(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 691 716**

(51) Int. CI.:

***C08F 283/06*** (2006.01)
***C08J 5/18*** (2006.01)
***C08L 51/08*** (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.09.2010 PCT/US2010/048821**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **17.03.2011 WO11032174**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.09.2010 E 10754395 (1)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.08.2018 EP 2478024**

(54) Título: **Polímeros que comprenden unidades derivadas de etileno y poli(alcóxido)**

(30) Prioridad:

**14.09.2009 US 242133 P**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
**28.11.2018**

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

**DEMIRORS, MEHMET;**
**KARJALA, TERESA, P.;**
**OSBY, JOHN, O. y**
**BERBEE, OTTO, J.**

(74) Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

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 que comprenden unidades derivadas de etileno y poli(alcóxido)

**Antecedentes**

El polietileno de baja densidad (abreviadamente en lo sucesivo LDPE por la expresión inglesa *Low Density PolyEthylene*) convencional presenta buena procesabilidad. Los poli(alcóxidos) presentan buenas propiedades de adyuvante de procesamiento. Se desea la combinación de estas propiedades, pero las combinaciones de estos polímeros son difíciles de usar debido a su tendencia a la separación de fases. Se conoce el injerto de un polímero en el otro usando peróxido/extrusión reactiva, pero el proceso deja una porción sustancial de LDPE no injertado que, a su vez, tiende a la separación de fases del polímero injertado y cualquier poli(alcóxido) no injertado. Por consiguiente, existe la necesidad de un polímero de poli(alcóxido) y LDPE, y un proceso de su fabricación.

**Compendio de la invención**

En una realización, la invención es un polímero que comprende unidades derivadas de etileno y poli(alcóxido) en donde una porción del etileno se une a uno o más átomos de carbono del esqueleto del poli(alcóxido), teniendo el polímero al menos 0,15 unidades de grupos amilo $C_5$ por 1000 átomos de carbono, basado en el número de átomos de carbono en la porción de etileno unida a uno o más átomos de carbono del esqueleto del poli(alcóxido), excluyendo los átomos de carbono que forman parte del poli(alcóxido), y ramas de propilo no detectables, como se ha determinado por resonancia magnética nuclear (RMN) de $^{13}C$.

En una realización, la invención es un proceso de formación de un polímero que comprende unidades derivadas de etileno y poli(alcóxido), comprendiendo el proceso:

A. Hacer reaccionar al menos un poli(alcóxido) con etileno en presencia de un iniciador de radicales libres en un primer reactor o una primera parte de un reactor de múltiples partes; y

B. Hacer reaccionar el poli(alcóxido) con etileno adicional en presencia del iniciador de radicales libres para formar una rama polimérica basada en etileno unida al poli(alcóxido) en al menos otro reactor o una parte posterior del reactor de múltiples partes.

**Breve descripción de los dibujos**

La Figura 1 es un espectro de RMN $^{13}C$ de LDPE que muestra localizaciones de picos característicos de diferentes tipos de ramas.

La Figura 2 es un espectro de RMN $^{13}C$ de LDPE que muestra un ejemplo de la cuantificación de ramas C5/1000 carbonos.

La Figura 3 es un espectro de RMN $^{13}C$ de LDPE que contiene ramas C1.

La Figura 4 es un espectro de RMN $^{13}C$ de LDPE que contiene ramas C3.

La Figura 5 es un espectro de RMN $^{13}C$ del polímero inventivo representativo que muestra picos característicos de poli(alcóxido).

La Figura 6 es un gráfico que informa de la distribución de pesos moleculares de los ejemplos y ejemplos comparativos selectivos.

La Figura 7 es un gráfico que informa de la relación de la temperatura de fusión máxima (Tm) y la densidad de LDPE comercialmente disponible y dos polímeros inventivos.

La Figura 8 es un gráfico que informa de la relación del calor de fusión y la densidad de los dos ejemplos, LDPE comercialmente disponible y polímeros comparativos.

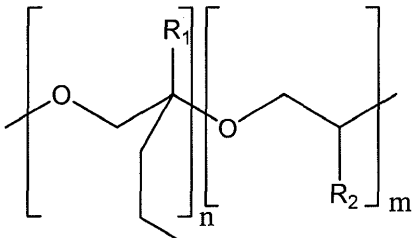
La Figura 9 es una superposición de la espectroscopía dinámico-mecánica (abreviadamente en lo sucesivo DMS por la expresión inglesa *Dynamic Mechanical Spectroscopy*) de los dos ejemplos y ejemplos comparativos.

**Descripción detallada**

La siguiente discusión se presenta para permitir que un experto en la técnica prepare y use las composiciones y métodos descritos.

*Polímero inventivo*

El término "rama polimérica basada en etileno" se refiere a una unidad polimérica que comprende etileno polimerizado y que se une a un polialquileno. En una realización, el polímero inventivo (algunas veces denominado un "polímero etilénico") comprende la fórmula estructural de fórmula 1.




(1)

En la fórmula 1, la rama polimérica basada en etileno puede ser un homopolímero, por ejemplo, LDPE, o un interpolímero, tal como una rama de copolímero de etileno-propileno. El polímero comprende una unidad de poli(alcóxido) con una rama polimérica basada en etileno covalentemente unida en un átomo de carbono del esqueleto. La expresión "unidad derivada de un poli(alcóxido)" puede referirse a una unidad oligomérica o polimérica del poli(alcóxido). La rama polimérica basada en etileno o bien se forma directamente en el poli(alcóxido), es decir, un monómero u oligómero de etileno se une en el poli(alcóxido) y posteriormente se polimeriza o polimeriza adicionalmente con otros monómeros de etileno (o copolimeriza con uno o más comonómeros de olefina) para formar la rama polimérica basada en etileno, o bien se forma independientemente un polímero basado en etileno y posteriormente se injerta en el poli(alcóxido). El poli(alcóxido) puede contener una o más ramas poliméricas basadas en etileno, el número de ramas en cualquier poli(alcóxido) es una función, al menos en parte, del tamaño del poli(alcóxido) y las condiciones en las que el etileno se polimeriza o el polietileno se injerta en el poli(alcóxido). Las ramas poliméricas basadas en etileno pueden variar en tamaño y estructura, pero normalmente y preferiblemente comprenden una o más ramas de cadena larga (RCL, que son características de LDPE de alta presión). Si el polímero basado en etileno del que derivan las ramas poliméricas basadas en etileno se prepara por un proceso de alta presión y/o contiene ramificación de cadena larga, entonces algunas veces este polímero, o las ramas derivadas de este polímero, se conoce como un polímero basado en etileno altamente ramificado.

Actualmente, cuando se usa un poli(alcóxido) con un polímero basado en etileno altamente ramificado de baja cristalinidad, no existen medios mecánicos para crear una combinación que combine exactamente todas las ventajas del rendimiento físico del poli(alcóxido) con las características favorables de procesamiento del polímero basado en etileno altamente ramificado. Se desvelan composiciones y métodos que tratan esta deficiencia. Un beneficio de las composiciones y métodos descritos es la capacidad para producir resinas con una mayor densidad de polímero usando procesos convencionales que tienen la procesabilidad del polímero basado en etileno altamente ramificado conjuntamente con las propiedades físicas parecidas a las propiedades físicas asociadas al poli(alcóxido).

El enlace covalente de los dos constituyentes - un poli(alcóxido) y un polímero basado en etileno altamente ramificado - da como resultado un polímero con propiedades físicas parecidas a o mejores que las del componente de poli(alcóxido), mientras se mantienen las características de procesabilidad parecidas a las del componente de polímero basado en etileno altamente ramificado.

La combinación de propiedades físicas y de procesamiento para los polímeros descritos de la presente invención no se observa en simples combinaciones de polialquileno con polímeros basados en etileno altamente ramificados. Es ventajosa la estructura química única de los polímeros descritos de la presente invención ya que se unen covalentemente el poli(alcóxido) y el sustituyente de polímero basado en etileno altamente ramificado.

El polímero de la presente invención puede comprender poli(alcóxido) no reaccionado. El polímero de la presente invención también puede comprender polímero basado en etileno libre o no unido que se formó o se introdujo en el proceso de preparación del polímero inventivo pero no se unió con el poli(alcóxido). El poli(alcóxido) que no se une a un polímero basado en etileno y el polímero basado en etileno que no se une a un poli(alcóxido) se presentan normalmente a bajos niveles, o se puede retirar a bajos niveles, aunque se conocen diversos métodos de purificación o recuperación conocidos por aquellos expertos en la técnica.

El polímero comprende unidades derivadas de etileno y poli(alcóxido), teniendo polímero al menos 0,15, normalmente al menos 0,5 y más normalmente al menos 0,8 unidades, de grupos amilo por 1000 átomos de carbono como se ha determinado por resonancia magnética nuclear (RMN) de $^{13}C$. Normalmente, el polímero tiene uno o más de: (1) una, normalmente al menos 1,2 y más normalmente al menos 1,4, unidades de ramas C6+ por 1000 átomos de carbono como se ha determinado por RMN $^{13}C$, (2) ramas de metilo no apreciables por 1000 átomos de carbono como se ha determinado por RMN $^{13}C$; (3) ramas de propilo no apreciables por 1000 átomos de carbono como se ha determinado por RMN $^{13}C$, y (4) no más de 5, normalmente no más de 3 y más normalmente no más de 2, unidades de grupos amilo por 1000 átomos de carbono como se ha determinado por RMN $^{13}C$. En una realización, el polímero, o las ramas poliméricas basadas en etileno del polímero, tienen dos, tres o las cuatro de estas propiedades.

En una realización, el polímero tiene una densidad superior a 0,90 o 0,91 o 0,92, e inferior a 0,95 o 0,945 o 0,94, gramos por centímetro cúbico ($g/cm^3$) como se mide por ASTM D 792. En una realización, el polímero tiene una densidad de 0,90 a 0,95, o 0,91 a 0,945 o 0,92 a 0,94, $g/cm^3$.

En una realización, el polímero tiene un índice de fusión desde 0,01 hasta 100, normalmente desde 0,05 hasta 50, y más normalmente desde 0,1 hasta 20 gramos por 10 minutos (g/10 min) como se mide por ASTM 1238-04 (2,16 kg/190 ºC).

En una realización, menos de 60, 50, 40, 30, 20 o 10 por ciento en peso del poli(alcóxido) usado en el proceso para preparar el polímero inventivo es extraíble del polímero por extracción con disolvente.

La invención es una composición que comprende un polímero que comprende unidades derivadas de etileno y poli(alcóxido), teniendo el polímero al menos 0,15 unidades de grupos amilo por 1000 átomos de carbono como se ha determinado por RMN $^{13}C$. En una realización, la invención es un artículo que comprende dicha composición, y en una realización la invención es un artículo que comprende un componente que comprende dicha composición. En una realización, el artículo es una película.

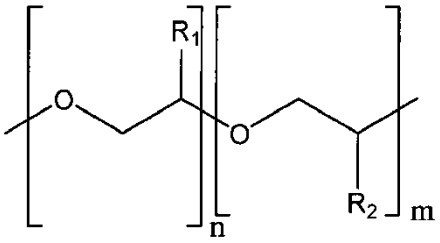
En una realización, el polímero comprende la mayoría del porcentaje en peso de etileno polimerizado basado en el peso del polímero.

Con el fin de lograr una mejora de las propiedades físicas, además de una simple combinación física de al menos un poli(alcóxido) con un polímero basado en etileno altamente ramificado, se encontró que el enlace covalente formado por la polimerización del polímero basado en etileno altamente ramificado en presencia del poli(alcóxido) da como resultado un material de polímero etilénico con propiedades físicas parecidas a o mejores que el al menos un componente de polímero basado en poli(alcóxido), mientras se mantienen las características de procesabilidad parecidas a las del componente de polímero basado en etileno altamente ramificado. Se cree que la estructura de polímero etilénico descrita comprende sustituyentes de polímero basado en etileno altamente ramificado injertados en, o "ramas de polímero de cadena larga basadas en etileno generadas por polimerización por radicales libres" que se originan a partir de un sitio radicalizado en el al menos un polímero basado en poli(alcóxido). La composición descrita es un polímero etilénico que consiste en al menos un polímero basado en poli(alcóxido) con ramas de cadena larga de polímero basado en etileno altamente ramificado.

El índice de fusión del polímero etilénico descrito puede ser desde 0,01 hasta 1000 g/10 minutos, como se mide por ASTM 1238-04 (2,16 kg y 190 ºC).

*Poli(alcóxidos)*

Los polímeros adecuados basados en poli(alcóxido) comprenden unidades de repetición como se ilustran en la fórmula 2




(2)

en la que cada R1 y R2 son independientemente hidrógeno o alquilo con la condición de que R1 y R2 no puedan ser simultáneamente hidrógeno, y cada m y n es independientemente un número entero normalmente superior o igual a 10, más normalmente superior o igual a 50, e incluso más normalmente igual o superior a 100. El valor máximo de cada valor de m y n es una función del coste y las consideraciones de polimerización prácticas. En una realización, cada R1 y R2 es independientemente hidrógeno o un alquilo C1-C6, preferiblemente un alquilo C1-C3 e incluso más preferiblemente metilo. Los grupos terminales normalmente son independientemente hidroxilo.

Los poli(alcóxidos) que se pueden emplear en la presente invención incluyen poli(óxidos de etileno), poli(óxidos de propileno) y compuestos mixtos de poli(óxido de etileno)/poli(óxido de propileno). Los poli(alcóxidos) preferiblemente son de la fórmula: $P^rO\text{-}(CH_2CH_2O\text{-})_x\text{-}(CH_2CHRO\text{-})_y(CH_2CH_2O\text{-})_zQ$, en donde x, y y z son independientemente cero o números enteros positivos, a condición de que al menos uno de x, y y z no sea cero; R es H o un grupo alquilo, tal como un alquilo $C_{1\text{-}4}$, particularmente un metilo, $P^r$ es un grupo de terminación o un grupo de etiquetado, y Q es un grupo que permite el acoplamiento. Cuando x, y o z no son cero, normalmente son hasta 1000. En algunas realizaciones, x es de 3 a 1000, por ejemplo, desde 100 hasta 500, y tanto y como z son cero. En otras realizaciones, x e y son independientemente desde 3 hasta 1000, por ejemplo, desde 100 hasta 500, y z es cero. En aún otras realizaciones, x y z son independientemente desde 3 hasta 500, por ejemplo, desde 100 hasta 300, e y es desde 3 hasta 1000, por ejemplo, desde 100 hasta 500. Preferiblemente, el poli(óxido de alquileno) está terminado, por ejemplo, por un grupo alquilo $C_{1\text{-}4}$, especialmente un metilo.

Los compuestos de poli(alcóxido) empleados se identifican comúnmente por su peso molecular promedio aproximado y nombre químico abreviado (por ejemplo, PEG = poli(etilenglicol); PPG = polipropilenglicol). El poli(alcóxido) puede ser lineal o ramificado, y comúnmente tiene un peso molecular promedio de desde 0,2 kD hasta

60 kD, por ejemplo, desde 2 kD hasta 40 kD. Cuando el poli(alcóxido) está ramificado, el grupo, Q, que permite el acoplamiento, puede llevar dos o más cadenas de poli(óxido de alquileno). Por ejemplo, Q puede representar un resto de lisina o equivalente que lleva dos cadenas de poli(óxido de alquileno), y un éster activado, especialmente un grupo NHS. Preferiblemente, el poli(alcóxido) es PEG.

*Polímeros basados en etileno altamente ramificados*

Los polímeros basados en etileno altamente ramificados, tales como polietileno de baja densidad (LDPE), se pueden preparar usando un proceso de alta presión usando química de radicales libres para polimerizar el monómero de etileno. La densidad típica del polímero es desde 0,91 hasta 0,94 g/cm$^3$. El polietileno de baja densidad puede tener un índice de fusión ($I_2$) desde 0,01 hasta 150 g/10 minutos. Los polímeros basados en etileno altamente ramificados tales como LDPE también se pueden denominar "polímero de etileno de alta presión", que significa que el polímero se homopolimeriza o copolimeriza parcial o completamente en un autoclave o reactores tubulares a presiones por encima de 91 MPa manométricos (13.000 psig) con el uso de iniciadores de radicales libres, tales como peróxidos (véase, por ejemplo, la patente de EE.UU. Nº 4.599.392 (McKinney et al.)). El proceso crea un polímero con ramas significativas, que incluyen ramas de cadena larga, fuera del material de monómero/comonómero.

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

Los comonómeros que se pueden usar en la formación del polímero basado en etileno altamente ramificado incluyen comonómeros de α-olefina, que normalmente no tienen más de 20 átomos de carbono. Por ejemplo, los comonómeros de α-olefina, por ejemplo, pueden tener 3 a 10 átomos de carbono; o alternativamente, los comonómeros de α-olefina, por ejemplo, pueden tener 3 a 8 átomos de carbono. Los comonómeros de α-olefina a modo de ejemplo incluyen propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno y 4-metil-1-penteno. Alternativamente, los comonómeros a modo de ejemplo incluyen ácidos carboxílicos $C_3$-$C_8$ α,β-insaturados, en particular derivados de ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido crotónico de los ácidos carboxílicos $C_3$-$C_8$ α,β-insaturados, por ejemplo ésteres de ácidos carboxílicos $C_3$-$C_{15}$ insaturados, en particular ésteres de alcanoles $C_1$-$C_6$, o anhídridos, en particular metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de terc-butilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de terc-butilo, anhídrido metacrílico, anhídrido maleico y anhídrido itacónico. En otra alternativa, los comonómeros a modo de ejemplo incluyen carboxilatos de vinilo, por ejemplo, acetato de vinilo. En otra alternativa, los comonómeros a modo de ejemplo incluyen, pero no se limitan a, acrilato de n-butilo, ácido acrílico y ácido metacrílico.

*Proceso*

El poli(alcóxido) se puede producir antes o por separado del proceso de reacción con el polímero basado en etileno altamente ramificado. En otros procesos descritos, el poli(alcóxido) se puede formar *in situ* y en presencia de polímero basado en etileno altamente ramificado dentro de un reactor bien agitado tal como un reactor tubular o un reactor autoclave. El polímero basado en etileno altamente ramificado se forma en presencia de etileno.

El polímero etilénico se forma en presencia de etileno. Se conocen bien dos procesos – injerto por radicales libres de moléculas de polímero basado en etileno altamente ramificado en una molécula de poli(alcóxido) radicalizada y polimerización de etileno por radicales libres para formar una rama de cadena larga a partir de un sitio de poli(alcóxido) radicalizado - para formar los polímeros etilénicos de la realización. Pueden existir otros procesos de la realización para la formación del poli(alcóxido), el polímero basado en etileno altamente ramificado sustituyente, y su combinación en el polímero etilénico descrito.

En una realización, el poli(alcóxido) comprende además un hidrógeno extraíble. El poli(alcóxido) entra en un área, tal como un reactor, en la que se soporta la polimerización por radicales libres del monómero de etileno en un polímero basado en etileno altamente ramificado.

En algún momento durante esta etapa, una molécula portadora de radicales libres, tal como un iniciador de peróxido, rompe el producto o una cadena en crecimiento del polímero basado en etileno altamente ramificado, interacciona con el poli(alcóxido) extrayendo el hidrógeno extraíble y transfiere el radical libre al poli(alcóxido). Los métodos para extraer el hidrógeno extraíble del poli(alcóxido) incluyen reacción con radicales libres que se generan por moléculas que se escinden homolíticamente (por ejemplo, compuestos que contienen peróxido o compuestos que contienen azo) o por radiación externa.

En una realización, el poli(alcóxido) comprende además un sitio radicalizado después de la extracción del hidrógeno. En este momento en el proceso, y en presencia de etileno, cualquiera de una cadena en crecimiento de polímero basado en etileno altamente ramificado o monómero de etileno interacciona con el sitio radicalizado para unirse a (mediante terminación) o formar una rama de cadena larga (mediante polimerización). Estas reacciones pueden ocurrir varias veces con el mismo poli(alcóxido). El proceso inventivo puede comprender una o más realizaciones como se describe en la presente invención.

En una realización, el polímero basado en etileno altamente ramificado y el poli(alcóxido) se preparan externamente al proceso de reacción usado para formar el polímero etilénico de la realización, se combinan en un reactor común en presencia de etileno en condiciones de polimerización por radicales libres, y los dos polímeros se someten a condiciones de proceso y reactantes para efectuar la formación del polímero etilénico de la realización.

En otro proceso de la realización, el polímero basado en etileno altamente ramificado y el poli(alcóxido) se preparan ambos en diferentes partes delanteras del mismo proceso y luego se combinan juntos en una parte aguas abajo común del proceso en presencia de etileno en condiciones de polimerización por radicales libres. El poli(alcóxido) y el polímero basado en etileno altamente ramificado sustituyente se preparan en áreas de reacción o zonas delanteras separadas, tales como autoclaves separados o una parte aguas arriba de un reactor tubular. Los productos de estas áreas de reacción o zonas delanteras se transportan entonces a y se combinan en un área o zona de reacción aguas abajo en presencia de etileno en condiciones de polimerización por radicales libres para facilitar la formación de un polímero etilénico de la realización. En algunos procesos, los compuestos generadores de radicales libres se añaden al área o zona de reacción aguas abajo para facilitar la reacción. En algunos otros procesos, se añade un catalizador para facilitar y reacciona en el área o zona de reacción aguas abajo. En algunos otros procesos, se añade etileno nuevo adicional al proceso aguas abajo de las áreas o zonas de reacción delanteras para facilitar tanto la formación como el injerto de polímeros basados en etileno altamente ramificados en el poli(alcóxido) y la reacción de monómero de etileno directamente con el poli(alcóxido) para formar el polímero etilénico descrito. En algunos otros procesos, al menos una de las corrientes de producto de las áreas o zonas delanteras de reacción se trata antes de llegar al área o zona de reacción aguas abajo para neutralizar cualquier residuo o subproductos que pudiera inhibir las reacciones aguas abajo.

En un proceso *in situ*, el poli(alcóxido) se crea en una primera área o zona de reacción o delantera, tal como un primer autoclave o una parte aguas arriba de un reactor tubular. La corriente de producto resultante se transporta entonces a un área o zona de reacción aguas abajo donde está presente el etileno en condiciones de polimerización por radicales libres. Estas condiciones soportan que ocurra tanto la formación de como el injerto de polímero basado en etileno altamente ramificado en el poli(alcóxido), así como la reacción de monómero de etileno directamente con al menos un sitio radicalizado en el poli(alcóxido), formando así un polímero etilénico de la realización. En algunos procesos de la realización, los compuestos generadores de radicales libres se añaden al área o zona de reacción aguas abajo para facilitar la reacción de injerto. En algunos otros procesos de la realización, se añade un catalizador para facilitar el injerto y las reacciones en el área o zona de reacción aguas abajo. En algunos otros procesos de la realización, se añade etileno nuevo adicional al proceso aguas abajo de las áreas o zonas de reacción delanteras para facilitar tanto la formación como el injerto del polímero basado en etileno altamente ramificado en y la reacción de monómero de etileno con el poli(alcóxido) para formar el polímero etilénico descrito. En algunos procesos de la realización, la corriente de producto del área o zona de reacción delantera se trata antes de llegar al área o zona de reacción aguas abajo para neutralizar cualquier residuo o subproducto de la reacción previa que pueda inhibir la formación del polímero basado en etileno altamente ramificado, el injerto del polímero basado en etileno altamente ramificado en el poli(alcóxido), o la reacción del monómero de etileno con el poli(alcóxido) para formar el polímero etilénico descrito.

Se puede usar cualquier método adecuado para alimentar el poli(alcóxido) en un reactor donde se pueda hacer reaccionar con un polímero basado en etileno altamente ramificado.

Para producir el polímero basado en etileno altamente ramificado, normalmente se usa un proceso de polimerización a alta presión iniciada por radicales libres. Se conocen dos tipos diferentes de procesos de polimerización a alta presión iniciada por radicales libres. En el primer tipo, se usa un recipiente de autoclave con agitación que tiene una o más zonas de reacción. El reactor autoclave normalmente tiene varios puntos de inyección para las alimentaciones de iniciador o de monómero, o ambos. En el segundo tipo, se usa un tubo encamisado como reactor, que tiene una o más zonas de reacción. Las longitudes de reactor adecuadas, pero no limitativas, pueden ser desde 100 hasta 3000 metros, preferiblemente desde 1000 hasta 2000 desde. El comienzo de una zona de reacción para cualquier tipo de reactor se define por la inyección lateral de cualquier iniciador de la reacción, etileno, telómero, comonómero(s), así como cualquier combinación de los mismos. Se puede llevar a cabo un proceso a alta presión en reactores autoclave o tubulares que tienen al menos 2 zonas de reacción o en una combinación de reactores autoclave y tubulares, comprendiendo cada uno una o más zonas de reacción.

En los procesos de la realización, el iniciador se inyecta antes de la zona de reacción donde se va a inducir la polimerización por radicales libres. En otros procesos de la realización, el poli(alcóxido) se puede alimentar en el sistema de reacción en la parte delantera del sistema de reactor y no se forma dentro del propio sistema.

Los procesos de la realización pueden incluir un bucle de recirculación del proceso para mejorar la eficiencia de conversión. En dichos procesos de la realización, el área o zona de reacción aguas abajo se puede mantener a una temperatura que es inferior a la que el polímero basado en etileno altamente ramificado se separaría en fases del poli(alcóxido). El reactor en el que tiene lugar la copolimerización es preferiblemente un reactor con una alta concentración de polímeros ("sólidos"), tal como un reactor de bucle, para maximizar la concentración de polímero basado en etileno altamente ramificado polimerizable en el reactor. En algunos procesos de la realización, el bucle de recirculación se puede tratar para neutralizar residuos o subproductos del ciclo de reacción previo que pueden inhibir la polimerización de cualquiera del poli(alcóxido) o el polímero basado en etileno altamente ramificado o

inhibir la reacción que forma el polímero etilénico descrito. En algunos procesos de la realización, se añade monómero nuevo a esta corriente.

El etileno usado para la producción polímero basado en etileno altamente ramificado puede ser etileno purificado, que se obtiene retirando componentes polares de una corriente de recirculación de bucle o usando una configuración del sistema de reacción de forma que solo se use etileno nuevo para la preparación de los poli(alcóxidos). Normalmente, el etileno no se purifica para preparar el polímero basado en etileno altamente ramificado. En tales casos, se puede usar etileno del bucle de recirculación.

Los procesos de la realización se pueden usar para cualquiera de la homopolimerización de etileno en presencia de un poli(alcóxido) o la copolimerización de etileno con uno o varios de otros comonómeros en presencia de un poli(alcóxido), a condición de que estos monómeros sean copolimerizables con etileno en condiciones de radicales libres en condiciones de alta presión para formar polímeros basados en etileno altamente ramificados.

Normalmente se usan los agentes de transferencia de cadenas (ATC) o telógenos para controlar el índice de fusión en un proceso de polimerización por radicales libres. La transferencia de cadenas implica la terminación de las cadenas de polímero en crecimiento, limitando así el peso molecular definitivo del material de polímero. Los agentes de transferencia de cadenas normalmente son donantes de átomos de hidrógeno que reaccionarán con una cadena de polímero en crecimiento y detendrán la reacción de polimerización de la cadena. Para la polimerización a alta presión de radicales libres, estos agentes pueden ser de muchos tipos diferentes, tales como hidrocarburos saturados, hidrocarburos insaturados, aldehídos, cetonas o alcoholes. Los ATC típicos que se pueden usar incluyen, pero no se limitan a, propileno, isobutano, n-butano, 1-buteno, metiletilcetona, propionaldehído, ISOPAR (ExxonMobil Chemical Co.) e isopropanol. La cantidad de ATC a usar en el proceso es 0,03 a 10 por ciento en peso de la mezcla de reacción total.

El índice de fusión (IF o $I_2$) de un polímero, que se relaciona inversamente con el peso molecular, se controla por la manipulación de la concentración del agente de transferencia de cadenas. Para la polimerización por radicales libres, después de la donación de un átomo de hidrógeno, el ATC forma un radical que puede reaccionar con los monómeros, o con oligómeros o polímeros ya formados, para empezar una nueva cadena de polímero. Esto significa que cualquier grupo funcional presente en los agentes de transferencia de cadenas se introducirá en las cadenas de polímero. También se puede incorporar un gran número de ATC, por ejemplo, propileno y 1-buteno que tienen un enlace olefínicamente insaturado, en la propia cadena de polímero, mediante una reacción de copolimerización. Los polímeros producidos en presencia de agentes de transferencia de cadenas se modifican en varias propiedades físicas tales como procesabilidad, propiedades ópticas tales como turbidez y claridad, densidad, rigidez, límite de fluencia, estirado de la película y resistencia al desgarro.

Se ha mostrado que el hidrógeno es un agente de transferencia de cadenas para la polimerización a alta presión por radicales libres. El control del peso molecular hecho en las zonas de reacción para los procesos descritos se puede llevar a cabo alimentando el hidrógeno a las zonas de reacción donde se inyecta el catalizador o iniciador. El control del índice de fusión del producto final se llevaría a cabo alimentando agentes de transferencia de cadenas a las zonas de reacción donde tiene lugar la polimerización por radicales libres. La alimentación de los agentes de transferencia de cadenas por radicales libres se podría llevar a cabo por inyección directa en las zonas de reacción o alimentándolos a la parte delantera del reactor. Si se alimenta hidrógeno a la parte delantera del reactor, no cabría esperar que actuara de agente de transferencia de cadenas hasta que entrara en las zonas de reacción donde se inyecta el iniciador, momento en el que cabría esperar que los agentes de transferencia de cadenas insaturados interaccionaran con las cadenas de polímero en crecimiento. En algunos procesos de la realización, puede ser necesario retirar el exceso de ATC de la corriente de recirculación o limitar la inyección para prevenir el exceso de formación de ATC en el extremo delantero del proceso.

El tipo de iniciador de radicales libres usado en los procesos descritos no es crítico. Los iniciadores de radicales libres que generalmente se usan para producir los polímeros basados en etileno son oxígeno, que es utilizable en reactores tubulares en cantidades convencionales de entre 0,0001 y 0,005 % en peso con respecto al peso de monómero polimerizable, y peróxidos. Los iniciadores preferidos son peroxipivalato de t-butilo, peróxido de di-t-butilo, peroxiacetato de t-butilo y peroxi-2-hexanoato de t-butilo o sus mezclas. Estos iniciadores orgánicos de peroxi se usan en cantidades convencionales de entre 0,005 y 0,2 % en peso con respecto al peso de los monómeros polimerizables.

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

Los peróxidos cíclicos a modo de ejemplo incluyen 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxonano. Dichos peróxidos cíclicos, por ejemplo, están comercialmente disponibles con la marca registrada TRIGONOX 301 (Akzo Nobel; Arnhem, Países Bajos). Los peróxidos de diacilo a modo de ejemplo incluyen peróxido de di(3,5,5-trimetilhexanoílo). Dichos peróxidos de diacilo, por ejemplo, están comercialmente disponibles con la marca registrada TRIGONOX 36 (Akzo Nobel). Los peróxidos de dialquilo a modo de ejemplo incluyen 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano; 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)-3-hexino; peróxido de di-terc-amilo; peróxido de di-terc-butilo; y peróxido de terc-

butilcumilo. Dichos peróxidos de dialquilo, por ejemplo, están comercialmente disponibles con las marcas registradas TRIGONOX 101, TRIGONOX 145, TRIGONOX 201, TRIGONOX B y TRIGONOX T (Akzo Nobel). Los hidroperóxidos a modo de ejemplo incluyen hidroperóxido de terc-amilo; e hidroperóxido de 1,1,3,3-tetrametilbutilo. Dichos hidroperóxidos, por ejemplo, están comercialmente disponibles con las marcas registradas TRIGONOX TAHP y TRIGONOX TMBH (Akzo Nobel). Los peroxicarbonatos a modo de ejemplo incluyen carbonato de terc-butilperoxi-2-etilhexilo; carbonato de terc-amilperoxi-2-etilhexilo; y carbonato de terc-butilperoxi-isopropilo. Dichos peroxicarbonatos, por ejemplo, están comercialmente disponibles con las marcas registradas TRIGONOX 117, TRIGONOX 131 y TRIGONOX BPIC (Akzo Nobel). Los peroxidicarbonatos a modo de ejemplo incluyen peroxidicarbonatos de di(2-etilhexilo); y peroxidicarbonatos de di-sec-butilo. Dichos peroxidicarbonatos, por ejemplo, están comercialmente disponibles con la marca registrada TRIGONOX EHP y TRIGONOX SBP (Akzo Nobel). Los peroxiésteres a modo de ejemplo incluyen peroxi-2-etilhexanoato de terc-amilo; peroxineodecanoato de terc-amilo; peroxipivalato de terc-amilo; peroxibenzoato de terc-amilo; peroxiacetato de terc-amilo; 2,5-dimetil-2,5-di(2-etilhexanoilperoxi)hexano; peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo; peroxineodecanoato de terc-butilo; peroxineoheptanoato de terc-butilo; peroxipivalato de terc-butilo; peroxidietilacetato de terc-butilo; peroxiisobutirato de terc-butilo; peroxi-2-etilhexanoato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo; peroxineodecanoato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo; peroxipivalato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo; peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de terc-butilo; peroxineodecanoato de cumilo; peroxibenzoato de terc-butilo; y peroxiacetato de terc-butilo. Dichos disolventes de peroxiésteres, por ejemplo, están comercialmente disponibles con las marcas registradas TRIGONOX 121; TRIGONOX 123; TRIGONOX 125; TRIGONOX 127; TRIGONOX 133; TRIGONOX 141; TRIGONOX 21; TRIGONOX 23; TRIGONOX 257; TRIGONOX 25; TRIGONOX 27; TRIGONOX 41; TRIGONOX 421; TRIGONOX 423; TRIGONOX 425; TRIGONOX 42; TRIGONOX 99; TRIGONOX C; y TRIGONOX F (Akzo Nobel). Los peroxicetales a modo de ejemplo incluyen 1,1-di(terc-amilperoxi)ciclohexano; 1,1-di(terc-butilperoxi)ciclohexano; 1,1-di(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano; y 2,2-di(terc-butilperoxi)butano. Dichos peroxicetales, por ejemplo, están comercialmente disponibles con las marcas registradas TRIGONOX 122, TRIGONOX 22, TRIGONOX 29 y TRIGONOX D (Akzo Nobel). El sistema de iniciadores de radicales libres puede, por ejemplo, incluir una mezcla o combinación de cualquiera de los iniciadores de peróxido anteriormente mencionados. El iniciador de peróxido puede comprender menos de 60 por ciento en peso del sistema de iniciadores de radicales libres.

El sistema de iniciadores de radicales libres incluye además al menos un disolvente de hidrocarburo. El disolvente de hidrocarburo puede, por ejemplo, ser un disolvente de hidrocarburo $C_5$ a $C_{30}$. Los disolventes de hidrocarburo a modo de ejemplo incluyen disolventes minerales, disolventes parafínicos normales, disolventes isoparafínicos y disolventes cíclicos. Los disolventes de hidrocarburo se pueden seleccionar, por ejemplo, del grupo que consiste en n-octano, iso-octano (2,2, 4-trimetilpentano), n-dodecano, iso-dodecano (2,2,4,6,6-pentametilheptano), y otros disolventes isoparafínicos. Los disolventes de hidrocarburo a modo de ejemplo, tales como disolventes isoparafínicos, por ejemplo, están comercialmente disponibles con las marcas registradas ISOPAR C, ISOPAR E e ISOPAR H (ExxonMobil Chemical Co.). El disolvente de hidrocarburo puede comprender menos de 99 por ciento en peso del sistema de iniciadores de radicales libres.

En algunos procesos de la realización, el sistema de iniciadores de radicales libres puede incluir además un co-disolvente polar. El co-disolvente polar puede ser un co-disolvente de alcohol, por ejemplo, un alcohol $C_1$ a $C_{30}$. Además, la funcionalidad del alcohol del co-disolvente de alcohol puede, por ejemplo, ser mono-funcional o multi-funcional. Los alcoholes a modo de ejemplo como co-disolvente polar incluyen isopropanol (2-propanol), alcohol alílico (1-pentanol), metanol, etanol, propanol, butanol, 1,4-butanodiol, sus combinaciones y sus mezclas. El co-disolvente polar puede comprender menos de 40 por ciento en peso del sistema de iniciadores de radicales libres.

El co-disolvente polar puede ser un aldehído. Los aldehídos generalmente son conocidos por un experto en la técnica; por ejemplo, se puede usar propionaldehído como co-disolvente polar. Sin embargo, se debe tener en cuenta el potencial de reactividad de los aldehídos como agentes de transferencia de cadenas cuando dichos aldehídos se usan como co-disolventes polares. Dichos potenciales de reactividad generalmente son conocidos por un experto en la técnica.

El co-disolvente polar puede ser una cetona. Las cetonas generalmente son conocidas por un experto en la técnica; por ejemplo, se puede usar acetona como co-disolventes polares. Sin embargo, se debe tener en cuenta el potencial de reactividad de las cetonas como agentes de transferencia de cadenas cuando dichas cetonas se usan como co-disolventes polares. Dichos potenciales de reactividad generalmente son conocidos por un experto en la técnica.

En algunos procesos de la realización, el sistema de iniciadores de radicales libres puede comprender además un agente de transferencia de cadenas como un disolvente o como una combinación para la inyección simultánea. Como se trató previamente, los agentes de transferencia de cadenas generalmente son conocidos por un experto en la técnica e incluyen propano, isobutano, acetona, propileno, isopropanol, 1-buteno, propionaldehído y metiletilcetona. En otros procesos descritos, el agente de transferencia de cadenas se puede cargar en el reactor mediante un puerto de entrada separado del sistema de iniciadores. En otro proceso de realización, se puede combinar con etileno un agente de transferencia de cadenas, presurizar, y luego inyectar en el reactor en su propio sistema de inyección.

En algunos procesos de la realización, se puede disolver o diluir inicialmente un iniciador de peróxido en un disolvente de hidrocarburo, y luego añadir un co-disolvente polar a la mezcla de iniciador de peróxido/disolvente de

hidrocarburo antes de dosificar el sistema de iniciadores de radicales libres en el reactor de polimerización. En otro proceso de realización, se puede disolver un iniciador de peróxido en el disolvente de hidrocarburo en presencia de un co-disolvente polar.

En algunos procesos de la realización, el iniciador de radicales libres usado en el proceso puede iniciar el sitio de injerto en el poli(alcóxido) extrayendo el hidrógeno extraíble del poli(alcóxido). Los iniciadores de radicales libres de ejemplo incluyen los iniciadores de radicales libres previamente tratados, tales como peróxidos y compuestos azoicos. En algunos otros procesos de la realización, también se puede usar radiación ionizante para liberar el hidrógeno extraíble y crear el sitio radicalizado en el poli(alcóxido). Los iniciadores orgánicos son medios preferidos de extracción del hidrógeno extraíble, tales como el uso de peróxido de dicumilo, peróxido de di-terc-butilo, perbenzoato de t-butilo, peróxido de benzoílo, hidroperóxido de cumeno, peroctoato de t-butilo, peróxido de metiletilcetona, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano, peróxido de laurilo y peracetato de terc-butilo, α-cumilperóxido de t-butilo, peróxido de di-t-butilo, peróxido de di-t-amilo, peroxibenzoato de t-amilo, 1,1-bis(t-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, α,α'-bis(t-butilperoxi)-1,3-diisopropil-benceno, α,α'-bis(t-butilperoxi)-1,4-diisopropilbenceno, 2,5-bis(t-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano y 2,5-bis(t-butilperoxi)-2,5-dimetil-3-hexino. Un compuesto azoico preferido es nitrito de azobisisobutilo.

En algunos procesos de la realización, también se pueden incluir adyuvantes de procesamiento, tales como los plastificantes, en el polímero etilénico del producto de la realización. Estos adyuvantes incluyen los ftalatos, tales como ftalato de dioctilo y ftalato de diisobutilo, aceites naturales tales como lanolina, y parafina, aceites nafténicos y aromáticos obtenidos del refino del petróleo, y resinas líquidas de colofonia o materias primas de petróleo. Las clases a modo de ejemplo de aceites útiles como adyuvantes de procesamiento incluyen aceite mineral blanco tal como aceite KAYDOL (Chemtura Corp.; Middlebury, Conn.) y aceite nafténico SHELLFLEX 371 (Shell Lubricants; Houston, Tex.). Otro aceite adecuado es el aceite TUFFLO (Lyondell Lubricants; Houston, Tex).

En algunos procesos de la realización, los polímeros etilénicos de la realización se tratan con uno o más estabilizadores, por ejemplo, antioxidantes, tales como IRGANOX 1010 e IRGAFOS 168 (Ciba Specialty Chemicals; Glattbrugg, Suiza). En general, los polímeros se tratan con uno o más estabilizadores antes de una extrusión u otros procesos de fusión. En otros procesos de la realización, otros aditivos poliméricos incluyen absorbentes de luz ultravioleta, agentes antiestáticos, pigmentos, colorantes, agentes de nucleación, cargas, agentes de deslizamiento, agentes ignifugantes, plastificantes, adyuvantes de procesamiento, lubricantes, estabilizadores, inhibidores del humo, agentes de control de la viscosidad y agentes antiapelmazantes. La composición de polímero etilénico de la realización puede comprender, por ejemplo, menos de 10 por ciento por peso combinado de uno o más aditivos, basado en el peso del polímero etilénico de la realización.

El polímero etilénico de la realización (polímero inventivo) puede estar compuesto además de uno o varios de otros polímeros o aditivos. En algunas composiciones de los polímeros etilénicos de la realización, se pueden combinar adicionalmente en el polímero uno o más antioxidantes y sedimentar el polímero combinado. El polímero etilénico puede contener cualquier cantidad de uno o más antioxidantes. Por ejemplo, el polímero etilénico combinado puede comprender desde 200 hasta 600 partes de uno o más antioxidantes fenólicos por un millón de partes del polímero. Además, el polímero etilénico combinado puede comprender desde 800 hasta 1200 partes de un antioxidante basado en fosfito por un millón de partes de polímero. El polímero etilénico combinado descrito puede comprender además desde 300 hasta 1250 partes de estearato de calcio por un millón de partes de polímero. *Usos*

El polímero etilénico de la realización se puede emplear en una variedad de procesos convencionales de fabricación de termoplásticos para producir artículos útiles, que incluyen objetos que comprenden al menos una capa de película, tal como una película de monocapa, o al menos una capa en una película multicapa preparada por procesos de recubrimiento por colada, soplado, calandrado o extrusión; artículos moldeados, tales como artículos moldeados por soplado, moldeados por inyección o rotomoldeados; extrusiones; fibras; y telas tejidas o no tejidas. Las composiciones termoplásticas que comprenden el polímero etilénico de la realización incluyen combinaciones con otros materiales naturales o sintéticos, polímeros, aditivos, agentes de refuerzo, aditivos resistentes a la ignición, antioxidantes, estabilizadores, colorantes, sustancias de relleno, reticulantes, agentes de expansión y plastificantes.

El polímero etilénico de la realización se puede usar en la producción de fibras para otras aplicaciones. Las fibras que se pueden preparar a partir del polímero etilénico de la realización o sus combinaciones incluyen fibras cortadas, estopa, multi-componente, cubierta/núcleo, retorcida y monofilamento. Los procesos adecuados de formación de fibras incluyen técnicas de unión por hilado, soplado del fundido, como se describe en las patentes USP 4.340.563 (Appel et al.), 4.663.220 (Wisneski et al.), 4.668.566 (Nohr et al.) y 4.322.027 (Reba), fibras hiladas en gel como se describe en la patente USP 4.413.110 (Kavesh et al.), telas tejidas y no tejidas, como se describe en la patente USP 3.485.706 (May), o estructuras hechas de dichas fibras, que incluye combinaciones con otras fibras, tales como poliéster, nailon o algodón, artículos termoconformados, formas extruidas, que incluyen extrusiones y co-extrusiones en perfil, artículos calandrados, e hilos o fibras estirados, retorcidos u ondulados.

El polímero etilénico de la realización se puede usar en una variedad de películas, que incluyen películas retráctiles para claridad, películas retráctiles para colación, películas extensibles coladas, películas para ensilado, enfundado, sellantes y láminas posteriores para pañales.

El polímero etilénico de la realización también es útil en otras aplicaciones de uso final directo. El polímero etilénico de la realización es útil para operaciones de recubrimiento de alambre y de cable, en la extrusión de hojas para operaciones de formación de vacío, y la formación de artículos moldeados, que incluyen el uso de moldeo por inyección, proceso de moldeo por soplado, o procesos de rotomoldeo. A las composiciones que comprenden el polímero etilénico de la realización también se les puede dar la forma de artículos fabricados usando técnicas convencionales de procesamiento de poliolefinas.

Otras aplicaciones adecuadas para el polímero etilénico de la realización incluyen películas y fibras elásticas; mercancías de tacto suave, tales como mangos para cepillos de dientes y mangos para electrodomésticos; juntas y perfiles; adhesivos (que incluyen adhesivos termofusibles y adhesivos sensibles a la presión); calzado (incluyendo suelas de zapatos e interiores de los zapatos); piezas interiores y perfiles para automóviles; mercancías de espuma (tanto de células abiertas como cerradas); modificadores del impacto para otros polímeros termoplásticos tales como polietileno de alta densidad, polipropileno isotáctico, u otros polímeros de olefina; telas recubiertas; mangueras; tuberías; burletes; revestimientos para tapas; suelos; y modificadores del índice de viscosidad, también conocidos como modificadores del punto de fluidez, para lubricantes.

El tratamiento adicional del polímero etilénico de la realización se puede realizar para aplicar el polímero etilénico de la realización para otros usos finales. Por ejemplo, también se pueden formar dispersiones (tanto acuosas como no acuosas) usando los presentes polímeros o formulaciones que los comprenden. También se puede formar las espumas esponjadas que comprenden el polímero etilénico de la realización, como se describe en la publicación PCT Nº 2005/021622 (Strandeburg et al.). El polímero etilénico de la realización también se puede reticular por cualquier medio conocido, tal como el uso de peróxido, haz electrónico, silano, azida, u otra técnica de reticulación. El polímero etilénico de la realización también se puede modificar químicamente, tal como por injerto (por ejemplo, por uso de anhídrido maleico (MAH), silanos, u otro agente de injerto), halogenación, aminación, sulfonación, u otra modificación química.

Los aditivos se pueden añadir al polímero etilénico de la realización después de la formación. Los aditivos adecuados incluyen 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 cordón de nailon o poliéster, partículas de tamaño nanométrico, arcillas, etc.; agentes de adhesividad, sustancias de relleno de aceite, que incluyen aceites parafínicos o naftelénicos; y otros polímeros naturales y sintéticos, que incluyen otros polímeros que se preparan o se pueden preparar según los métodos de la realización.

Se pueden realizar combinaciones y mezclas del polímero etilénico de la realización con otras poliolefinas. Los polímeros adecuados para la combinación con el polímero etilénico de la realización incluyen polímeros termoplásticos y no termoplásticos que incluyen polímeros naturales y sintéticos. Los polímeros a modo de ejemplo para la combinación incluyen polipropileno (tanto polipropileno modificador del impacto, polipropileno isotáctico, polipropileno atáctico como copolímero al azar de etileno/propileno), diversos tipos de polietileno, que incluyen LDPE de alta presión por radicales libres, LLDPE de Ziegler-Natta, PE de metaloceno, que incluye PE de reactores múltiples (combinaciones "en reactor" de PE de Ziegler-Natta y PE de metaloceno, tales como los productos descritos en las patentes de EE.UU. Nº 6.545.088 (Kolthammer et al.); 6.538.070 (Cardwell et al.); 6.566.446 (Parikh et al.); 5.844.045 (Kolthammer et al.); 5.869.575 (Kolthammer et al.); y 6.448.341 (Kolthammer et al.)), copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA), etileno/alcohol vinílico, poliestireno, poliestireno modificado en el impacto, ABS, copolímeros de bloque de estireno/butadieno y sus derivados hidrogenados (SBS y SEBS), y poliuretanos termoplásticos. También pueden ser útiles los polímeros homogéneos tales como plastómeros y elastómeros de olefina, copolímeros basados en etileno y propileno (por ejemplo, polímeros disponibles con la denominación comercial VERSIFY™ Plastomers & Elastomers (The Dow Chemical Company) y VISTAMAXX™ (ExxonMobil Chemical Co.)) como componentes en combinaciones que comprenden el polímero etilénico de la realización.

Las combinaciones y mezclas del polímero etilénico de la realización pueden incluir combinaciones de poliolefinas termoplásticas (abreviadamente en lo sucesivo TPO por la expresión inglesa *ThermoPlastic Polyolefin*), combinaciones de elastómeros termoplásticos (abreviadamente en lo sucesivo TPE por la expresión inglesa *ThermoPlastic Elastomer*), vulcanizados termoplásticos (abreviadamente en lo sucesivo TPV por la expresión inglesa *ThermoPlastic Vulcanizates*) y combinaciones de polímeros estirénicos. Las combinacones de TPE y TPV se pueden preparar combinando los polímeros etilénicos de la realización, que incluyen sus derivados funcionalizados o insaturados, con un caucho opcional, que incluye copolímeros de bloque convencionales, especialmente un copolímero de bloque de SBS, y opcionalmente un agente de reticulación o de vulcanizado. Las combinaciones de TPO generalmente se preparan combinando los polímeros de la realización con una poliolefina, y opcionalmente un agente de reticulación o de vulcanizado. Las combinaciones anteriores se pueden usar en la formación de un objeto moldeado, y opcionalmente reticulando el artículo moldeado resultante. Se ha descrito previamente en la patente de EE.UU. Nº 6.797.779 (Ajbani et al.) un procedimiento similar usando componentes diferentes.

*Definiciones*

A menos que establezca lo contrario, sea implícito del contexto, o habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes se basan en peso y todos los métodos de prueba son actuales en cuanto a la fecha de presentación de

la presente descripción.

Los intervalos numéricos en la presente descripción son aproximados, y así pueden incluir valores fuera del intervalo, a menos que se indique lo contrario. Los intervalos numéricos incluyen todos los valores desde e incluyendo los valores más bajos y los más altos, en incrementos de una unidad, a condición de que exista una separación de al menos dos unidades entre cualquier valor más bajo y cualquier valor más alto. Como un ejemplo, si una propiedad de composición, física u otra, tal como, por ejemplo, el peso molecular, la viscosidad, el índice de fusión, etc., es desde 100 hasta 1.000, se pretende que se enumeren expresamente todos los valores individuales, tales como 100, 101, 102, etc., y subintervalos, tales como 100 a 144, 155 a 170, 197 a 200, etc. Para intervalos que contienen valores que son inferiores a uno o que contienen números fraccionarios superiores a uno (por ejemplo, 1,1, 1,5, etc.), se considera que una unidad es 0,0001, 0,001, 0,01 o 0,1, según convenga. Para intervalos que contienen números de un solo dígito inferiores a diez (por ejemplo, 1 a 5), normalmente se considera que una unidad es 0,1. Esto son solo ejemplos de lo que se pretende específicamente, y se considera expresamente que se exponen en la presente descripción todas las posibles combinaciones de valores numéricos entre el valor más bajo y el valor más alto enumerado. Los intervalos numéricos se proporcionan dentro de la presente descripción para, entre otras cosas, densidad, índice de fusión, peso molecular, cantidades de reactivo y condiciones de proceso.

El término "composición", como se usa aquí, significa una combinación de dos o más materiales. Con respecto al polímero inventivo, una composición es el polímero inventivo en combinación con al menos otro material, por ejemplo, un aditivo, carga, otro polímero, catalizador, etc. En el contexto de la presente invención, el polímero inventivo no es una composición debido a la presencia de polialc(óxido) no reaccionado y/o polímero basado en etileno puesto que la asociación de estos materiales con un polímero como se describe por la fórmula 1 es parte de la definición del polímero inventivo.

Los términos "combinación" o "combinación de polímeros", como se usan, significan mezcla física íntima (es decir, sin reacción) de dos o más polímeros. Una combinación puede o puede no ser miscible (no se separa en fases al nivel molecular). Una combinación se puede separar o no en fases. Una combinación puede o puede no contener una o más configuraciones de dominio, como se determina a partir de la espectroscopía electrónica de transmisión, dispersión de la luz, dispersión de rayos X, y otros métodos conocidos en la técnica. La combinación se puede efectuar mezclando físicamente los dos o más polímeros al nivel macroscópico (por ejemplo, combinar fundidas las resinas o mezclado) o al nivel microscópico (por ejemplo, formación simultánea dentro del mismo reactor).

El término "polímero" se refiere a un compuesto preparado polimerizando monómeros, tanto del mismo tipo como de uno diferente. El término genérico polímero engloba así el término homopolímero (que se refiere a polímeros preparados a partir de solo un tipo de monómero dando por entendido que se pueden incorporar cantidades traza de impurezas en la estructura del polímero), y el término "interpolímero" como se define a continuación.

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

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

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

El término "no apreciable", como se usa en el contexto de informar de las ramas de alquilo en un análisis de RMN $^{13}C$, significa que a una relación dada entre la señal y el ruido, la rama no fue detectable.

El término "reactor de múltiples partes", como se usa en la presente invención, se refiere a un reactor con múltiples zonas de reacción en donde una zona de reacción normalmente incluye un puerto de alimentación y/o una o más barreras físicas.

*Realizaciones adicionales*

El polímero comprende unidades derivadas de etileno y poli(alcóxido), teniendo el polímero al menos 0,15, o al menos 0,5, o al menos 0,8, unidades de grupos amilo por 1000 átomos de carbono como se ha determinado por resonancia magnética nuclear (RMN) de $^{13}C$.

El polímero comprende una porción del etileno unido a uno o más átomos de carbono.

El polímero comprende al menos una rama polimérica basada en etileno unida al poli(alcóxido) en un átomo de carbono del esqueleto.

En una realización, la rama polimérica basada en etileno unida al poli(alcóxido) en un átomo de carbono del esqueleto del polímero inventivo contiene ramificación de cadena larga.

En una realización, el polímero inventivo de cualquiera de las realizaciones precedentes comprende al menos 1, o al menos 1,2, o al menos 1,4, unidades de ramas C6+ como se ha determinado por RMN $^{13}C$.

En una realización, el polímero inventivo de cualquiera de las realizaciones precedentes comprende no más de 5, o no más de 3 o no más de 2, unidades de grupos amilo por 1000 átomos de carbono como se ha determinado por RMN $^{13}C$.

En una realización, el polímero inventivo de cualquiera de las realizaciones precedentes tiene una densidad inferior a 0,95 o inferior a 0,94, g/cm$^3$.

En una realización, el polímero inventivo de cualquiera de las realizaciones precedentes tiene un índice de fusión ($I_2$) inferior a 100, o inferior a 50, o inferior a 20 g/10 min.

En una realización, el polímero inventivo de cualquiera de las realizaciones precedentes tiene un índice de fusión ($I_2$) de más de 0,1, o más de 0,5.

En una realización, el polímero inventivo de cualquiera de las realizaciones precedentes tiene un índice de fusión ($I_2$) de más de 1, o más de 2, o más de 5 g/10 min.

En una realización, el polímero inventivo de cualquiera de las realizaciones precedentes tiene una relación de flujo del fundido ($I_{10}/I_2$) de al menos 10 o de al menos 15, o de al menos 18.

En una realización, el polímero inventivo de cualquiera de las realizaciones precedentes tiene una $I_{10}/I_2$ inferior a 50, inferior a 45, inferior a 30.

En una realización, el polímero inventivo de cualquiera de las realizaciones precedentes tiene una $I_2$ inferior a 50, inferior a 40, inferior a 30 g/10 min, y una $I_{10}/I_2$ de más de 10, más de 15 o más de 18.

En una realización, el polímero inventivo tiene una distribución de pesos moleculares (DPM) desde 4 hasta 10, o desde 5 hasta 7.

En una realización, el polímero inventivo comprende desde 1 hasta 30 o desde 4 hasta 20 por ciento en peso de poli(alcóxido) basado en el peso del polímero.

En una realización, la invención es una composición que comprende el polímero inventivo de cualquiera de las realizaciones precedentes de polímero.

En una realización, la composición de la realización precedente comprende uno o más aditivos.

En una realización, la invención es un artículo que comprende una composición de cualquiera de las realizaciones precedentes de la composición.

En una realización, la invención es un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de una composición de cualquiera de las realizaciones de la composición.

En una realización, el artículo de cualquiera de las realizaciones precedentes del artículo está en forma de una película.

En una realización, la película tiene una alta relación beta (tasa de difusión relativa entre oxígeno y dióxido de carbono ($CO_2$)) para un embalaje mejorado de los alimentos.

En una realización, la invención es un proceso de formación de un polímero que comprende unidades derivadas de etileno y poli(alcóxido), comprendiendo el proceso:

A. Hacer reaccionar al menos un poli(alcóxido) con etileno en presencia de un iniciador de radicales libres en un primer reactor o una primera parte de un reactor de múltiples partes; y

B. Hacer reaccionar el poli(alcóxido) con etileno adicional en presencia del iniciador de radicales libres para formar una rama polimérica basada en etileno unida al poli(alcóxido) en al menos otro reactor o una parte posterior del reactor de múltiples partes.

En una realización del proceso, la rama polimérica basada en etileno se forma por el monómero de etileno que se une con el poli(alcóxido) para formar un resto de etileno-poli(alcóxido), y la polimerización del resto resultante con al menos monómero de etileno adicional para formar la rama polimérica basada en etileno.

En una realización de proceso, la rama polimérica basada en etileno se forma independientemente del poli(alcóxido) y entonces se injerta en el poli(alcóxido).

En una realización, la invención es un polímero preparado por cualquiera de las realizaciones de proceso.

En una realización, el polímero inventivo comprende menos de 60, 50, 40, 30, 20 o 10 por ciento en peso de poli(alcóxido) que es extraíble por extracción con disolvente.

En una realización, la composición inventiva comprende menos de 60, 50, 40, 30, 20 o 10 por ciento en peso de poli(alcóxido) que es extraíble por extracción con disolvente.

En una realización, el polímero inventivo de cualquiera de las realizaciones precedentes tiene una temperatura de fusión Tm del pico en ºC y densidad en g/cm$^3$ que cumple la relación matemática:

$$Tm < 771{,}5\ (ºC \cdot cm^3/g) \times (densidad) - 604\ (ºC).$$

En una realización, el polímero inventivo de cualquiera de las realizaciones precedentes tiene una temperatura de fusión Tm del pico en ºC y densidad en g/cm$^3$ que cumple la relación matemática:

$$Tm < 771{,}5\ (ºC \cdot cm^3/g) \times (densidad) - 605{,}5\ (ºC).$$

En una realización, el polímero inventivo de cualquiera de las realizaciones precedentes tiene un calor de fusión ($H_f$) en Julios/gramos (J/g) y densidad en g/cm$^3$ que cumple la relación matemática:

$$H_f < 2333\ (J \cdot cm^3/g^2) \times (densidad) - 2009\ (J/g).$$

En una realización, el polímero inventivo de cualquiera de las realizaciones precedentes tiene un calor de fusión ($H_f$) en Julios/gramos (J/g) y densidad en g/cm$^3$ que cumple la relación matemática:

$$H_f < 2333\ (J \cdot cm^3/g^2) \times (densidad) - 2020\ (J/g).$$

En una realización, el polímero inventivo de cualquiera de las realizaciones precedentes tiene una densidad de al menos 0,93 g/cm$^3$.

En una realización, el polímero inventivo tiene una relación de viscosidad V0,1/V100 de al menos 8, preferiblemente de al menos 10.

En una realización, el polímero inventivo tiene una relación de viscosidad V0,1/V100 inferior a 30 o inferior a 20.

En una realización, el polímero inventivo tiene una viscosidad a 0,1 rad por segundo que es mayor de 1400, preferiblemente mayor de 1800 Pa·s.

En una realización, el poli(alcóxido) de cualquiera de las realizaciones precedentes es al menos uno de polietilenglicol o polipropilenglicol.

En una realización, la película tiene una relación beta alta (tasa de difusión relativa entre oxígeno y dióxido de carbono ($CO_2$)).

En una realización, el polímero etilénico de las realizaciones precedentes se prepara por un proceso que comprende las etapas de:

A. Poner en contacto al menos un poli(alcóxido) con etileno en presencia de un iniciador de radicales libres en un primer reactor o una primera parte de un reactor de múltiples partes; y

B. Hacer reaccionar el poli(alcóxido) con etileno adicional en presencia de un iniciador de radicales libres para formar un polímero etilénico en al menos otro reactor o una parte posterior de un reactor de múltiples partes.

En una realización, la etapa (B) de la realización precedente ocurre por polimerización por injerto.

En una realización, el poli(alcóxido) tiene una viscosidad de 0,2, 0,5, o 1 Pa·s (200, 500 o 1.000 centistokes (cSt)) a 25 ºC.

En una realización, el poli(alcóxido) tiene una viscosidad inferior a 1.000, 500, 100 o 50 Pa·s (1 millón, 500.000, 100.000 o 50.000 centistokes (cSt)) a 25 ºC.

**Apartado experimental**

*Resinas de referencia*

Se ensayan treinta resinas de LDPE comercialmente disponibles (designadas "resinas comercialmente disponibles" o "RCD") para densidad, índice de fusión ($I_2$), calor de fusión, temperatura de fusión del pico, g', gpcBR y LCBf usando la densidad, índice de fusión, cristalinidad por DSC, cromatografía de exclusión molecular, g' por 3D-GPC e índice de ramificación de gpcBR por métodos de 3D-GPC, todos descritos más abajo. Las resinas comercialmente disponibles tienen las propiedades enumeradas en la Tabla 1.

Tabla 1

| Propiedades de RCD | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Resinas comercialmente disponibles | Densidad ($g/cm^3$) | Índice de fusión ($I_2$) (g/10 min) | Calor de fusión (J/g) | $T_m$ del pico (ºC) | gpcBR total | LCBf |
| CAR1 | 0,920 | 0,15 | 147,2 | 110,9 | 1,26 | 2,05 |
| CAR2 | 0,922 | 2,5 | 151,1 | 111,4 | 0,89 | 2,03 |
| CAR3 | 0,919 | 0,39 | 146,8 | 110,4 | 1,19 | 2,39 |
| CAR4 | 0,922 | 0,80 | 155,0 | 112,5 | 0,78 | 1,99 |
| CAR5 | 0,916 | 28 | 139,3 | 106,6 | 1,27 | 3,59 |
| CAR6 | 0,917 | 6,4 | 141,5 | 107,8 | 1,48 | 3,24 |
| CAR7 | 0,924 | 1,8 | 155,1 | 112,2 | 0,77 | 1,84 |
| CAR8 | 0,926 | 5,6 | 157,9 | 113,4 | 0,57 | 1,64 |
| CAR9 | 0,923 | 0,26 | 151,4 | 110,3 | 1,13 | 2,06 |
| CAR10 | 0,924 | 0,22 | 151,2 | 111,4 | 1,03 | 1,96 |
| CAR11 | 0,924 | 0,81 | 154,1 | 112,3 | 0,95 | 2,48 |
| CAR12 | 0,926 | 5,9 | 158,0 | 113,1 | 0,70 | 1,90 |
| CAR13 | 0,924 | 2,0 | 155,2 | 111,8 | 0,84 | 2,03 |
| CAR14 | 0,923 | 4,1 | 157,3 | 111,6 | 1,26 | 2,32 |
| CAR15 | 0,922 | 33 | 153,5 | 111,8 | 0,46 | 1,95 |
| CAR16 | 0,922 | 4,1 | 151,0 | 109,3 | 1,89 | 2,61 |
| CAR17 | 0,918 | 0,46 | 141,2 | 107,4 | 3,09 | 3,33 |
| CAR18 | 0,921 | 2,1 | 145,9 | 110,2 | 0,85 | 2,11 |
| CAR19 | 0,918 | 8,2 | 143,2 | 106,4 | 2,27 | 3,20 |
| CAR20 | 0,922 | 0,67 | 148,7 | 110,4 | 0,68 | 1,59 |
| CAR21 | 0,924 | 0,79 | 154,2 | 111,8 | 0,74 | 1,96 |
| CAR22 | 0,922 | 0,25 | 150,0 | 110,5 | 0,92 | 1,92 |
| CAR23 | 0,924 | 3,4 | 153,6 | 111,3 | 0,65 | 1,94 |
| CAR24 | 0,921 | 4,6 | 148,2 | 106,9 | 1,49 | 2,54 |
| CAR25 | 0,923 | 20 | 150,9 | 108,9 | NM | 2,21 |
| CAR26 | 0,925 | 1,8 | 157,5 | 112,4 | 0,82 | 1,86 |
| CAR27 | 0,923 | 0,81 | 153,7 | 111,5 | 0,87 | 1,94 |
| CAR28 | 0,919 | 6,8 | 145,1 | 105,7 | 1,72 | 2,75 |
| CAR29 | 0,931 | 3,6 | 167,3 | 115,6 | NM | NM |
| CAR30 | 0,931 | 2,3 | 169,3 | 115,8 | NM | NM |
| "NM" significa no medido. | | | | | | |

*Métodos de ensayo*

*Densidad*

Se preparan las muestras que se miden para densidad según ASTM D 1928. Las muestras se comprimen a 190 ºC (374 ºF) y 206,8 MPa (30.000 psi) durante 3 minutos, y luego a 21 ºC (70 ºF) y 206,8 MPa (30.000 psi) durante 1 minuto. Las mediciones de densidad se hacen en el plazo de una hora desde la compresión de la muestra usando ASTM D792, Método B.

*Índice de fusión*

El índice de fusión, o $I_2$, se mide según ASTM D 1238, condición 190 ºC/2,16 kg, y se informa en gramos eluidos por 10 minutos. $I_{10}$ se mide según ASTM D 1238, condición 190 ºC/10 kg, y se informa en gramos eluidos por 10 minutos.

*Determinación de la viscosidad para poli(alcóxido)*

Se pueden medir viscosidades hasta 100 Pascal·segundo (Pa·s) (100.000 centistokes) por ASTM D-445, IP 71 (a 25 ºC, baño de agua a temperatura constante, tiempo de equilibrado de al menos 15 minutos) usando un viscosímetro capilar de vidrio tal como un viscosímetro de Ubbelohde. Se pueden medir las viscosidades por encima de 100 Pascal·segundo (Pa·s) (100.000 centistokes) usando viscosímetros rotacionales, tales como un viscosímetro Synchro-Lectric de Brookfield, o un viscosímetro de cono/placa de Wells-Brookfield, disponible de Brookfield Engineering Laboratories, que emplea los métodos de ensayo ASTM D-1084 a 25 ºC (para un viscosímetro de copa/husillo) y ASTM D-4287 a 25 ºC (para un viscosímetro de cono/placa).

*Calorimetría diferencial de barrido (DSC)*

Se puede usar calorimetría diferencial de barrido (DSC) para medir la cristalinidad de una muestra a una temperatura dada durante un amplio intervalo de temperaturas. Para los ejemplos, se usa un DSC de TA modelo Q1000 (TA Instruments; New Castle, DE) equipado con un accesorio de enfriamiento SER (sistema de enfriamiento refrigerado) y un módulo de auto-muestreo para realizar los ensayos. Durante el ensayo, se usa un flujo de gas de purga de nitrógeno de 50 mL/min. Las resinas se moldean por compresión en placas circulares de 3 mm de espesor por 2,54 cm (1 pulgada) a 350 ºC durante 5 minutos bajo 10,5 MPa (1500 psi) de presión en el aire. Entonces se saca la muestra de la prensa y se dispone en una encimera para enfriar hasta temperatura ambiente (~25 ºC). Se corta una muestra de 3-10 mg del material enfriado en un disco de 6 mm de diámetro, se pesa, se dispone en un platillo de aluminio ligero (aproximadamente 50 mg) y se pliega. Entonces, la muestra se prueba para su comportamiento térmico.

El comportamiento térmico de la muestra se determina cambiando la temperatura de la muestra hacia arriba y hacia abajo para crear un perfil de respuesta frente a la temperatura. La muestra se calienta primero rápidamente hasta 180 ºC y se mantiene en un estado isotérmico durante 3 minutos con el fin de retirar cualquier historia térmica previa. A continuación, la muestra se enfría entonces hasta -40 ºC a una velocidad de enfriamiento de 10 ºC/min y se mantiene a -40 ºC durante 3 minutos. Entones se calienta la muestra a 150 ºC a una velocidad de calentamiento de 10 ºC/min. Se registran las curvas de enfriamiento y del segundo calentamiento. Los valores determinados son temperatura de fusión ($T_m$) del pico, temperatura de cristalización ($T_c$) del pico, calor de fusión ($H_f$) (en J/g) y el porcentaje calculado de cristalinidad para las muestras de polietileno usando la Ecuación 1:

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

Se informan el calor de fusión ($H_f$) y la temperatura de fusión del pico a partir de la curva del segundo calentamiento. La temperatura de cristalización del pico se determina a partir de la curva de enfriamiento.

*Cromatografía de exclusión molecular (GPC)*

El sistema de GPC consiste en un cromatógrafo de alta temperatura a 150 ºC de Waters (Milford, MA) (otros instrumentos de GPC a altas temperaturas adecuados incluyen Polymer Laboratories (Shropshire, GB) modelo 210 y modelo 220) equipado con un refractómetro diferencial (RI) de a bordo. Los detectores adicionales pueden incluir un detector de infrarrojos IR4 de Polymer ChAR (Valencia, España), detectores de precisión (Amherst, MA), detector láser de dispersión de la luz de 2 ángulos modelo 2040, y un viscosímetro de disolución de 4 capilares 150R Viscotek (Houston, TX). Un GPC con los dos últimos detectores independientes y al menos uno de los primeros detectores se denomina algunas veces "3D-GPC", mientras que el término "GPC" solo generalmente se refiere a GPC convencional. Dependiendo de la muestra, se usa cualquiera del ángulo de 15 grados o el ángulo de 90 grados del detector de dispersión de la luz para fines de cálculo. La recogida de datos se realiza usando el software Viscotek TriSEC, versión 3, y un administrador de datos Viscotek de 4 canales DM400. El sistema también se equipa con un dispositivo de desgasificación de disolvente en línea de Polymer Laboratories (Shropshire, GB). Se pueden usar columnas de GPC de alta temperatura adecuadas tales como cuatro columnas Shodex HT803 13 µm (micrómetros) de 30 cm de largo o cuatro columnas de Polymer Labs de 30 cm de relleno de tamaño de poro mixto de 20 µm (micrómetros) (MixA LS, Polymer Labs). El compartimento del carrusel de muestras funciona a 140 ºC y el

compartimento de columna funciona a 150 ºC. Las muestras se preparan a una concentración de 0,1 gramos de polímero en 50 mililitros de disolvente. El disolvente cromatográfico y el disolvente de preparación de muestras contienen 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). Ambos disolventes se rocían con nitrógeno. Las muestras de polietileno se agitan suavemente a 160 ºC durante cuatro horas. El volumen de inyección es 200 microlitros. El caudal a través del GPC se establece a 1 mL/minuto.

El conjunto de columna de GPC se calibra antes de realizar los ejemplos realizando veintiún patrones de poliestireno de estrecha distribución de pesos moleculares. El peso molecular (MW) de los patrones varía desde 580 hasta 8.400.000 gramos por mol, y los patrones están contenidos en 6 mezclas de "cóctel". Cada mezcla patrón tiene al menos una década de separación entre pesos moleculares individuales. Las mezclas patrón se compran de Polymer Laboratories (Shropshire, RU). Los patrones de poliestireno se preparan a 0,025 g en 50 mL de disolvente para pesos moleculares iguales o superiores a 1.000.000 gramos por mol y 0,05 g en 50 mL de disolvente para pesos moleculares inferiores a 1.000.000 gramos por mol. Los patrones de poliestireno se disolvieron a 80 ºC con agitación suave durante 30 minutos. Se realizan primero las estrechas mezclas patrón y con el fin de reducir el componente de peso molecular más alto para minimizar la degradación. Los pesos moleculares del pico del patrón de poliestireno se convierten en el peso molecular de polietileno usando la Ecuación 2 (como se describe en Williams y Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)):

$$M_{polietileno} = A \times (M_{poliestireno})^B \qquad \text{(Ec. 2)},$$

donde M es el peso molecular de polietileno o poliestireno (según se indica), A tiene un valor de 0,43, y B es igual a 1,0. El uso de esta calibración de polietileno para obtener distribuciones de pesos moleculares y estadística relacionada se define como el método de Williams y Ward. Otros valores de A y B en la Ecuación 3 pueden resultar de diferentes elecciones de los valores K y a (algunas veces denominado a) de Mark-Houwink para poliestireno y polietileno y se denominan generalmente una 3D-GPC convencionalmente calibrada.

Con 3D-GPC también se obtienen el peso molecular medio numérico absoluto ("$M_{w,\ Abs}$") y la viscosidad intrínseca independientemente de los estrechos patrones de polietileno adecuados usando las mismas condiciones mencionadas previamente. Estos estrechos patrones de polietileno lineal se pueden obtener de Polymer Laboratories (Shropshire, RU; Nº de artículo PL2650-0101 y PL2650-0102).

El enfoque sistemático para la determinación de las compensaciones de detectores múltiples se realiza de un modo coherente con el publicado por Balke, Mourey et al. (Mourey y Balke, Chromatography Polym., Capítulo 12, (1992)) (Balke, Thitiratsakul, Lew, Cheung, Mourey, Chromatography Polym., Capítulo 13, (1992)), que optimizan los resultados logarítmicos de detectores triples ($M_W$ y viscosidad intrínseca) del amplio poliestireno de Dow 1683 (American Polymer Standards Corp.; Mentor, OH) o su equivalente a los estrechos resultados de la calibración de columnas de la curva de calibración de estrecho patrones de poliestireno. Los datos de peso molecular, que representan la determinación de la compensación del volumen del detector, se obtienen de un modo coherente con el publicado por Zimm (Zimm, B.H., J. Chem. Phys., 16, 1099 (1948)) y Kratochvil (Kratochvil, P., Classical Light Scattering from Polymer Solutions, Elsevier, Oxford, NY (1987)). La concentración total inyectada usada en la determinación del peso molecular se obtiene a partir del área de detector de masa y la constante del detector de masa derivada de un homopolímero adecuado de polietileno lineal, o uno de los patrones de polietileno. Los pesos moleculares calculados se obtienen usando una constante de dispersión de la luz derivada de uno o más de los patrones de polietileno mencionados y un coeficiente del índice de refracción con la concentración, dn/dc, de 0,104. Generalmente, la respuesta del detector de masa y la constante de dispersión de la luz se deben determinar a partir de un patrón lineal con un peso molecular superior a $8{,}3\times10^{-20}$ gramos (50.000 dáltones). La calibración del viscosímetro se puede llevar a cabo usando los métodos descritos por el fabricante o alternativamente usando los valores publicados de patrones lineales adecuados tales como materiales de referencia estándar (abreviadamente en lo sucesivo SRM por la expresión inglesa *Standard Reference Material*) 1475a, 1482a, 1483 o 1484a. Las concentraciones cromatográficas se suponen lo suficientemente bajas como para eliminar abordar los efectos del 2º coeficiente viral (efectos de la concentración sobre el peso molecular).

*Índice de ramificación gpcBR por 3D-GPC*

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

El índice de ramificación gpcBR se determina en primer lugar calibrando los detectores de dispersión de la luz, de viscosidad y de concentración como se describe previamente. Se restan los niveles iniciales de los cromatogramas de dispersión de la luz, de viscosidad y de concentración. Entonces se establecen las ventanas de integración para garantizar la integración de todo el intervalo de volumen de retención de bajo peso molecular en los cromatogramas de dispersión de la luz y del viscosímetro que indican la presencia de polímero detectable a partir del cromatograma del índice de refracción. Entonces se usan los patrones de polietileno lineal para establecer las constantes de Mark-Houwink de polietileno y poliestireno como se describe previamente. Tras la obtención de las constantes, se usan los dos valores para construir dos calibraciones convencionales de referencia lineal ("cc") para el peso molecular del

polietileno y la viscosidad intrínseca del polietileno en función del volumen de elución, como se muestra en las Ecuaciones 3 y 4:

$$M_{PE} = \left(\frac{K_{PS}}{K_{PE}}\right)^{1/\alpha_{PE}+1} \cdot M_{PS}^{\alpha_{PS}+1/\alpha_{PE}+1} \quad \text{(Ec. 3)},$$

y

$$[\eta]_{PE} = K_{PS} \cdot M_{PS}^{\alpha+1} / M_{PE} \quad \text{(Ec. 4)}.$$

El índice de ramificación gpcBR es un método consistente para la caracterización de ramificaciones de cadena larga. Yau, Wallace W., "Examples of Using 3D-GPC - TREF for Polyolefin Characterization", Macromol. Symp., 2007, 257, 29-45. El índice evita los cálculos de 3D-GPC corte por corte tradicionalmente usados en la determinación de los valores de g' y los cálculos de la frecuencia de ramificaciones en favor de áreas enteras de detectores de polímero y producto escalar del área. A partir de los datos de 3D-GPC, se puede obtener el Mw aparente de la muestra por el detector de dispersión de la luz (abreviadamente en lo sucesivo LS por la expresión inglesa *Light Scattering*) usando el método de área del pico. El método evita la relación corte por corte entre la señal del detector de dispersión de la luz y la señal del detector de concentración, como se requiere en la determinación de g'.

$$M_W = \sum_i w_i M_i = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i}\right) M_i = \frac{\sum_i C_i M_i}{\sum_i C_i} = \frac{\sum_i LS_i}{\sum_i C_i} = \frac{\text{Área de LS}}{\text{Área de conc.}} \quad \text{(Ec. 5)}.$$

El cálculo del área en la Ecuación 5 ofrece más precisión debido a que un área total de la muestra es mucho menos sensible a la variación causada por el ruido del detector y las configuraciones del GPC en los límites del nivel inicial y de integración. Lo que es más importante, el cálculo del área del pico no se afecta por las compensaciones del volumen del detector. Similarmente, se obtiene la viscosidad intrínseca (abreviadamente en lo sucesivo IV por la expresión inglesa *Intrinsic Viscosity*) de la muestra de alta precisión por el método del área mostrado en la Ecuación 6:

$$IV = [\eta] = \sum_i w_i IV_i = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i}\right) IV_i = \frac{\sum_i C_i IV_i}{\sum_i C_i} = \frac{\sum_i DP_i}{\sum_i C_i} = \frac{\text{Área de DP}}{\text{Área de conc.}} \quad \text{(Ec. 6)},$$

donde $DP_i$ representa la señal de presión diferencial monitorizada directamente a partir del viscosímetro en línea.

Para determinar el valor de ramificación gpcBR, se usa el área de elución de la dispersión de la luz para el polímero de muestra para determinar el peso molecular de la muestra. Se usa el área de elución del detector de viscosidad para el polímero de muestra para determinar la viscosidad intrínseca (IV o [η]) de la muestra.

Inicialmente, se determinan el peso molecular y la viscosidad intrínseca para una muestra patrón de polietileno lineal, tal como SRM1475a o un equivalente, usando las calibraciones convencionales para tanto el peso molecular como la viscosidad intrínseca en función del volumen de elución, por las Ecuaciones 7 y 8:

$$Mw_{CC} = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i}\right) M_i = \sum_i w_i M_i \quad \text{(Ec. 7)},$$

y

$$[\eta]_{CC} = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i}\right) IV_i = \sum_i w_i IV_i \quad \text{(Ec. 8)},$$

La Ecuación 9 se usa para determinar el índice de ramificación gpcBR:

$$gpcBR = \left[ \left( \frac{[\eta]_{CC}}{[\eta]} \right) \cdot \left( \frac{M_W}{M_{W,CC}} \right)^{\alpha_{PE}} - 1 \right] \quad \text{(Ec. 9)},$$

donde [η] es la viscosidad intrínseca medida, $[\eta]_{cc}$ es la viscosidad intrínseca de la calibración convencional, $M_w$ es el peso molecular medio numérico medido y $M_{w,cc}$ es el peso molecular medio numérico de la calibración convencional. El Mw por dispersión de la luz (LS) usando la Ecuación (5) se denomina comúnmente el Mw absoluto; mientras que Mw,cc de la Ecuación (7) usando la curva de calibración convencional del peso molecular por GPC se denomina frecuentemente el Mw de la cadena de polímero. Todos los valores estadísticos con el subíndice "cc" se determinan usando sus volúmenes de elución respectivos, la calibración convencional correspondiente como se describe previamente, y la concentración ($C_i$) derivada de la respuesta del detector de masa. Los valores sin subíndice son valores medidos basados en el detector de masa, LALLS, y las áreas del viscosímetro. El valor de $K_{PE}$ se ajusta iterativamente hasta que la muestra de referencia lineal tenga un valor medido de gpcBR de cero. Por ejemplo, los valores finales para α y log K para la determinación de gpcBR en este caso particular son 0,725 y -3,355, respectivamente, para polietileno, y 0,722 y -3,993 para poliestireno, respectivamente.

Una vez se han determinado los valores de K y a, el procedimiento se repite usando las muestras ramificadas. Las muestras ramificadas se analizan usando las constantes finales de Mark-Houwink como los mejores valores de calibración "cc" y aplicando las Ecuaciones 5-9.

La interpretación de gpcBR es directa. Para polímeros lineales, gpcBR calculado a partir de la Ecuación 9 será próximo a cero puesto que los valores medidos por LS y viscosimetría serán próximos a los del patrón de calibración convencional. Para polímeros ramificados, gpcBR será superior a cero, especialmente con altos niveles de RCL, debido a que el $M_w$ medido del polímero será superior al $M_{w,cc}$ calculado, y la $IV_{cc}$ calculada será superior a la IV medida del polímero. En realidad, el valor de gpcBR representa el cambio fraccionario de IV debido al efecto de la contracción del tamaño molecular como resultado de la ramificación del polímero. Un valor de gpcBR de 0,5 o 2,0 significaría un efecto de contracción del tamaño molecular de IV al nivel de 50 % y 200 %, respectivamente, frente a una molécula de polímero lineal de peso equivalente.

Para estos ejemplos particulares, la ventaja de uso de gpcBR en comparación con los cálculo del índice g' y de la frecuencia de ramificación es debido a la mayor precisión de gpcBR. Todos los parámetros usados en la determinación del índice gpcBR se obtienen con buena precisión y no se afectan perjudicialmente por la baja respuesta del detector de 3D-GPC a peso molecular alto del detector de concentración. Los errores en la alineación del volumen del detector tampoco afectan la precisión de la determinación del índice de gpcBR. En otros casos particulares, pueden ser preferibles otros métodos de determinación de los momentos $M_w$ a la técnica anteriormente mencionada.

*Resonancia magnética nuclear (RMN $^{13}C$)*

Se preparan las muestras añadiendo aproximadamente 2,7 g de una mezcla 50/50 de tetracloroetano-d2/ortodiclorobenceno que contiene $Cr(AcAc)_3$ 0,025 M (tris(acetilacetonato)-cromo (III)) a 0,25 g de muestra en un tubo de RMN de 10 mm NORELL 1001-7. Las muestras se disuelven y se homogeneízan calentando el tubo y su contenido hasta 150 ºC usando un bloque térmico y una pistola térmica. Cada muestra se inspecciona visualmente para garantizar la homogeneidad.

Los datos se recogen usando un espectrómetro BRUKER 400 MHz equipado con una CRYOPROBE de alta temperatura DUAL DUL de BRUKER. Los datos se adquieren usando 320 transitorios por archivo de datos, un retraso de la repetición de pulsos de 6 segundos, ángulos de giro de 90 grados y desacoplamiento restringido inverso con una temperatura de la muestra de 120 ºC. Todas las mediciones se hacen en muestras no rotadas en modo bloqueado. Se deja que las muestras se equilibren térmicamente durante 7 minutos antes de la adquisición de los datos. Los desplazamientos químicos de RMN $^{13}C$ se referencian internamente a la triada EEE a 30,0 ppm.

*Identificación y cuantificación de diversos tipos de ramas en LDPE*

La Figura 1 muestra el espectro de RMN $^{13}C$ de un LDPE (muestra C-3 a continuación), e indica picos característicos resultantes de diversas longitudes de ramas. Solo se marcan los picos de identificación más importantes. Las asignaciones para los restantes picos se dan en la Tabla 2. C53 se refiere al tercer carbono en una rama de 5 carbonos contándose el metilo como el carbono 1.

Tabla 2

| Desplazamientos químicos característicos para las ramas de 1 a 6 o más carbonos como se observa en el polietileno | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Longitud de ramas | Metinos | Alfas | Betas | Bx1 (Metilo) | Bx2 | Bx3 | Bx4 | Bx5 | Bx6 |
| 1 | 33,3± | 37,6± | 27,5± | 20,0± | - | - | - | - | - |
| 2 | 39,8± | 34,1± | 27,3* | 11,1± | 26,8± | - | - | - | - |
| 3 | 37,9± | 34,6* | 27,3* | 14,7± | 20,3± | 37,0± | - | - | - |
| 4 | 38,2* | 34,6* | 27,3* | 14,1* | 23,4± | 29,6 | 34,2 | - | - |
| 5 | 38,2* | 34,6* | 27,3* | 14,1* | 22,9* | 32,7± | 26,9 | 34,6* | - |
| 6 o más | 38,2* | 34,6* | 27,3* | 14,1* | 22,9* | 32,2* | 30,4^ | 27,3* | 34,6* |
| Extremos de cadena de PE | - | - | - | 14,1* | 22,9* | 32,3* | 29,6^ | - | - |
| ± los valores son picos únicos que se pueden usar para ID y /o cuantificación.<br>* los valores indican que el desplazamiento se superpone con otra ramificación.<br>^ los valores indican que el desplazamiento no se resolvió/superpuso con un pico grande de 30 ppm. | | | | | | | | | |

*Determinación de la ramificación C5 (amilo)*

Se determinan las ramas C5 (amilo) por el pico a 32,7 ppm. Se determina el número de ramas C5 por 1000 carbonos totales haciendo la integral del espectro completo de LDPE, aproximadamente 40 a 5 ppm, a un valor de 1000, e integrando el pico a 32,7 ppm. La integral del pico a 32,7 ppm es entonces una medida directa del número de ramas C5 por 1000 carbonos. El ejemplo en la Figura 2 contiene 1,67 ramas C5/1000 C.

*Determinación de ramas C1 (metilo)*

Las ramas C1 dan como resultado picos a aproximadamente 20, 33,3, 37,6 y 27,5 ppm. La Figura 3 muestra un espectro de RMN $^{13}C$ de la muestra 384561 que se produjo usando propileno como agente de transferencia de cadenas (ATC) y, por tanto, presenta un nivel significativo de ramas C1 (metilo). Esto es debido a que el propileno actúa tanto como un ATC, además de como un comonómero, e introduce ramas C1 como se observaría en un LLDPE de etileno-propileno.

*Determinación de ramas C3 (propilo)*

Las ramas C3 dan como resultado picos a 37,9, 37,0, 20,3 y 14,7 ppm (y otros que se ocultarían en un espectro de LDPE). La Figura 4 muestra un espectro de RMN $^{13}C$ de un HDPE preparado con comonómero de penteno y, por tanto, que contiene ramas C3. Esta muestra particular también contiene un nivel muy bajo de ramificación C2 de buteno.

*Determinación de ramas C6+*

Se determinan algebraicamente ramificaciones C6 y más largas (C6+) en espectros de LDPE. Esto es debido a la superposición en los picos de ramas C4, C5 y C6+. Se pueden determinar independientemente C4 y C5, y su suma se resta de los picos que contienen contribuciones de dos o más de éstas. Las ramas C6+ se determinan por una medida directa de las ramas C6+ en LDPE, donde las ramas largas no se distinguen de los "extremos de cadena". Se usa el pico de 32,2 ppm, que representa el 3º carbono desde el extremo de todas las cadenas o ramas de 6 o más carbonos, para la determinación de C6+.

*Extracción de poli(alcóxido)*

A un frasco de 100 mL se añadieron 2,0 g de poli(alcóxido) injertado en LDPE pesado al 0,0001 g más próximo. A este sólido se añadieron 50 +/- 1 g de tetrahidrofurano de calidad para HPLC, y la mezcla se agitó durante 48 horas. La mezcla se filtró a través de un papel de filtro sin cenizas de Nº 41 en un frasco tarado de 56,7 g (2 onzas). El disolvente se evaporó a sequedad bajo una corriente de nitrógeno durante la noche. Los sólidos sin disolver también se secaron durante la noche bajo una corriente de nitrógeno. Se pesó el residuo de la disolución de tetrahidrofurano

ya que eran los sólidos sin disolver secados. El porcentaje de material extraído se determinó por la siguiente fórmula: ((masa de residuo / (masa de residuo + masa de sólidos sin disolver))*100.

*Espectroscopía dinámico-mecánica (DMS)*

Se moldea por compresión resina en una placa circular de 3 mm de espesor x 2,54 cm (1 pulgada) a 177 ºC (350 ºF) durante 5 minutos bajo 10,5 MPa (1500 psi) de presión en aire. Entonces, la muestra se saca de la prensa y se pone en la encimera para enfriarse.

Se realiza reología de fusión, barridos de frecuencia a temperatura constante, usando un "sistema de expansión reométrica avanzado (abreviadamente en lo sucesivo ARES por la expresión inglesa *Advanced Rheometric Expansion System*)" de TA Instruments equipado con placas paralelas de 25 mm, bajo una purga con nitrógeno. La muestra se pone sobre la placa y se permite que se funda durante cinco minutos a 190 ºC. Entonces se acercan las placas a 2 mm, se corta la muestra y entonces se empieza el ensayo. El método tiene un retardo de cinco minutos adicionales integrado, para permitir el equilibrio de la temperatura. Los experimentos se realizan a 190 ºC a lo largo de un intervalo de frecuencia de 0,1 a 100 rad/s. La amplitud de la deformación es constante a 10 %. Se analiza la respuesta del esfuerzo en términos de amplitud y fase, de las que se calculan el módulo de almacenamiento (G'), el módulo de pérdida (G"), la viscosidad dinámica η* y tg (δ).

*Preparación de muestras (polímero inventivo)*

Se añade al reactor PEGPG (poli(etilenglicol-ran-propilenglicol)) disponible de Aldrich, Mn promedio de 12.000, viscosidad de 35 Pa·s (35.000 cSt) a 25 ºC). Después de cerrar el reactor discontinuo de acero inoxidable de alta presión de 100 mL, se enciende el agitador a 1000 rpm (revoluciones por minuto). Se desoxigena el reactor aplicando vacío en el sistema y presurizando con nitrógeno. Esto se repite tres veces. Entonces se presuriza el reactor con etileno hasta 200.000 kPa (2000 bar) mientras está a temperatura ambiente y luego se descarga. Esto se repite tres veces. En la descarga final de etileno del reactor, la presión se reduce solo a una presión de aproximadamente 10.000 kPa (100 bares), donde se inicia el ciclo de calentamiento del reactor. Tras alcanzarse una temperatura interna de aproximadamente 225 ºC, entonces se presuriza el reactor con etileno hasta la presión inicial. Se agita la mezcla de etileno/PEGPG y se mantiene a 225 ºC durante al menos 30 minutos. Entonces se usa etileno para barrer 1,32 mL de una mezcla de 0,2395 mmol/mL de propionaldehído como agente de transferencia de cadenas, 0,00599 mmol/mL de peróxido de di-terc-butilo y 0,00239 mmol/mL de peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo como iniciadores en n-heptano en el reactor. Un aumento en la presión conjuntamente con la adición de iniciador causa que se polimericen por radicales libres los monómeros de etileno. La polimerización conduce a un aumento de temperatura. Después de permitir que el reactor continúe la mezcla durante 5 minutos y el enfriamiento hasta 225 ºC, se barre con etileno en el reactor una segunda inyección de 1,32 mL de una mezcla de 0,00599 mmol/mL de peróxido de di-terc-butilo y 0,00239 mmol/mL de peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo en n-heptano. Un aumento en la presión conjuntamente con la adición de iniciador causa que polimericen por radicales libres los monómeros de etileno. La segunda polimerización conduce a un aumento de temperatura. Se hace una tercera inyección de iniciador a las mismas condiciones de alimentación que la segunda. El polímero formado se purga con etileno fuera del reactor a 160.000 kPa (1600 bares) durante 5 minutos. Con este procedimiento se preparan 4 muestras. Se combinan las muestras PEGPG-1 y -2 y las muestras PEGPG-3 y -4 para formar dos muestras más grandes. Las condiciones de proceso se dan en las Tablas 3A - 3D. El perfil de RMN $^{13}C$ se muestra en la Figura 5.

Tabla 3A

| Condiciones de polimerización para la primera y segunda inyección de iniciador de PEGPG | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Ejemplo | serie Nº | m (PEGPG) | $p_{inicial,1}$ | $p_{máx,1}$ | $T_{inicial,1}$ | $T_{máx,1}$ |
| | - | g | kPa (bares) | kPa (bares) | ºC | ºC |
| 2 | PEGPG-1 | 2,34 | 145000 (1450) | 175.000 (1750) | 225 | 275 |
| 2 | PEGPG-2 | 2,34 | 145000 (1450) | 175.000 (1750) | 225 | 270 |
| 1 | PEGPG-3 | 3,11 | 140.000 (1400) | 170.000 (1700) | 225 | 270 |
| 1 | PEGPG-4 | 3,11 | 140.000 (1400) | 170.000 (1700) | 225 | 270 |

Tabla 3B

| Condiciones de polimerización para la primera y segunda inyección de iniciador de PEGPG | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Ejemplo | serie Nº | $p_{inicial,2}$ | $p_{máx,2}$ | $T_{inicial,2}$ | $T_{máx,2}$ |
| | - | kPa (bares) | kPa (bares) | ºC | ºC |
| 2 | PEGPG-1 | 150.000 (1500) | 178.000 (1780) | 225 | 270 |
| 2 | PEGPG-2 | 150.000 (1500) | 178.000 (1780) | 225 | 265 |
| 1 | PEGPG-3 | 148.000 (1480) | 175.000 (1750) | 225 | 270 |
| 1 | PEGPG-4 | 148.000 (1480) | 175.000 (1750) | 225 | 260 |

Tabla 3C

| Condiciones de polimerización para la tercera inyección de iniciador de PEGPG | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Ejemplo | serie Nº | $p_{inicial,3}$ | $p_{máx,3}$ | $T_{inicial,3}$ | $T_{máx,3}$ | $p_{final}$ |
| | - | kPa (bares) | kPa (bares) | ºC | ºC | kPa (bares) |
| 2 | PEGPG-1 | 150.000 (1500) | 178.000 (1780) | 225 | 270 | 150.000 (1500) |
| 2 | PEGPG-2 | 150.000 (1500) | 178.000 (1780) | 225 | 260 | 150.000 (1500) |
| 1 | PEGPG-3 | 148.000 (1480) | 175.000 (1750) | 225 | 265 | 150.000 (1500) |
| 1 | PEGPG-4 | 150.000 (1500) | 178.000 (1780) | 225 | 260 | 150.000 (1500) |

Tabla 3D

| Condiciones de polimerización para la tercera inyección de iniciador de PEGPG | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Ejemplo | serie Nº | m (PEGPG-injerto-PE) | conversión de etileno | % de PEGPG en el producto final |
| | - | g | | |
| 2 | PEGPG-1 | 17,14 | 12,2 | 13,7 |
| 2 | PEGPG-2 | 15,24 | 10,3 | 15,4 |
| 1 | PEGPG-3 | 16,39 | 9,8 | 19,0 |
| 1 | PEGPG-4 | 14,94 | 8,4 | 20,8 |

Tabla 4

| Resultados del injerto de poli(alcóxido) | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Muestra | ID de muestra | % total en peso de PEGPG (RMN) | % en peso de PEGPG libre (extraíble)[i] | relación p/p de PEGPG/LDPE |
| 1 | 201001120-47A | 13,9 ±0,5 | 7,3 | 0,16 |

*Índice de fusión, relación de índices de fusión $I_{10}/I_2$ y densidad*

La Tabla 5A muestra el índice de fusión ($I_2$) medido, la relación de índices de fusión ($I_{10}/I_2$) y la densidad de los ejemplos en comparación con LDPE comercial de índice de fusión comparable. Los ejemplos muestran relaciones de índices de fusión ($I_{10}/I_2$) mucho mayores (19,1 y 22,0) incluso a sus índices de fusión relativamente altos ($I_2$) de 13,7 y 15,2 en comparación con los ejemplos comparativos ($I_{10}/I_2$ = 9,7 - 9,9 y $I_2$ = 11,7 - 24,7). Las densidades de

los ejemplos son altas (0,9349 - 0,9353 g/cm$^3$), que es densidad más alta que la que normalmente se puede lograr para LDPE comercial. Las densidades de los Ejemplos comparativos comerciales de LDPE son mucho más bajas a 0,9181 - 0,9226 g/cm$^3$.

Tabla 5A

| Propiedades de polímeros de PE-injerto-PEGPG y dos polímeros de LDPE comparativos | | | |
|---|---|---|---|
| Ejemplo | IF ($I_2$) (g/10 min) | $I_{10}/I_2$ | Densidad (g/cm$^3$) |
| 1 | 13,7 | 22,0 | 0,9349 |
| 2 | 15,2 | 19,1 | 0,9353 |
| C-1 | 11,7 | 9,7 | 0,9181 |
| C-2 | 24,7 | 9,9 | 0,9226 |

La Tabla 5B informa del índice de fusión (para referencia) y las propiedades de peso molecular de los Ejemplos y Ejemplos comparativos y la Figura 6 muestra una representación de la distribución de pesos moleculares. Para un índice de fusión (IF) dado, los Ejemplos muestran un peso molecular medio numérico $M_w$ más bajo, distribución de pesos moleculares $M_w/M_n$ más baja y niveles de ramificación de cadenas más bajo como se indica por $LCB_f$ y gpcBR en comparación con los Ejemplos comparativos. La Figura 6 muestra visualmente esta estrecha distribución de pesos moleculares.

Tabla 5B

| Propiedades de polímeros de PE-injerto- PEGPG y polímeros de LDPE comparativos | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ejemplo | IF ($I_2$) (g/10 min) | $M_w$ (g/mol) | $M_n$ (g/mol) | $M_w/M_n$ | $M_z$ (g/mol) | $LCB_f$ | gpcBR |
| 1 | 13,7 | 56,870 | 9,530 | 5,97 | 180.000 | 1,38 | 0,927 |
| 2 | 15,2 | 52,340 | 10,210 | 5,13 | 153,200 | 1,51 | 0,859 |
| C-1 | 11,7 | 118,660 | 10,940 | 10,85 | 540,900 | 3,38 | 2,93 |
| C-2 | 24,7 | 80,550 | 7,510 | 10,73 | 418,700 | 2,35 | 1,79 |

La Tabla 5C informa del índice de fusión y la densidad (para referencia) y las propiedades de DSC de los Ejemplos y Ejemplos comparativos. En comparación con los Ejemplos comparativos que son de densidad más baja, los Ejemplos tienen un punto de fusión similar, cristalinidad o calor de fusión más bajos, y un punto de cristalización de similar a más bajo. La relación entre el punto de fusión y la densidad y el calor de fusión y la densidad para los Ejemplos, Ejemplos comparativos y LDPE comerciales se da en la Figura 7 y 8, respectivamente. A una densidad dada, las muestras de la presente invención tienen un punto de fusión más bajo y un calor de fusión más bajo que los LDPE comerciales y Ejemplos comparativos.

Tabla 5C

| Propiedades de polímeros de PE-injerto-PEGPG y polímeros de LDPE comparativos | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Ejemplo | IF ($I_2$) (g/10 min) | Densidad (g/cm$^3$) | $T_m$ (ºC) | Calor de Fusión (J/g) | % de crist. | $T_c$ (ºC) |
| 1 | 13,7 | 0,9349 | 107,2 | 129,8 | 44,5 | 94,4 |
| 2 | 15,2 | 0,9353 | 107,5 | 127,6 | 43,7 | 96,3 |
| C-1 | 11,7 | 0,9181 | 106,0 | 137,6 | 47,1 | 94,4 |
| C-2 | 24,7 | 0,9226 | 109,8 | 147,1 | 50,4 | 99,2 |

La temperatura de fusión frente a la densidad se muestra en la Figura 7. El calor de fusión frente a la densidad se muestra en la Figura 8.

*Ramificación de cadena corta*

Todos los valores son en ramas por 1000 carbonos totales, excepto como se indica en la Tabla 6. Los valores de ramificaciones para muestras injertadas se calculan basándose en los carbonos observados totales, que incluyen los del polímero injertado (PDMS) y basados en los carbonos de LDPE solo. No se observan ramas C3 (propilo) en ninguna de las muestras.

Tabla 6

| Ramificación de cadena corta de Muestra y Muestras comparativas | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Muestra | ID de muestra | C1 | C5 (amilo) | | |
| 1 | 201001120-42A (PEG/PPG) | 0 | 2,07 | +/- | 0,21 |
| C-1 | 326231 | 0 | 2,41 | +/- | 0,24 |
| C-2 | 384561 | 3,45 | 1,71 | +/- | 0,17 |
| C-3 | 272553 | 0 | 1,67 | +/- | 0,17 |

La Tabla 7 muestra los datos de frecuencia y viscosidad como se miden por espectroscopía dinámico-mecánica (DMS) de los Ejemplos inventivos y Ejemplos comparativos y la Figura 9 muestra estos datos representados. Como puede apreciarse, los Ejemplos tienen una mayor relación de viscosidad (11,8 - 12,6) en comparación con los Ejemplos comparativos (3,29 - 6,06), que indica la buena sensibilidad al cizallamiento (disminución en la viscosidad al aumentar la velocidad de cizallamiento) y procesabilidad. La Figura 9 muestra que los Ejemplos tienen mayores viscosidades a bajo cizallamiento y menores viscosidades a alto cizallamiento en comparación con los Ejemplos comparativos de índice de fusión similar.

Tabla 7

| Datos de reología de fusión por DMS de polímeros de PE-injerto-PEGPG y Ejemplos comparativos | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Viscosidad en Pa·s | Viscosidad en Pa·s | Viscosidad en Pa·s | Viscosidad en Pa·s |
| Frecuencia (rad/s) | Ejemplo 1 | Ejemplo 2 | Ejemplo comparativo 1 | Ejemplo comparativo 2 |
| 0,100 | 1.861 | 3.035 | 1.280 | 526 |
| 0,158 | 1.666 | 2.762 | 1.258 | 526 |
| 0,251 | 1.479 | 2.483 | 1.214 | 525 |
| 0,398 | 1.306 | 2.214 | 1.154 | 520 |
| 0,631 | 1.145 | 1.954 | 1.078 | 509 |
| 1,000 | 996 | 1.707 | 992 | 493 |
| 1,585 | 860 | 1.478 | 899 | 471 |
| 2,512 | 735 | 1.268 | 803 | 444 |
| 3,981 | 622 | 1.076 | 708 | 411 |
| 6,310 | 521 | 903 | 616 | 376 |
| 10,000 | 432 | 751 | 530 | 338 |
| 15,849 | 355 | 617 | 450 | 299 |
| 25,119 | 289 | 503 | 378 | 261 |
| 39,811 | 233 | 405 | 315 | 224 |

| Datos de reología de fusión por DMS de polímeros de PE-injerto-PEGPG y Ejemplos comparativos | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Viscosidad en Pa·s | Viscosidad en Pa·s | Viscosidad en Pa·s | Viscosidad en Pa·s |
| Frecuencia (rad/s) | Ejemplo 1 | Ejemplo 2 | Ejemplo comparativo 1 | Ejemplo comparativo 2 |
| 63,096 | 186 | 324 | 259 | 191 |
| 100,000 | 147 | 257 | 211 | 160 |
| | | | | |
| Viscosidad a 0,1 rad/s (Pa·s) | 1.861 | 3.035 | 1.280 | 526 |
| Viscosidad a 100 rad/s (Pa·s) | 147 | 257 | 211 | 160 |
| Relación de viscosidades (V 0,1/V 100) | 12,6 | 11,8 | 6,06 | 3,29 |

Los polímeros inventivos presentan mayores relaciones de viscosidades que los polímeros comparativos y esto es indicativo de mejor procesabilidad. Los datos se ilustran gráficamente en la Figura 9.

Aunque la invención se ha descrito con cierto detalle en la descripción precedente de las realizaciones preferidas, este detalle es para el fin primario de ilustración.

**REIVINDICACIONES**

1. Un polímero que comprende unidades derivadas de etileno y poli(alcóxido) en donde una porción del etileno se une a uno o más átomos de carbono del esqueleto del poli(alcóxido), teniendo el polímero al menos 0,15 unidades de ramas de amilo $C_5$ por 1000 átomos de carbono, basado en el número de átomos de carbono en la porción de etileno unida a uno o más átomos de carbono del esqueleto del poli(alcóxido), excluyendo los átomos de carbono que forman parte del poli(alcóxido), y ramas de propilo no detectables, como se ha determinado por resonancia magnética nuclear (RMN) $^{13}C$.

2. El polímero de la reivindicación 1, en donde el polímero comprende al menos una rama polimérica basada en etileno unida a un átomo de carbono del esqueleto del poli(alcóxido).

3. El polímero de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el polímero comprende ramas de metilo no detectables como se ha determinado por RMN $^{13}C$.

4. El polímero de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que tiene una densidad de al menos 0,92 g/cm$^3$.

5. El polímero de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que menos de 60 por ciento en peso del poli(alcóxido) es extraíble por extracción con disolvente.

6. El polímero de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que tiene una temperatura de fusión Tm del pico en ºC y densidad en g/cm$^3$ que cumple la relación matemática:

$$Tm < 771{,}5\ (ºC \cdot cm^3/g) \times (densidad) - 604\ (ºC).$$

7. El polímero de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que tiene un calor de fusión ($H_f$) en Julios/gramos (J/g) y densidad en g/cm$^3$ que cumple la relación matemática:

$$H_f < 2333\ (J \cdot cm^3/g^2) \times (densidad) - 2009\ (J/g).$$

8. Una composición que comprende el polímero de cualquiera de las reivindicaciones 1 -7.

9. Un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de la composición de la reivindicación 8.

10. El artículo de la reivindicación 9 en forma de una película.

11. Un proceso para formar un polímero que comprende unidades derivadas de etileno y poli(alcóxido), comprendiendo el proceso:

A. Hacer reaccionar al menos un poli(alcóxido) con etileno en presencia de un iniciador de radicales libres en un primer reactor o una primera parte de un reactor de múltiples partes; y

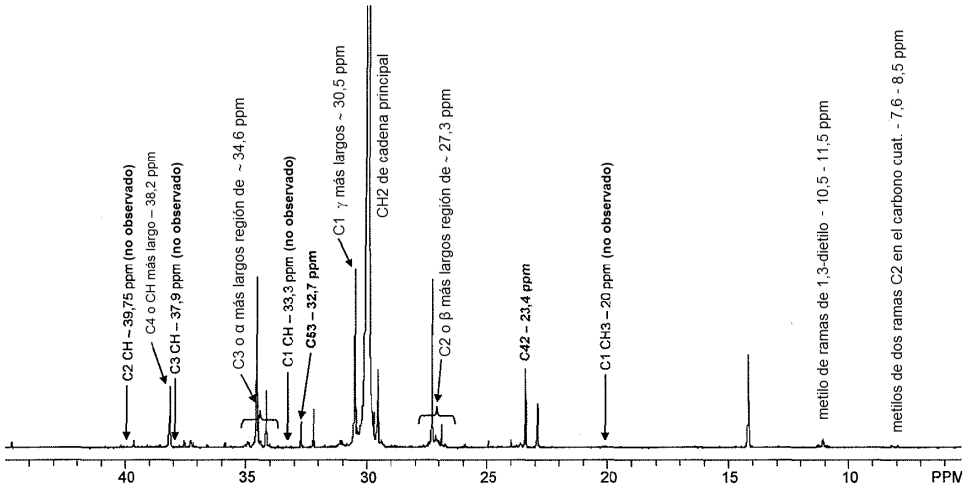
B. Hacer reaccionar el poli(alcóxido) con etileno adicional en presencia del iniciador de radicales libres para formar una rama polimérica basada en etileno unida al poli(alcóxido) en al menos otro reactor o una parte posterior del reactor de múltiples partes.

12. El proceso de la reivindicación 11, en el que la rama polimérica basada en etileno se forma por un monómero de etileno que se une con el poli(alcóxido) para formar un resto de etileno-poli(alcóxido), y el resto resultante se polimeriza con al menos un monómero de etileno adicional para formar la rama polimérica basada en etileno.

13. El proceso de la reivindicación 11, en el que la rama polimérica basada en etileno se forma antes de la etapa A en un reactor separado del primer reactor o reactor de múltiples partes, y la etapa A comprende injertar la rama polimérica basada en etileno en el poli(alcóxido).

**Figura 1**

**Espectro de RMN $^{13}C$ de LDPE que muestra la localización de picos característicos de diferentes tipos de ramas**




C53 se refiere al 3º carbono en una rama de 5 carbonos, contándose el metilo como el carbono 1.

**Figura 2**

**Espectro de RMN $^{13}C$ de LDPE que muestra un ejemplo de cuantificación de ramas C5/1000 C**

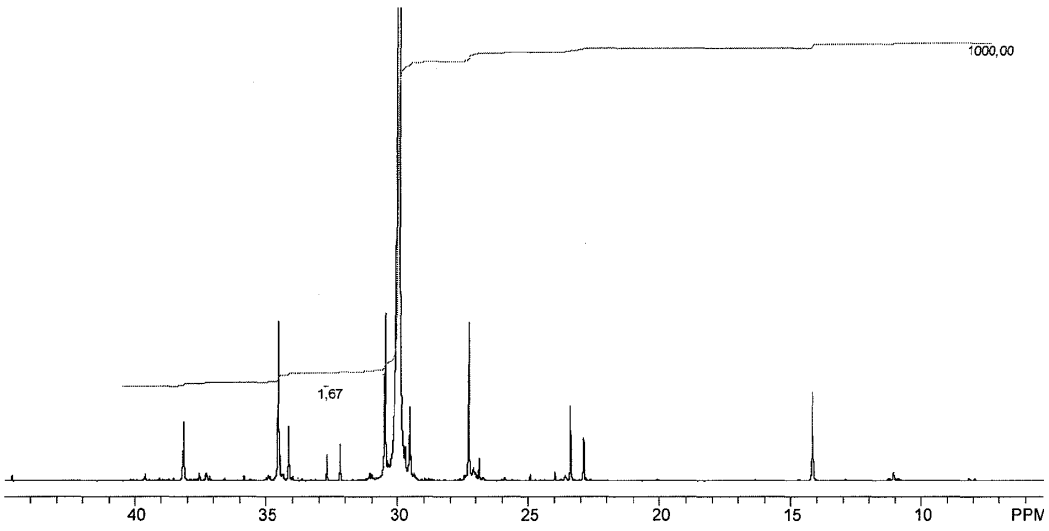


**Figura 3**

**Espectro de RMN $^{13}C$ de LDPE que contiene ramas C1**

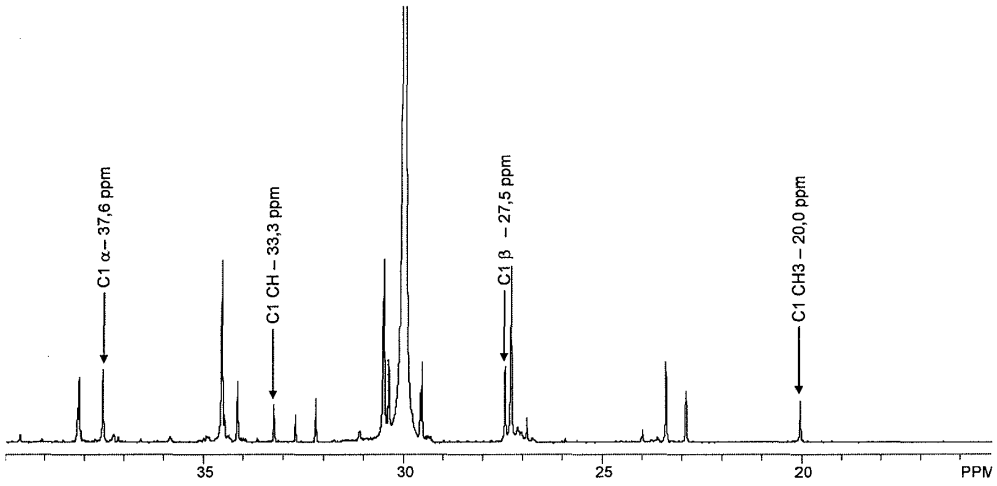



**Figura 4**

**Espectro de RMN $^{13}C$ de HDPE que contiene ramas C3 (propilo) de un comonómero de penteno**

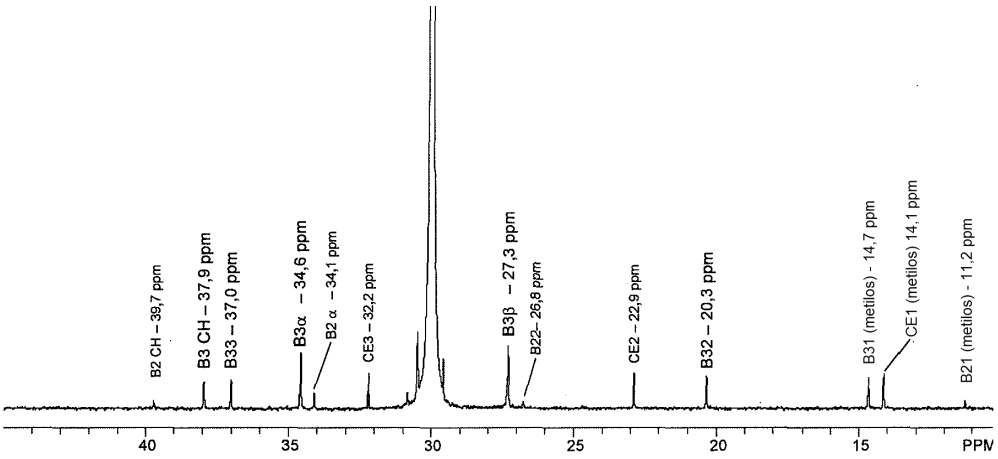


**Figura 5**

**Espectro de RMN $^{13}C$ de un polímero de PEGPG-LDPE inventivo representativo que muestra los picos característicos de PEGPG**

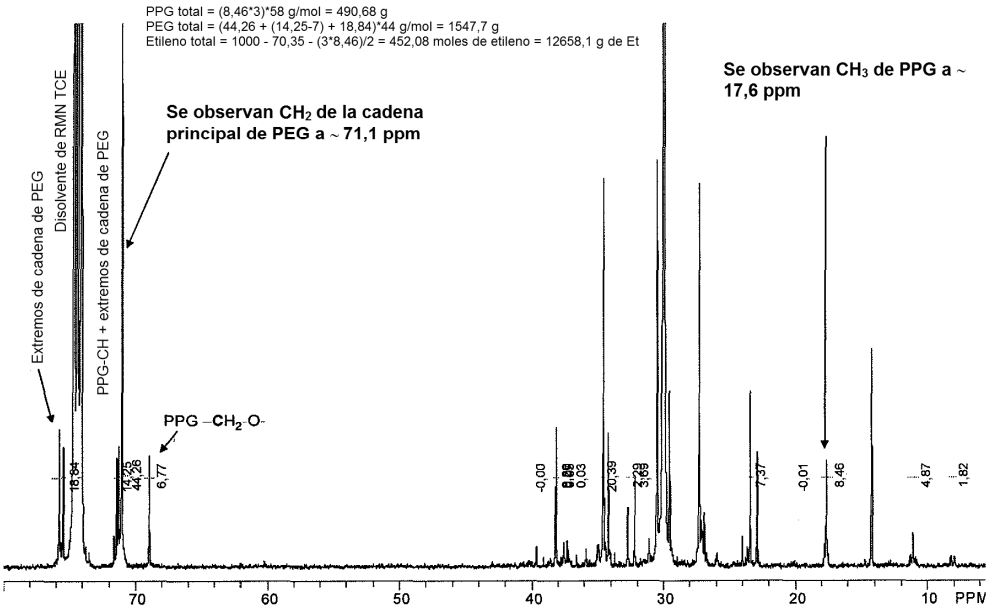



**Figura 6**

**Distribución de pesos moleculares de Ejemplos y Ejemplos comparativos**

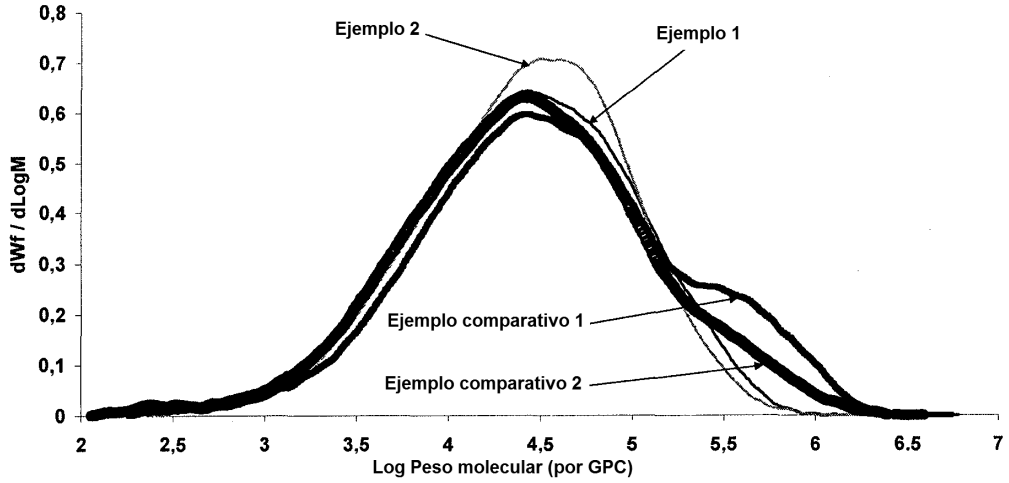


**Figura 7**

**Relación de la temperatura de fusión del pico Tm y la densidad de Ejemplos, LDPE comercialmente disponible y polímeros comparativos**

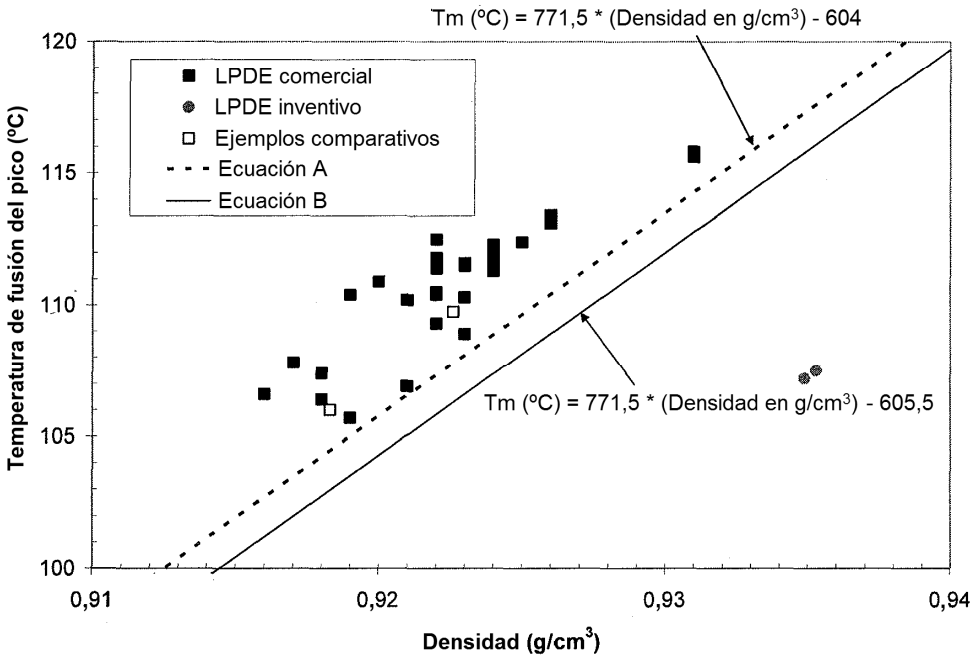


**Figura 8**

**Relación del calor de fusión y la densidad de Ejemplos, LDPE comercialmente disponible y polímeros comparativos**

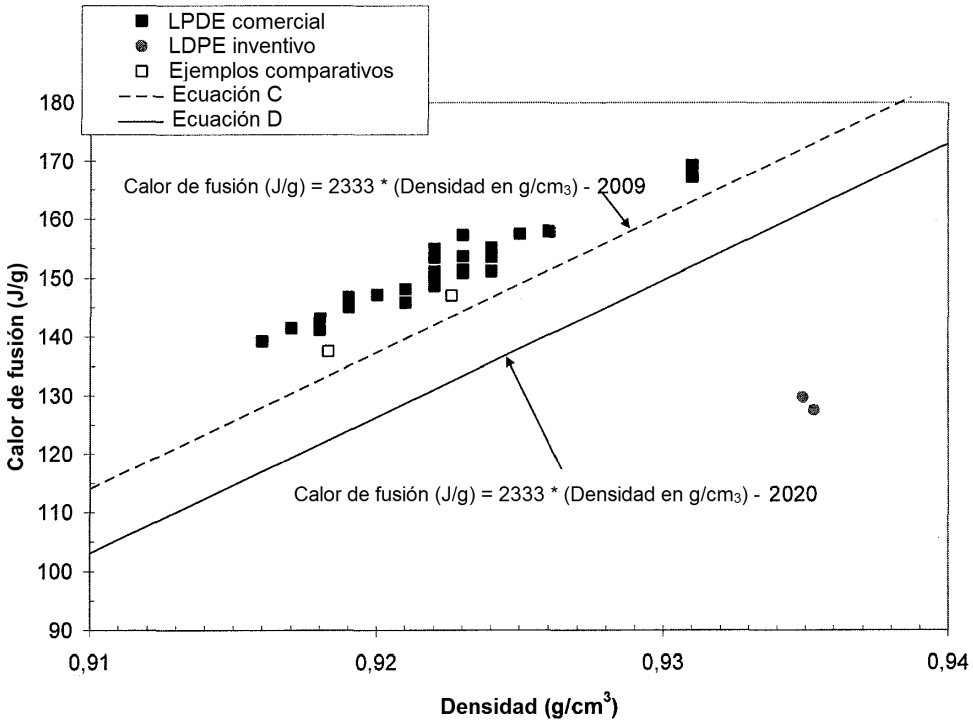
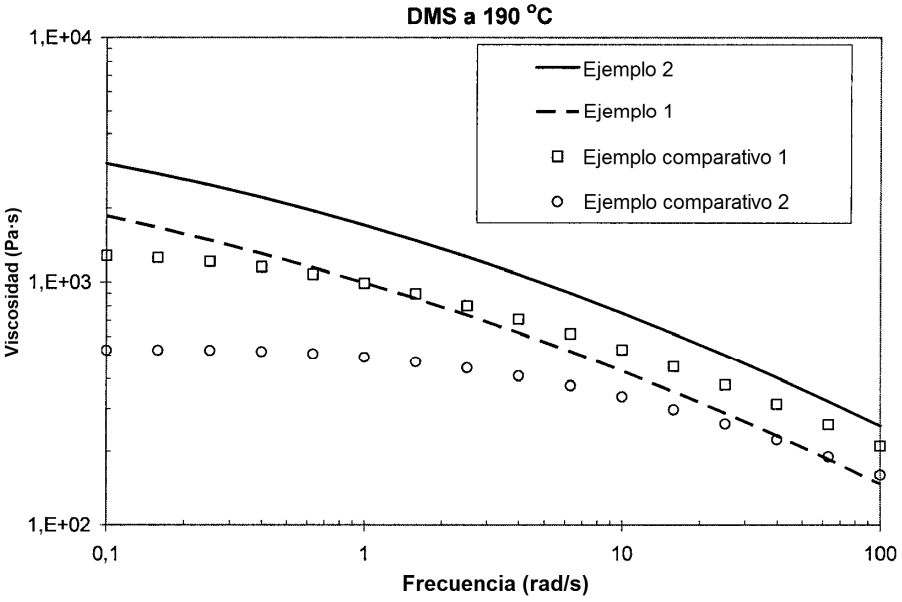


**Figura 9**

**Superposición de espectroscopía dinámico-mecánica (DMS) de Ejemplos y Ejemplos comparativos**