.607	579	1.807	3,23
1	3.549	2.097	1.264	452	1.426	3,29
2	3.456	2.031	1.209	440	1.379	3,33
A	4.671	2.841	1.809	695	2.000	3,00
3	3.844	2.313	1.454	568	1.639	3,04
4	3.846	2.302	1.428	538	1.600	3,13

Tabla 11: Resultados del extracto en hexano (fracción de peso de un polímero menos de un dado log del peso molecular en g/mol)

LDPE	Log M < 2,5	Log M < 3,0	Log M < 3,5	Log M < 4,0	Log M < 4,5
LDPE 160C	0,039	0,212	0,724	0,999	1,000
SABIC nExCoat 5	0,037	0,201	0,728	0,999	1,000
1	0,055	0,276	0,847	1,000	1,000
2	0,059	0,299	0,853	1,000	1,000
A	0,027	0,162	0,691	0,999	1,000
3	0,034	0,222	0,810	1,000	1,000
4	0,040	0,234	0,808	0,999	1,000

Tabla 12: Resultados de la extracción en hexano (grupos terminales)

LDPE	CI (/1000C)	SCB = $\sum(C1 \text{ a } C5)$ (/1000C)	nº de C por SCB medio	nº de C en $\sum SCB$ (/1000C)	Vinilo (/1000C)	Insaturación total (/1000C)	Carbonilo** (/1000C)
LDPE 160C	0	36,8	3,0	111,6	0,5	2,7	0,8
SABIC nExCoat 5	5,2	31,6	2,8	88	1,71	3,15	ND*
1	0	31,0	3,1	94,9	0,3	1,7	1,9
2	0	31,3	3,1	95,9	0,3	1,8	ND*
A	4,9	34,8	2,8	96,7	1,4	3,1	ND*
3	0	30,6	3,1	95,6	0,4	1,8	1,9
4	0	30,3	3,1	94,6	0,5	2,2	1,6

*ND = No detectable

** Derivado de productos del grupo terminal de CTA y de disociación de peróxido incorporados en el polímero como grupo terminal

10

Los productos basados en autoclave, de MWD ancha, comparativos tenían valores de Mw(abs)/Mn(abs) medidos por encima de 20, y valores de fracciones (w) de peso alrededor de 0,09, mientras que los valores de G' medidos eran comparables al Ejemplo de la invención 4. El Ejemplo de la invención 4 tenía un valor de Mw(abs)/Mn(abs) medido de 11, y un valor de "w" alrededor de 0,02. La gran diferencia de diseño de producto entre los polímeros basados en autoclave y de la invención se demostró en la Figura 3, que muestra una más alta fracción de peso molecular para el producto basado en autoclave. De este modo, el producto de autoclave tenía demasiada fracción de peso molecular ultra alto, y esta fracción no incrementó significativamente G' comparado con los valores de G' para los polímeros de la invención, preparados usando un reactor tubular. Además, como se discutió anteriormente, la fracción de peso molecular ultra alto en los polímeros basados en autoclave contribuirá al deterioro de las propiedades ópticas en aplicaciones de película.

Los ejemplos de la invención 1 y 2 tenían valores de G' aceptables y excelentes niveles de extracto en hexano y cloroformo. Los niveles de extracto (hexano y cloroformo) se aproximaban a los valores de los polímeros de MWD

ancha basados en autoclave, y también los niveles de extracto en hexano deben cumplir el estricto límite de contacto con alimentos de la FDA de menos o igual a, 2,6% en peso de extracto en hexano para aplicaciones para cocinar con envase. ("Polyethylene for Use in Articles that Contact Food Except for Articles Used in Packing or Holding Food During Cooking" en "Olefin Polymers" Code of Federal Regulations, Title 21, Pt. 1520.77; (d)(3)(H) Option 2, 177.1520(c) Paragraph 2.2 (2001)) y también debe cumplir el 5,5% en peso de extracto en hexano para aplicaciones para cocinar sin envase ("Polyethylene for Use in Articles that Contact Food Except for Articles Used in Packing or Holding Food During Cooking" en "Olefin Polymers" Code of Federal Regulations, Title 21, Pt. 1520.77; (d)(3)(ii) Option 2, 177.1520(c) Paragraph 2.1 (2001)).

El Ejemplo comparativo A y el Ejemplo de la invención 3 mostraban buen rendimiento de G'; sin embargo, los niveles de extracto estaban enormemente influenciados por la elección del CTA. El Ejemplo comparativo A, hecho con propileno, mostraba un incrementado nivel de extracto en hexano y un significativamente incrementado nivel de extracto en cloroformo, comparado con el Ejemplo de la invención 3.

Los Ejemplos de la invención 3 y 4 mostraban que el nivel de extracto no era significativamente afectado por la disminución del índice de fusión de 5,4 a 3,5; sin embargo el menor índice de fusión es favorable para un mayor valor de G'.

El LDPE comparativo 160C mostraba rendimiento de G' satisfactorio, aunque el diseño de la resina estaba desequilibrado, como se muestra por el alto valor de Mw(abs) y los desfavorables altos niveles de extractos en hexano y cloroformo. El SABIC nExCoat 5 comparativo mostraba buen rendimiento de G', pero incrementado nivel de extractos en hexano (frente a los otros polímeros basados en autoclave) y muy altos niveles de extractos en cloroformo.

El análisis de la fracción de extractos se centraba en la composición del extracto, expresada por parámetros de MWD, y la presencia de grupos funcionales, como ramificaciones de cadena corta, insaturaciones, y grupos terminales derivados de CTA. El extracto consistía principalmente en moléculas de polímero de bajo peso molecular; sin embargo se tiene que tener en cuenta que, especialmente en el cuadrante inferior de la MWD del extracto, pueden estar presentes otras materias primas del procedimiento, como diluyentes de peróxido, disolvente y aceite de lubricación del compresor. Por lo tanto, la extractabilidad se juzga preferentemente considerando el "peso molecular promedio en peso" y el cuadrante con el más alto peso molecular. Los datos de análisis en extractos en cloroformo se resumen en las Tablas 6 a 8. La Figura 4 mostró los límites de los cuadrantes de los datos presentados en las Tablas 7 a 8 para el Ejemplo de la invención 3.

Las tendencias y datos para los extractos en hexano se dan en las Tablas 9 a 11. Se observaron tendencias similares para los extractos en hexano que las que se vieron para los extractos en cloroformo. El uso de propileno aumentó la cantidad de extracto (véase la Tabla 4), así como promovió la extracción de moléculas de polímero de mayor peso molecular (véanse las Tablas 9-11).

El nivel de grupos funcionales en los extractos en hexano se analizó por RMN, como se muestra en la Tabla 12. Se dieron los siguientes datos: número de metilo (C1) por 1.000 C (el metilo se origina de la copolimerización de propileno, cuando se usa propileno como CTA); número de ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1.000 C (las ramificaciones de cadena corta es la suma de ramificaciones de metilo, etilo, butilo y pentilo e incluirá propilo cuando se use penteno-1 como CTA); número de carbonos por SCB promedio (el metilo contiene 1 carbono, el etilo contiene 2 carbonos, etc.); número de carbonos presentes en las ramificaciones de cadena corta por 1.000 C (este número se calcula multiplicando el número de SCB por 1.000 C por el número de carbonos por SCB promedio); vinilo por 1.000 C (doble enlace al final de una cadena lineal); insaturación total por 1.000 C (suma de toda la insaturación de vinilo, trans-vinilo y vinilideno, estas insaturaciones influyen en el peso molecular o en el índice de fusión, y se deberían equilibrar con más o menos contribución del CTA añadido).

Se sabe que los polímeros con un mayor nivel de ramificación de cadena corta (menor densidad del polímero) y/o menor peso molecular tendrán mayores niveles de extracto, y extraerán moléculas de peso molecular más alto. Cuando se comparan los parámetros de SCB de la muestra de Sabic nExCoat 5 con los Ejemplos de la invención, se podría esperar en el extracto en hexano un mayor nivel de SCBs o un número más alto de C en el Σ SCB para la muestra Sabic nExCoat; sin embargo, a pesar de la extracción de moléculas de peso molecular más alto en la muestra de Sabic nExCoat, se descubrió que el nivel de SCB en este extracto era similar al nivel en los Ejemplos de la invención y el número de carbonos en el Σ SCB en el extracto para la muestra de Sabic era menor (véase la Tabla 12). La longitud media de las ramificaciones de cadena corta es más corta debido a la presencia de ramificaciones de metilo, además de las ramificaciones estándar de etilo, butilo y pentilo. Los únicos parámetros en el extracto de la muestra de Sabic que diferían eran el vinilo, la insaturación total y el nivel de carbonilo. Sorprendentemente, se ha descubierto que, a pesar de la baja frecuencia de vinilos y carbonilos en el extracto de las muestras, en general, los niveles de insaturación y/o carbonilo tienen un fuerte impacto sobre el peso molecular máximo que se extrajo. A partir de los datos analizados, se ha descubierto que para un nivel dado de SCB, el nivel de peso molecular máximo extraído se puede reducir reduciendo el nivel de insaturación y/o incrementando el nivel de carbonilo. Esta disminución del nivel de peso molecular máximo extraído afectará positivamente (reducirá) la cantidad de extracto (nivel extraíble) de un polímero. Las diferencias en el nivel de extracto en cloroformo y hexano para un polímero dado se pueden explicar por las diferentes afinidades de los disolventes cloroformo y hexano por la insaturación y/o

funcionalidad carbonilo.

5 En resumen, para conseguir resinas de ancha MWD con bajo nivel de extractos, y extractos con menor peso molecular, las condiciones de polimerización necesitan ser cuidadosamente seleccionadas y equilibradas. Los parámetros importantes del procedimiento incluyen temperaturas máximas de polimerización, presión del reactor, y el tipo, nivel y distribución del agente de transferencia de cadena.

REIVINDICACIONES

1. Un polímero basado en etileno que comprende las siguientes propiedades:
 - 5 A) una "fracción de peso (w) de peso molecular mayor de 10^6 g/mol, basada en el peso total de polímero, y como se determina por GPC(abs)" que cumple la siguiente relación: $w < A + B(I_2)$, en la que $A = 0,090$, y $B = 4,00 \times 10^{-3}$ (min/dg);
 - B) un valor de G' que cumple la siguiente relación: $G' \geq C + D \log(I_2)$, en la que $C = 162$ Pa, y $D = -90,0$ Pa/log (dg/min) en la que la medida de reología para determinar G' se realiza en un medio de nitrógeno, a 170°C , y una deformación de 10%, y G' se determina a $G'' = 500$ Pa;
 - 10 C) un índice de fusión (I_2) de 1 a 20 dg/min; y
 - D) extracto en cloroformo que tiene un M_w (conv) promedio en peso de menos de, o igual a, 4.000 g/mol
2. El polímero basado en etileno de la reivindicación 1, en el que el polímero adicionalmente tiene un M_w (abs) que cumple las siguientes relaciones:
 - i) $M_w(\text{abs}) < E + F \times \log(I_2)$, en la que $E = 3,50 \times 10^5$ g/mol, y $F = -1,20 \times 10^5$ (g/mol)/log(dg/min); y
 - 15 ii) $M_w(\text{abs}) > G + H \times \log(I_2)$, en la que $G = 2,00 \times 10^5$ g/mol, y $H = -1,20 \times 10^5$ (g/mol)/log(dg/min).
3. El polímero basado en etileno de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero tiene un " $M_w(\text{conv})_{\text{cloroformo-Q4}}$ de la fracción de peso molecular 25% más alta (cuarto cuadrante (M1)) en la MDW del extracto de cloroformo" que es menos de, o igual a, 8.400 g/mol.
4. El polímero basado en etileno de cualquiera de reivindicaciones anteriores, en el que el polímero tiene un extracto en hexano que tiene un $MW(\text{conv})$ promedio en peso de menos de, o igual a, 2.300 g/mol.
5. El polímero basado en etileno de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero tiene un " $M_w(\text{conv})_{\text{hexano-Q4}}$ de la fracción de peso molecular 25% más alta (cuarto cuadrante (M1)) en la MDW del extracto en hexano" que es menos de, o igual a, 4.200 g/mol.
6. El polímero basado en etileno de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el extracto en hexano comprende polímero que comprende grupos terminales que contienen oxígeno, derivados de un sistema de CTA no olefínico, en una cantidad mayor de "0,5 grupos terminales" por 1.000 átomos de carbono.
7. El polímero basado en etileno de la reivindicación 6, en el que el sistema de CTA se selecciona de los siguientes: una cetona, un aldehído, un éster, un alcohol, o sus combinaciones.
8. El polímero basado en etileno de la reivindicación 7, en el que el sistema de CTA se selecciona de los siguientes: propionaldehído, metiletilcetona, acetona, acetaldehído, propanol, un acetato de alquilo, isopropanol, o sus combinaciones.
9. El polímero basado en etileno de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el extracto en cloroformo comprende polímero que comprende grupos terminales que contienen oxígeno, derivados de un sistema de CTA no olefínico, en una cantidad mayor de "0,5 grupos terminales" por 1.000 átomos de carbono.
10. El polímero basado en etileno de la reivindicación 9, en el que el sistema de CTA se selecciona de los siguientes: una cetona, un aldehído, un éster, alcohol, o sus combinaciones.
11. El polímero basado en etileno de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el extracto en cloroformo comprende polímero que comprende grupos terminales vinilo, en una cantidad menor de "1,0 vinilos" por 1.000 átomos de carbono.
12. El polímero basado en etileno de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el extracto en hexano comprende polímero que comprende grupos terminales vinilo, en una cantidad menor de "1,0 vinilos" por 1.000 átomos de carbono.
13. El polímero basado en etileno de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero tiene una densidad mayor de, o igual a, 0,919 g/cc.
14. Una composición que comprende el polímero basado en etileno de cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
15. Un artículo que comprende por lo menos un componente formado de la composición de la reivindicación 14.

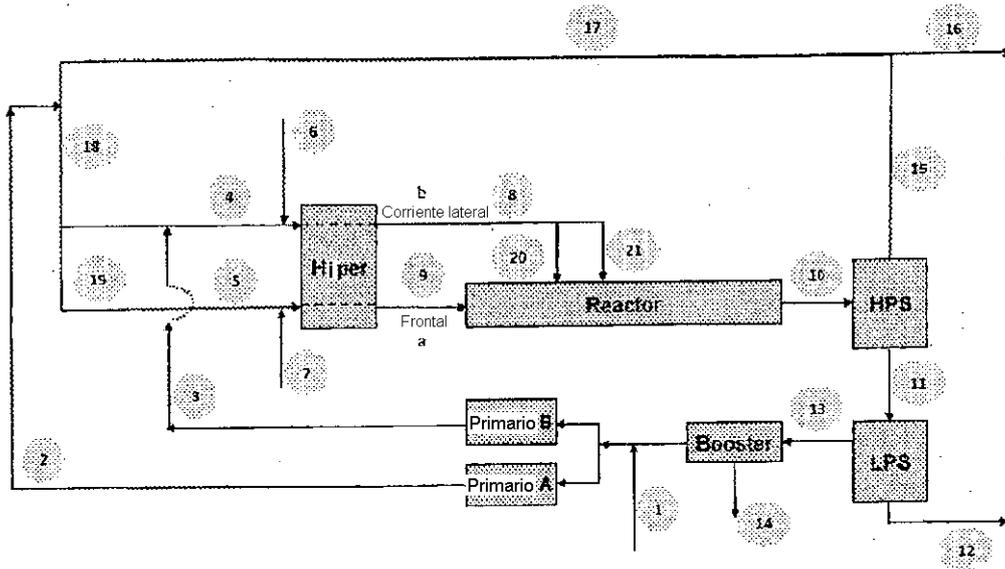


FIGURA 1

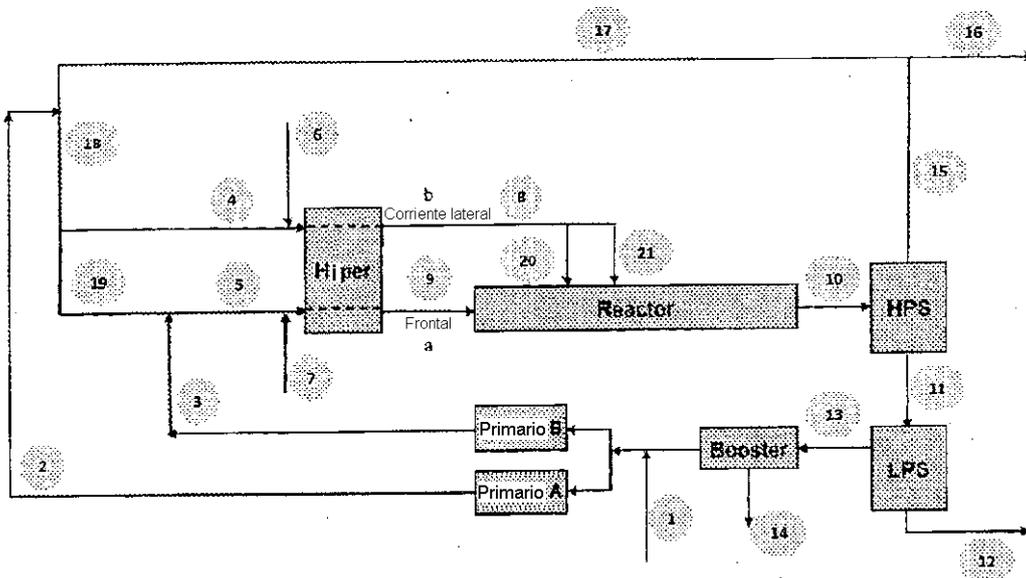


FIGURA 2

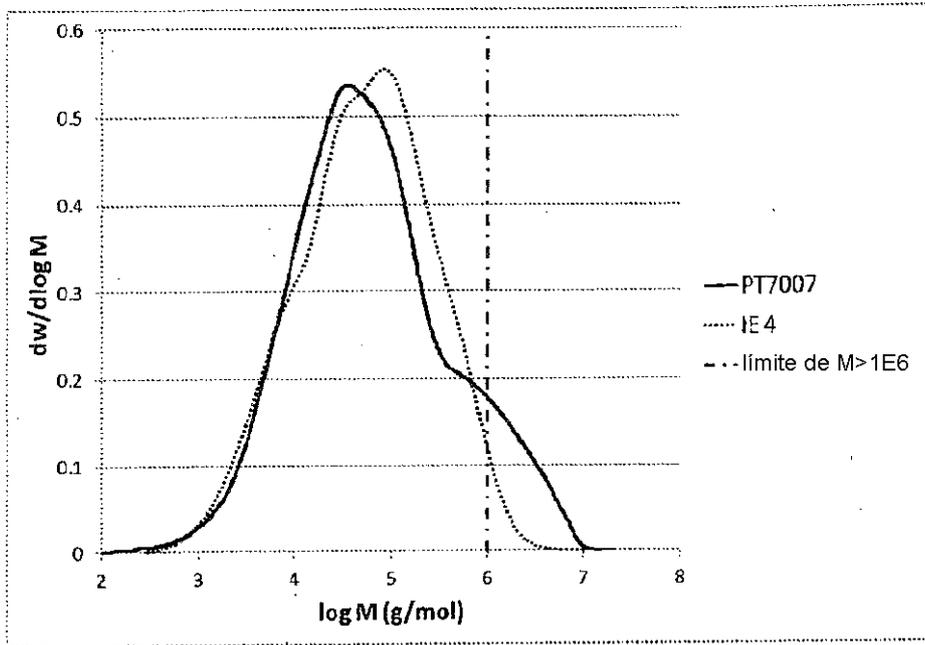


FIGURA 3

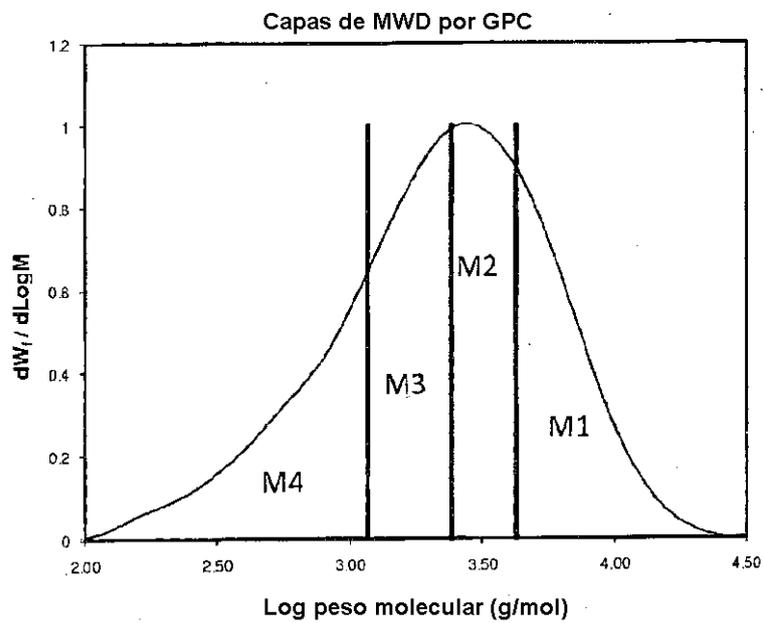


FIGURA 4