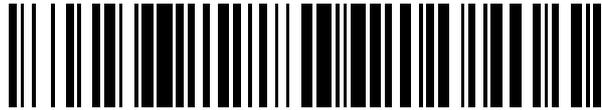


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 709 602**

51 Int. Cl.:

**C08F 10/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.03.2013 PCT/US2013/029881**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.01.2014 WO14003837**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.03.2013 E 13710275 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.11.2018 EP 2867261**

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

30 Prioridad:

**27.06.2012 US 201261664956 P**

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

**16.04.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**OSBY, JOHN O.**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**Observaciones:**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 709 602 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Polímeros basados en etileno y procedimientos para los mismos

## Antecedentes

- 5 El polietileno de baja densidad (PEBD) convencional tiene una buena procesabilidad, sin embargo, cuando se usa en la aplicación en películas, todavía se desea una resistencia del fundido incrementada.
- La publicación de EE.UU. n.º 2008/0242809 divulga un procedimiento para la preparación de un copolímero de etileno y un comonómero, y donde la polimerización tiene lugar en un reactor tubular, a una temperatura máxima entre 290°C y 350°C. El comonómero es un di(met)acrilato funcional o superior y se usa el comonómero en una cantidad entre 0,008 por ciento en mol y 0,200 por ciento en mol, con respecto a la cantidad de copolímero de etileno.
- 10 La publicación internacional n.º WO 2012/057975 proporciona un polímero basado en etileno formado a partir de al menos los siguientes: etileno y un "agente de transferencia de cadena monomérico", que comprende un "extremo de copolimerización" y un "extremo de transferencia de cadena".
- La publicación internacional n.º WO 2007/110127 divulga una composición de recubrimiento por extrusión que comprende un copolímero de etileno. El copolímero de etileno se obtiene mediante un procedimiento de polimerización en un reactor tubular, a una temperatura máxima entre 300°C y 350°C, y el comonómero es un  $\alpha,\omega$ -alcadieno bifuncional.
- 15 La patente de EE.UU. n.º 5.539.075 divulga la polimerización de etileno y al menos un monómero, que es copolimerizable con etileno, e incluye un comonómero poliinsaturado que tiene una cadena de al menos ocho átomos de carbono y al menos dos dobles enlaces no conjugados, de los cuales al menos uno es terminal. La polimerización tiene lugar a una presión de 100-300MPa y una temperatura de 80°-300°C, bajo la acción de un iniciador de radicales.
- 20 El comonómero poliinsaturado es preferentemente un  $\alpha,\omega$ -alcadieno que tiene 8-16 átomos de carbono, y lo más preferente 1,9-decadieno. Aparte del comonómero poliinsaturado, la polimerización también puede implicar otro monómero insaturado de vinilo, que contenga preferentemente al menos un grupo funcional seleccionado de grupos hidroxilo, grupos alcoxi, grupos carbonilo, grupos carboxilo y grupos éster. Los copolímeros de etileno producidos
- 25 tienen un grado incrementado de insaturación, que se puede usar para reticular el copolímero de etileno o grupos reactivos de injerto.
- La publicación internacional n.º WO 97/45465 divulga un copolímero de etileno insaturado, un procedimiento para producirlo, y su uso para producir estructuras reticuladas. El copolímero de etileno insaturado comprende un polímero obtenido mediante polimerización por radicales, a través de un procedimiento de alta presión de etileno a y al menos
- 30 un monómero, que sea copolimerizable con etileno, e incluye un comonómero diinsaturado de fórmula (I):  $H_2C=CH-O-R-CH=CH_2$ , en la que  $R = -(CH_2)_m-O-$ ,  $-(CH_2CH_2O)_n-$ , o  $-CH_2-C_6H_{10}-C H_2-O-$ ,  $m = 2-10$ , y  $n = 1-5$ . Preferentemente, el comonómero de fórmula (I) es éter divinílico de 1,4-butanodiol.
- Tung, L.H., *et al.*, Preparation of Polystyrene with Long Chain Branches via Free Radical Polymerization, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., (1981), 19, 2027-39 divulga el uso de pequeñas cantidades de monómeros de transferencia
- 35 de cadena para copolimerizarse con estireno, en forma de radicales libres. De los comonómeros examinados, vinilbenciltiol proporcionó poliestireno con una estructura ramificada. Se divulga que las ramificaciones se producen principalmente en el extremo de bajo peso molecular de la distribución. También se descubrió que vinilbenciltiol era un agente eficaz para la ampliación de la distribución del peso molecular.
- Tung, L.H., Branching Kinetics in Copolymerization of Styrene with a Chain-Transfer Monomer, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., (1981), 19, 3209-3217 divulga el uso de cinéticas de polimerización para calcular el peso molecular teórico
- 40 y el grado de ramificación, para la polimerización con estireno con un monómero de transferencia de cadena (por ejemplo, vinilbenciltiol).
- Liu, J., *et al.*, Branched Polymer via Free Radical Polymerization of Chain Transfer Monomer: A Theoretical and Experimental Investigation, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., (2007), 46, 1449-59 divulga un modelo matemático
- 45 para la polimerización por radicales libres de monómeros de transferencia de cadena, que contiene tanto grupos vinilo polimerizables como grupos telógenos. La arquitectura molecular del polímero se divulga como que se pronostica de acuerdo con el modelo desarrollado, que se validó experimentalmente mediante la homopolimerización de 4-vinilbenciltiol (VBT) y su copolimerización con estireno.
- La patente de EE.UU. 3.542.749 divulga copolímeros de etileno que contienen etileno polimerizado y acrilato de oleilo, acrilato de erucilo, N-oleilacrilamida, nerucilacrilamida polimerizados o cualquier mezcla de los mismos. Se divulgan dichos copolímeros y combinaciones de dichos copolímeros con homopolímeros de etileno como que presentan un
- 50 bajo coeficiente de fricción y buenas propiedades antibloqueantes, cuando se forman en películas.
- La publicación de patente de EE.UU. 2009/0253878 divulga un polímero de poliolefina que comprende uno o más grupos metacrililo polimerizables terminales y un procedimiento para preparar los mismos. El polímero se prepara
- 55 mediante una reacción de copolimerización sin cambio de recipiente de una olefina, tal como etileno, y un comonómero

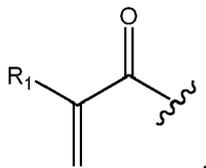
heterobifuncional que comprende un grupo metacrililoilo, catalizada mediante un catalizador de  $\alpha$ -diimina con metal de transición tardía, que sea selectivamente no reactivo frente a los grupos metacrililoilo. Los grupos metacrililoilo terminales en el polímero son reactivos en otras reacciones de polimerización. La patente de EE.UU. 5.763.629 divulga un procedimiento para preparar (met)acrilatos de glicidilo alcoxilados. Véase también el documento WO 2012/084787 para reacciones simuladas adicionales.

Sin embargo, como se analiza, sigue existiendo la necesidad de obtener polímeros basados en etileno, tal como polietileno de baja densidad (PEBD), con resistencia del fundido mejorada, especialmente para aplicaciones en películas y en recubrimientos por extrusión. Estas necesidades y otras se han satisfecho mediante la siguiente invención.

10 **Sumario de la invención**

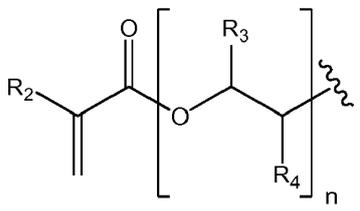
La invención proporciona un polímero basado en etileno formado a partir de hacer reaccionar al menos los siguientes: etileno y al menos un polieno asimétrico, que comprende un "extremo alfa, beta insaturado" y un "extremo con doble enlace C-C", y en el que la reacción tiene lugar en presencia de al menos un iniciador de radicales libres; en el que el polímero basado en etileno comprende etileno y al menos un polieno asimétrico como las únicas unidades monoméricas; y en el que el "extremo alfa, beta insaturado" del polieno asimétrico se selecciona del grupo que consiste en los siguientes:

a)



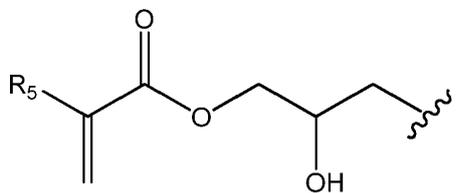
en el que R1 se selecciona de H o alquilo C1-C6;

20 b)



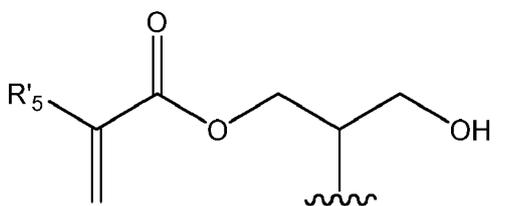
en el que R2 se selecciona de H o alquilo C1-C6; R3 se selecciona de H, CH<sub>3</sub>, o CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>; R4 se selecciona de H, CH<sub>3</sub>, o CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>; y n es desde 1 a 50; y en el que, cuando R3 es CH<sub>3</sub> o CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, entonces R4 es H; y, cuando R4 es CH<sub>3</sub> o CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, entonces R3 es H;

25 c)



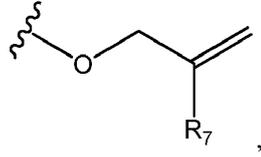
en el que R5 se selecciona de H o alquilo C1-C6; y

d)



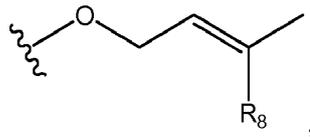
en el que R<sup>5</sup> se selecciona de H o alquilo C1-C6; y en el que el "extremo con doble enlace C-C" del polieno asimétrico se selecciona del grupo que consiste en los siguientes:

1)



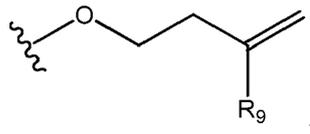
5 en el que R<sup>7</sup> se selecciona de H o alquilo C1-C6;

2)



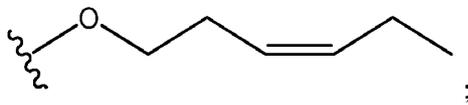
en el que R<sup>8</sup> se selecciona de H o alquilo C1-C6;

3)

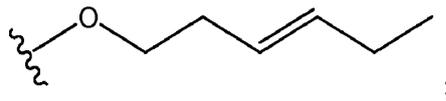


10 en el que R<sup>9</sup> se selecciona de H o alquilo C1-C6;

4)

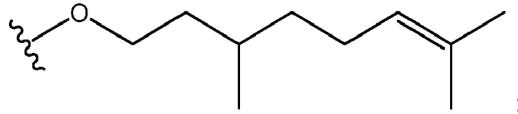


5)

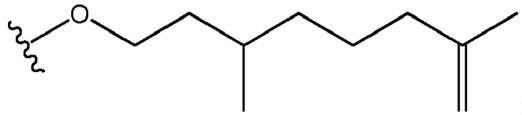


15

6)

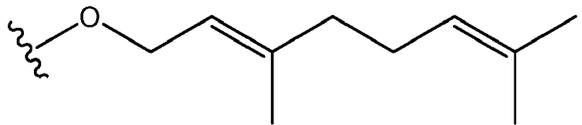


7)

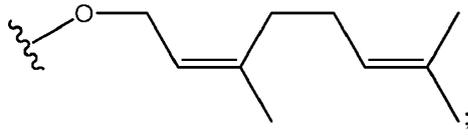


20

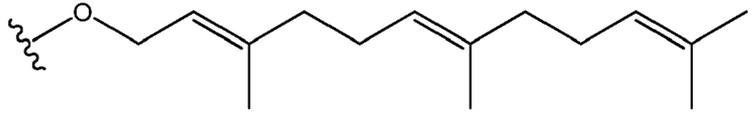
8)



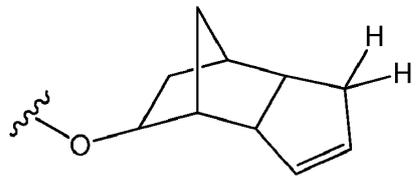
9)



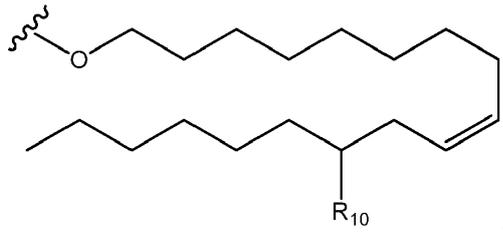
10)



5 11)

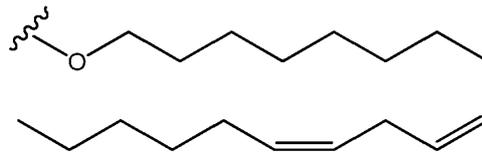


12)

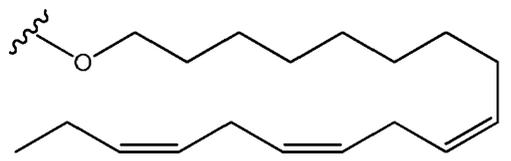


en el que R<sub>10</sub> se selecciona de H u OH;

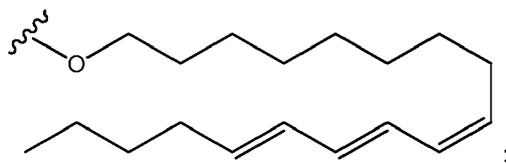
10 13)



14)

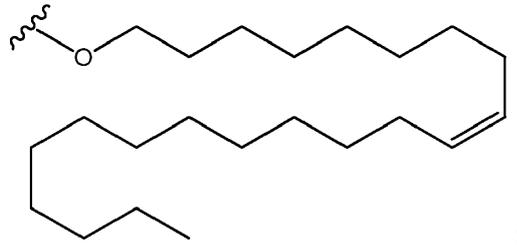


15)

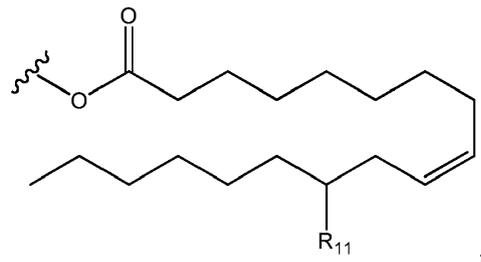


15

16)

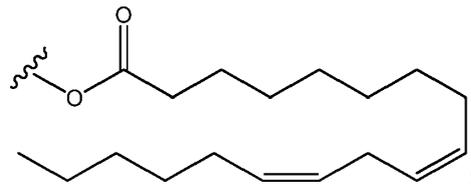


17)

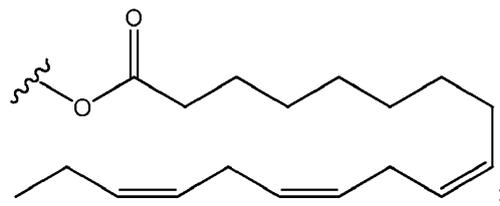


5 en el que R11 se selecciona de H u OH;

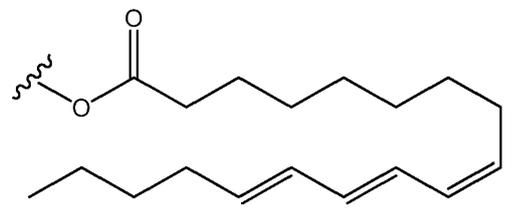
18)

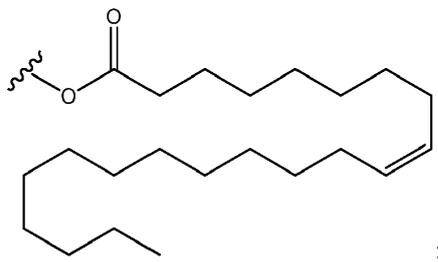


19)

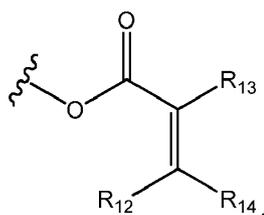


10 20)



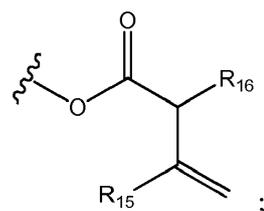


21)



5 en el que R12 se selecciona de H o alquilo C1-C6; R13 se selecciona de H o alquilo C1-C6; y R14 se selecciona de H o alquilo C1-C6 o Ph; y

22)



10 en el que R15 se selecciona de H o alquilo C1-C6; R16 se selecciona de H o alquilo C1-C6; y en el que el polímero basado en etileno comprende, en forma reaccionada, menos de, o igual a, 10mol de polieno asimétrico por 1000mol de carbonos de cadena principal de polímero basado en etileno, en base al peso del polímero.

### Descripción detallada

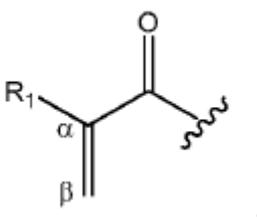
15 Como se analiza anteriormente, la invención proporciona un polímero basado en etileno a partir de hacer reaccionar al menos los siguientes: etileno y al menos un polieno asimétrico, que comprende un "extremo alfa, beta insaturado" y un "extremo con doble enlace C-C", y en el que la reacción tiene lugar en presencia de al menos un iniciador de radicales libres.

El polímero basado en etileno puede comprender una combinación de dos o más modos de realización como se describe en el presente documento.

En un modo de realización, el polieno asimétrico es un dieno asimétrico.

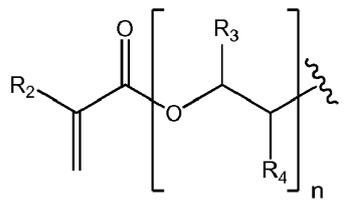
20 El "extremo alfa, beta insaturado" del polieno asimétrico se selecciona del grupo que consiste en los siguientes:

a)



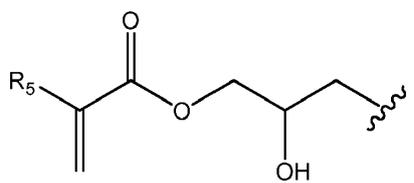
en el que R1 se selecciona de H o alquilo C1-C6, además, un alquilo C1-C3 y, además, CH<sub>3</sub>;

b)



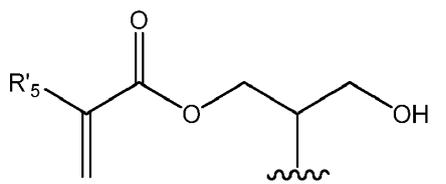
5 en el que R2 se selecciona de H o alquilo C1-C6, además, un alquilo C1-C3 y, además, CH<sub>3</sub>; R3 se selecciona de H, CH<sub>3</sub> o CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>; R4 se selecciona de H, CH<sub>3</sub> o CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>; y n es desde 1 a 50, además, desde 1 a 20 y, además, desde 1 a 10; y en el que, cuando R3 es CH<sub>3</sub> o CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, entonces R4 es H; y, cuando R4 es CH<sub>3</sub> o CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, entonces R3 es H;

c)



10 en el que R5 se selecciona de H o alquilo C1-C6, además, un alquilo C1-C3 y, además, CH<sub>3</sub>;

d)

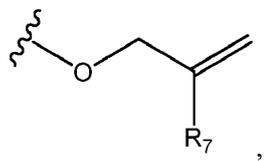


15 en el que R'5 se selecciona de H o alquilo C1-C6, además, un alquilo C1-C3 y, además, CH<sub>3</sub>.

En las estructuras de a) a d) anteriores, la notación "~~~~" representa una ruptura en el centro de un enlace covalente entre el "extremo alfa, beta insaturado" del polieno asimétrico y la estructura química restante del polieno asimétrico.

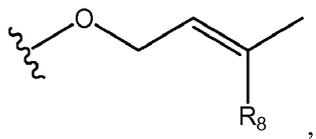
El "extremo con doble enlace C-C" del polieno asimétrico se selecciona del grupo que consiste en los siguientes:

1)



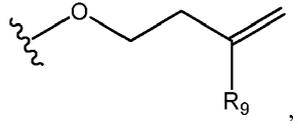
20 en el que R7 se selecciona de H o alquilo C1-C6, además, un alquilo C1-C3 y, además, CH<sub>3</sub>;

2)



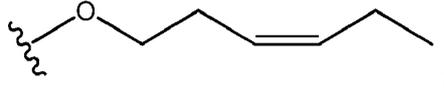
en el que R8 se selecciona de H o alquilo C1-C6, además, un alquilo C1-C3 y, además, CH<sub>3</sub>;

3)



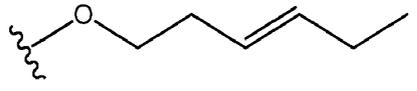
en el que R9 se selecciona de H o alquilo C1-C6, además, un alquilo C1-C3 y, además, CH<sub>3</sub>;

4)

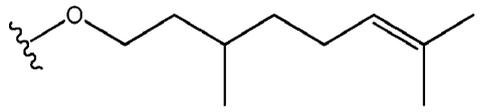


5

5)

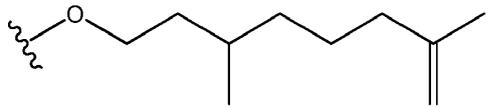


6)

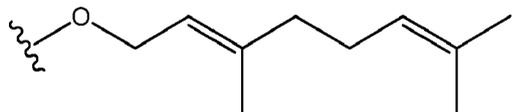


10

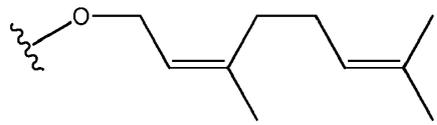
7)



8)

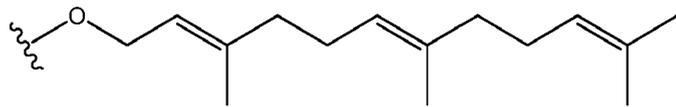


9)

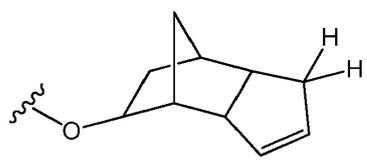


15

10)

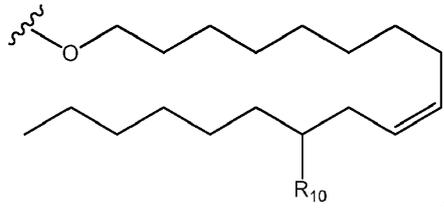


11)



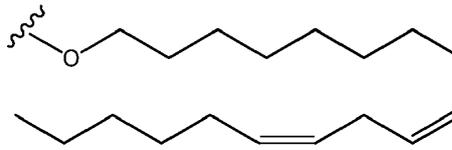
20

12)



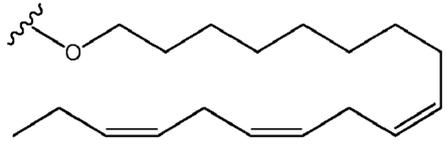
en el que R10 se selecciona de H u OH;

13)

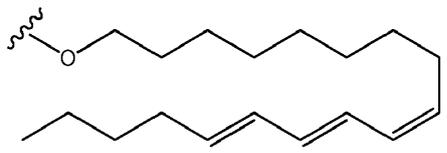


5

14)

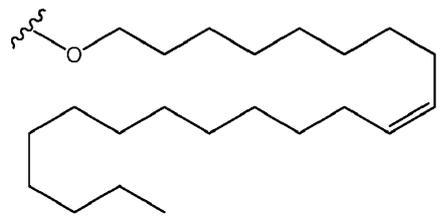


15)

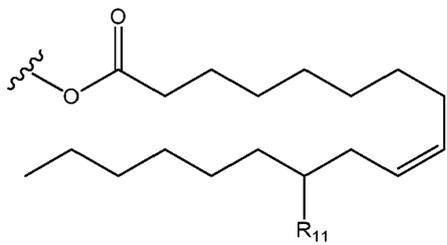


10

16)



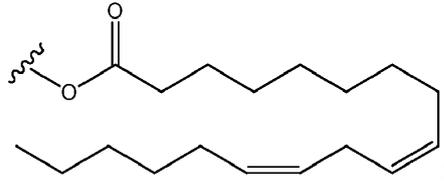
17)



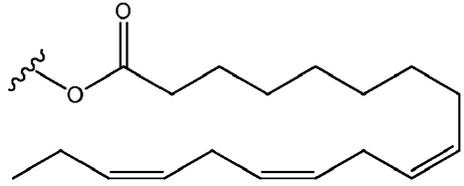
en el que R11 se selecciona de H u OH;

15

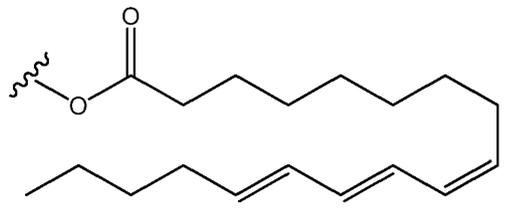
18)



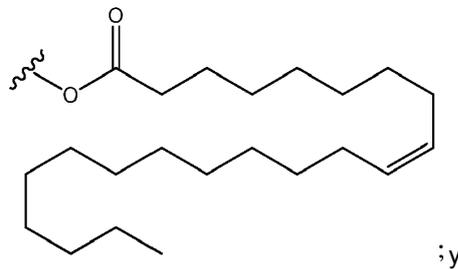
19)



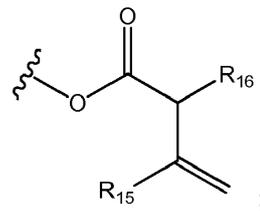
5 20)



21)



22)



10

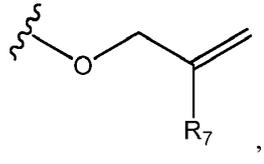
en el que R15 se selecciona de H o alquilo C1-C6, además, un alquilo C1-C3 y, además, CH<sub>3</sub>; R16 se selecciona de H o alquilo C1-C6, además, un alquilo C1-C3 y, además, CH<sub>3</sub>.

15

En las estructuras de 1) a 22) anteriores, la notación "~~~~" representa una ruptura en el centro de un enlace covalente entre el "extremo con doble enlace C-C" del polieno asimétrico y la estructura química restante del polieno asimétrico.

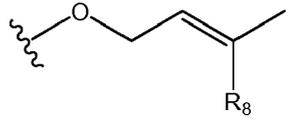
En un modo de realización, el "extremo con doble enlace C-C" del polieno asimétrico se selecciona del grupo que consiste en los siguientes:

1)



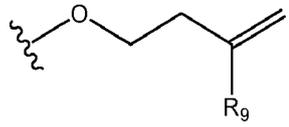
en el que R7 se selecciona de H o alquilo C1-C6, además, un alquilo C1-C3 y, además, CH<sub>3</sub>;

2)



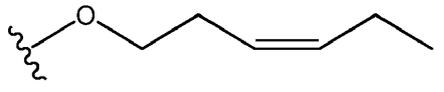
en el que R8 se selecciona de H o alquilo C1-C6, además, un alquilo C1-C3 y, además, CH<sub>3</sub>;

3)

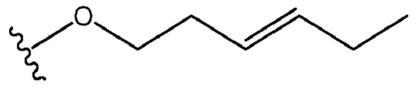


en el que R9 se selecciona de H o alquilo C1-C6, además, un alquilo C1-C3 y, además, CH<sub>3</sub>;

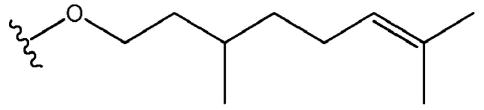
4)



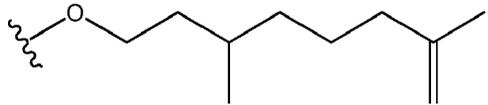
5)



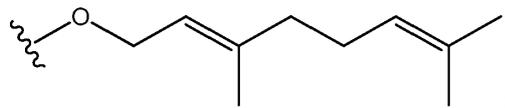
6)



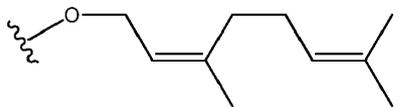
7)



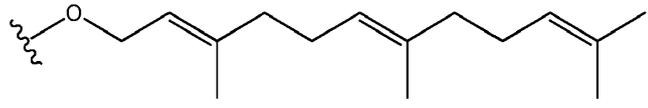
8)



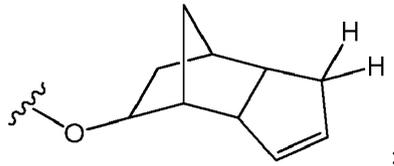
9)



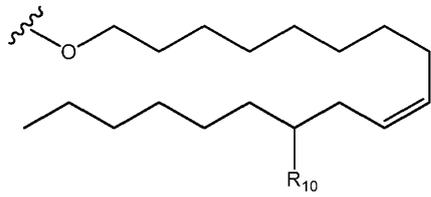
10)



11)

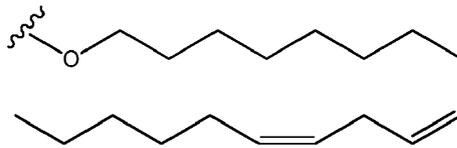


5 12)

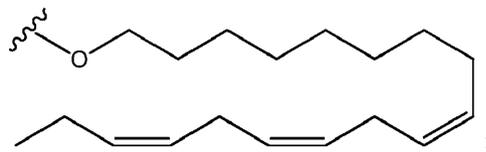


en el que R10 se selecciona de H u OH;

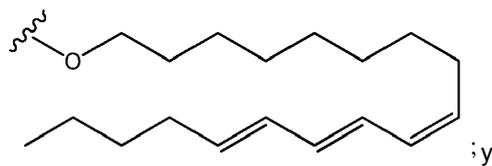
13)



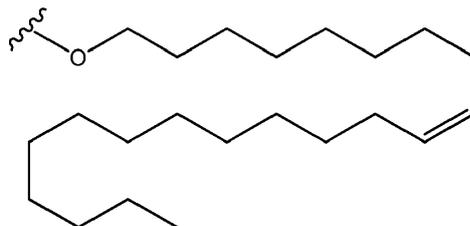
10 14)



15)



16)



15

En un modo de realización, el "extremo con doble enlace C-C" del polieno asimétrico se selecciona del grupo que consiste en los siguientes: 1), 2), 3), 4), 5), 6), 7), 8), 9), 10), 11) y 12), cada uno como se muestra anteriormente.

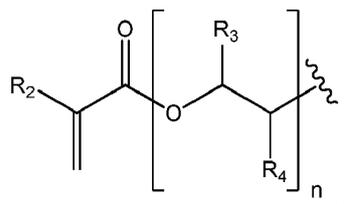
En un modo de realización, el "extremo con doble enlace C-C" del polieno asimétrico se selecciona del grupo que

consiste en los siguientes: 1), 2), 3) y 12), cada uno como se muestra anteriormente.

En un modo de realización, el "extremo con doble enlace C-C" del polieno asimétrico se selecciona del grupo que consiste en los siguientes: 13), 14), 15) y 16), cada uno como se muestra anteriormente.

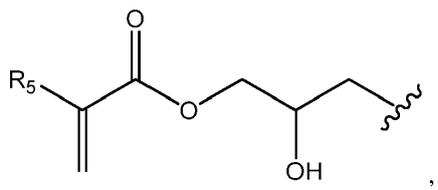
5 En un modo de realización, el "extremo alfa, beta insaturado" del polieno asimétrico se selecciona del grupo que consiste en los siguientes:

b)



10 en el que R2 se selecciona de H o alquilo C1-C6, además, un alquilo C1-C3 y, además, CH<sub>3</sub>; R3 se selecciona de H, CH<sub>3</sub> o CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>; R4 se selecciona de H, CH<sub>3</sub> o CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>; y n es desde 1 a 50, además, desde 1 a 20 y, además, desde 1 a 10; y en el que, cuando R3 es CH<sub>3</sub> o CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, entonces R4 es H; y, cuando R4 es CH<sub>3</sub> o CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, entonces R3 es H; y

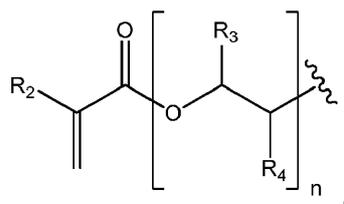
c)



en el que R5 se selecciona de H o alquilo C1-C6, además, un alquilo C1-C3 y, además, CH<sub>3</sub>.

15 En un modo de realización, el "extremo alfa, beta insaturado" del polieno asimétrico se selecciona del grupo que consiste en los siguientes:

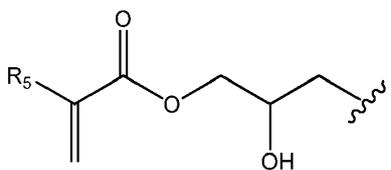
b)



20 en el que R2 se selecciona de H o alquilo C1-C6, además, un alquilo C1-C3 y, además, CH<sub>3</sub>; R3 se selecciona de H, CH<sub>3</sub> o CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>; R4 se selecciona de H, CH<sub>3</sub> o CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>; y n es desde 1 a 50, además, desde 1 a 20 y, además, desde 1 a 10; y en el que, cuando R3 es CH<sub>3</sub> o CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, entonces R4 es H; y, cuando R4 es CH<sub>3</sub> o CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, entonces R3 es H.

En un modo de realización, el "extremo alfa, beta insaturado" del polieno asimétrico se selecciona del grupo que consiste en los siguientes:

25 c)



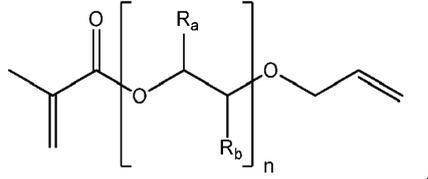
en el que R5 se selecciona de H o alquilo C1-C6, además, un alquilo C1-C3 y, además, CH<sub>3</sub>.

En un modo de realización, el polieno asimétrico está presente en una cantidad mayor de o igual a 100ppm, en base

a la cantidad total de etileno en el reactor.

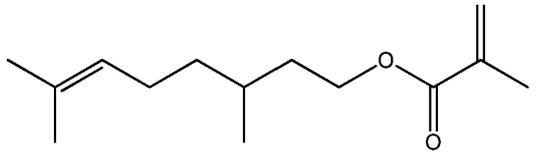
En un modo de realización, el polieno asimétrico se selecciona del grupo que consiste en los siguientes:

i)

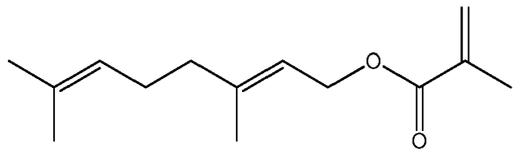


5 en el que n es desde 1 a 50, además, desde 1 a 20 y, además, desde 1 a 10; Ra se selecciona de H o metilo; Rb se selecciona de H o metilo; y, cuando Ra es metilo, entonces Rb es hidrógeno; y, cuando Ra es hidrógeno, entonces Rb es metilo;

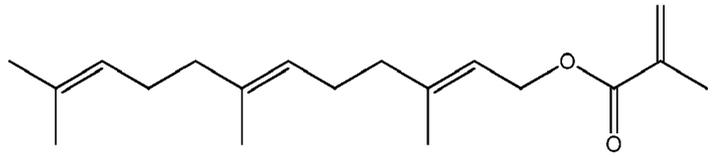
ii)



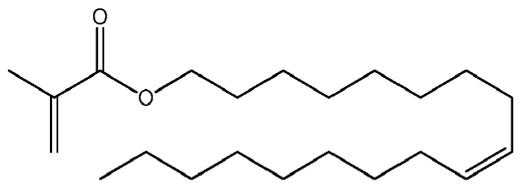
10 iii)



iv)

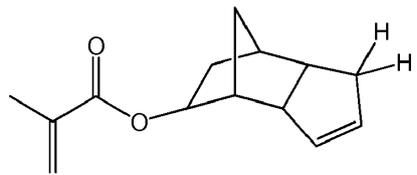


v)

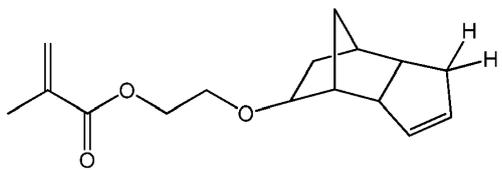


15

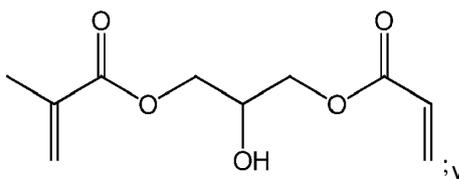
vi)



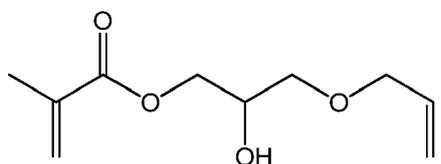
vii)



viii)



5 ix)



En un modo de realización, el polieno asimétrico se selecciona del grupo que consiste en los siguientes: i), ii), iii), iv) y v), cada uno como se muestra anteriormente.

10 En un modo de realización, el polieno asimétrico se selecciona del grupo que consiste en los siguientes: i) y v), cada uno como se muestra anteriormente.

En un modo de realización, el polieno asimétrico se selecciona del grupo que consiste en los siguientes: vi), vii), viii) y ix), cada uno como se muestra anteriormente.

En un modo de realización, el dieno asimétrico tiene señales de RMN de <sup>1</sup>H desde 3,0 a 6,5ppm de desplazamiento químico.

15 En un modo de realización, se polimeriza un polímero de la invención en presencia de al menos dos polienos asimétricos y otros dos dienos asimétricos, como se divulga en el presente documento.

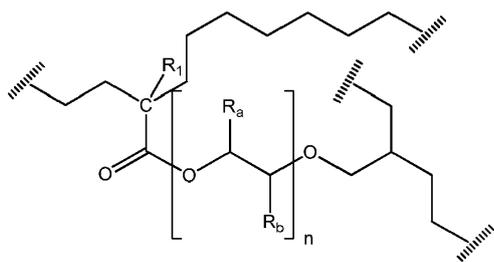
Un polieno asimétrico puede comprender una combinación de dos o más modos de realización como se describe en el presente documento.

20 Un dieno asimétrico puede comprender una combinación de dos o más modos de realización como se describe en el presente documento.

En un modo de realización, el polímero basado en etileno es un polietileno de baja densidad (PEBD).

En un modo de realización, el polímero basado en etileno comprende al menos una estructura seleccionada del grupo que consiste en las siguientes de A a D:

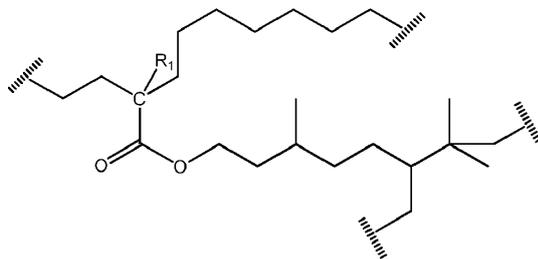
A)



25

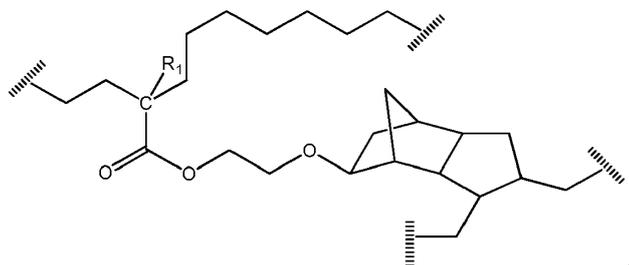
en la que n es desde 1 a 50; R<sub>1</sub> se selecciona de H o alquilo C1-C6; R<sub>a</sub> se selecciona de H o metilo; R<sub>b</sub> se selecciona de H o metilo; y, cuando R<sub>a</sub> es metilo, entonces R<sub>b</sub> es hidrógeno; y, cuando R<sub>a</sub> es hidrógeno, entonces R<sub>b</sub> es metilo;

B)



en la que R1 se selecciona de H o alquilo C1-C6;

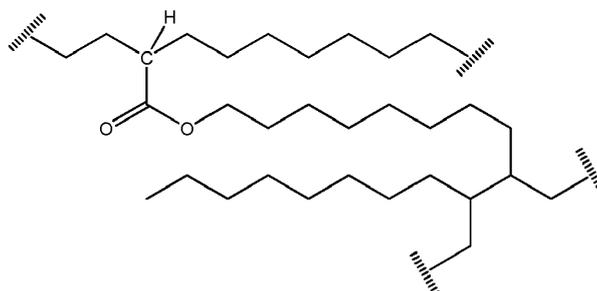
C)



5

en la que R1 se selecciona de H o alquilo C1-C6; y

D)



10

En un modo de realización, el polímero basado en etileno comprende al menos una estructura seleccionada de las estructuras de A a C, como se muestra anteriormente.

En un modo de realización, el polímero basado en etileno comprende al menos una estructura seleccionada de las estructuras A o B, como se muestra anteriormente.

En un modo de realización, el polímero basado en etileno comprende al menos una estructura seleccionada de las estructuras A, como se muestra anteriormente.

15

En un modo de realización, el polímero basado en etileno comprende al menos una estructura seleccionada de las estructuras B, como se muestra anteriormente.

En un modo de realización, el polímero basado en etileno comprende al menos una estructura seleccionada de las estructuras C, como se muestra anteriormente.

20

En un modo de realización, el polímero basado en etileno comprende al menos una estructura seleccionada de las estructuras D, como se muestra anteriormente.

En las estructuras anteriores de A a D, la notación "||||||" representa una ruptura en el centro de un enlace covalente carbono-carbono en la cadena principal de hidrocarbonada del polímero basado en etileno.

25

En un modo de realización, el polímero basado en etileno comprende, en forma reaccionada, más de, o igual a, 0,075mol del polieno asimétrico por 1000mol de carbonos de cadena principal de polímero basado en etileno, en base al peso del polímero. En otro modo de realización, el polieno asimétrico es un dieno asimétrico.

El polímero basado en etileno comprende, en forma reaccionada, menos de, o igual a, 10mol de polieno asimétrico

- por 1000mol de carbonos de cadena principal de polímero basado en etileno, en base al peso del polímero. En otro modo de realización, el polieno asimétrico es un dieno asimétrico.
- 5 En un modo de realización, el polímero basado en etileno comprende, en forma reaccionada, menos de, o igual a, 5mol de polieno asimétrico por 1000mol de carbonos de cadena principal de polímero basado en etileno, en base al peso del polímero. En otro modo de realización, el polieno asimétrico es un dieno asimétrico.
- En un modo de realización, el polímero basado en etileno comprende, en forma reaccionada, al menos un 0,03 por ciento en peso del polieno asimétrico, en base al peso del polímero. En otro modo de realización, el polieno asimétrico es un dieno asimétrico.
- 10 En un modo de realización, el polímero basado en etileno tiene un índice de fluidez ( $I_2$ ) desde 0,3 a 100g/10min o desde 1 a 50g/10min o desde 2 a 20g/10min.
- En un modo de realización, el polímero basado en etileno tiene una densidad mayor de o igual a 0,900, o mayor de o igual a 0,905, o mayor de o igual a 0,910gramos por centímetro cúbico (g/cc o g/cm<sup>3</sup>).
- En un modo de realización, el polímero basado en etileno tiene una densidad menor de o igual a 0,950, o menor de o igual a 0,945, o menor de o igual a 0,940gramos por centímetro cúbico (g/cc o g/cm<sup>3</sup>).
- 15 En un modo de realización, el polímero basado en etileno tiene una densidad desde 0,900 a 0,950, o desde 0,905 a 0,945 o desde 0,910 a 0,940g/cc.
- La invención también proporciona una composición que comprende un polímero basado en etileno de la invención, como se describe en el presente documento.
- 20 En un modo de realización, la composición comprende además un interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina con una densidad menor de o igual a 0,94g/cc.
- En un modo de realización, la composición comprende además otro polímero basado en etileno que difiere del polímero basado en etileno de la invención en una o más propiedades, por ejemplo, densidad, índice de fluidez ( $I_2$ ), Pm, Mn o Pm/Mn.
- 25 La invención también proporciona un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de una composición de la invención.
- En un modo de realización, el artículo es una película o un recubrimiento.
- En un modo de realización, el artículo es una película.
- En un modo de realización, el artículo es un recubrimiento.
- 30 Un polímero basado en etileno de la invención puede comprender una combinación de dos o más modos de realización como se describe en el presente documento.
- Una composición de la invención puede comprender una combinación de dos o más modos de realización como se describe en el presente documento.
- Un artículo de la invención puede comprender una combinación de dos o más modos de realización como se describe en el presente documento.
- 35 La invención también proporciona un procedimiento para formar un polímero basado en etileno de la invención, como se describe en el presente documento, comprendiendo el procedimiento polimerizar etileno en presencia del polieno asimétrico que comprende un "extremo alfa, beta insaturado" y un "extremo con doble enlace C-C". En otro modo de realización, el polieno asimétrico es un dieno asimétrico.
- 40 En un modo de realización, el etileno se polimeriza en presencia de al menos 50ppm en mol (en base a la cantidad de monómeros totales en el alimentador de reacción) del polieno asimétrico. En otro modo de realización, el polieno asimétrico es un dieno asimétrico.
- En un modo de realización, el procedimiento tiene lugar en una configuración de reactor que comprende al menos un reactor tubular.
- 45 En un modo de realización, la presión de polimerización es mayor de o igual a 100MPa. En otro modo de realización, la polimerización tiene lugar al menos a una presión desde 150MPa a 350MPa. En otro modo de realización, la polimerización tiene lugar al menos a una temperatura desde 100°C a 380°C. En otro modo de realización, el procedimiento tiene lugar en una configuración de reactor que comprende al menos un reactor tubular.
- En un modo de realización, la polimerización tiene lugar en al menos un reactor tubular o al menos en una autoclave.

En un modo de realización, la polimerización tiene lugar en al menos una autoclave.

En un modo de realización, la polimerización tiene lugar en al menos un reactor tubular.

En un modo de realización, el dieno asimétrico se añade a la polimerización en una cantidad desde 0,002 a 0,300 por ciento en mol, además desde 0,005 a 0,300 por ciento en mol, en base a los moles totales de etileno y dieno asimétrico añadidos a la polimerización. En otro modo de realización, la polimerización tiene lugar en dos reactores. En otro modo de realización, la polimerización tiene lugar en un reactor.

Un procedimiento de la invención puede comprender una combinación de dos o más modos de realización como se describe en el presente documento.

#### Procedimiento

Para producir un polímero basado en etileno altamente ramificado, se usa típicamente un procedimiento de polimerización iniciada por radicales libres de alta presión. Se conocen dos tipos diferentes de procedimientos de polimerización iniciada por radicales libres de alta presión. En el primer tipo, se usa un recipiente de autoclave agitado que tiene una o más zonas de reacción. El reactor autoclave tiene normalmente varios puntos de inyección para alimentadores de iniciador o monómero, o ambos. En el segundo tipo, se usa un tubo con camisa como reactor, que tiene una o más zonas de reacción. Las longitudes de reactor adecuadas, pero no limitantes, pueden ser desde 100 a 3000 metros (m) o desde 1000 a 2000 metros. El comienzo de una zona de reacción, para cualquier tipo de reactor, se define típicamente mediante la inyección lateral de cualquier iniciador de la reacción, etileno, agente de transferencia de cadena (o telómero), comonómero(s), así como cualquier combinación de los mismos. Se puede llevar a cabo un procedimiento de alta presión en reactores autoclave o tubulares que tengan una o más zonas de reacción, o en una combinación de reactores autoclave y tubulares, comprendiendo cada uno una o más zonas de reacción.

En un modo de realización, se inyecta un iniciador antes de la zona de reacción donde se ha de inducir la polimerización por radicales libres.

A menudo se usa un agente de transferencia de cadena convencional para controlar el peso molecular. En un modo de realización preferente, se añaden uno o más agentes de transferencia de cadena (ATC) convencionales a un procedimiento de polimerización de la invención. Los ATC típicos que se pueden usar incluyen, pero no se limitan a, propileno, isobutano, n-butano, 1-buteno, metiletilcetona, acetona, acetato de etilo, propionaldehído, ISOPAR (ExxonMobil Chemical Co.) e isopropanol. En un modo de realización, la cantidad de ATC usada en el procedimiento es desde 0,03 a 10 por ciento en peso de la mezcla de reacción total.

En un modo de realización, el procedimiento incluye un bucle de recirculación de procedimiento para mejorar la eficacia de la conversión.

En un modo de realización, la polimerización puede tener lugar en un reactor tubular como se describe en la solicitud de patente internacional PCT/US12/059469, presentada el 10 de octubre de 2012. La presente solicitud de patente describe un reactor con múltiples zonas que describe localizaciones alternativas de alimentación de etileno recién preparado para controlar la proporción de etileno con respecto a ATC y, por lo tanto, controlar las propiedades del polímero. Se puede añadir simultáneamente etileno recién preparado en múltiples localizaciones para lograr la proporción deseada de etileno con respecto al agente de transferencia de cadena. De manera similar, la adición de puntos de adición de ATC recién preparado se puede seleccionar cuidadosamente para controlar las propiedades del polímero como se describe en la solicitud de patente internacional PCT/US 12/064284 (presentada el 9 de noviembre de 2012). Se puede añadir simultáneamente ATC recién preparado en múltiples localizaciones para lograr la proporción deseada de ATC con respecto a etileno. Asimismo, se pueden controlar los puntos de adición y la cantidad de los agentes de ramificación recién preparados, descritos en la presente solicitud, para controlar la formación de geles mientras se maximiza la propiedad deseada de resistencia del fundido y rendimiento incrementados en aplicaciones objetivo. Se puede añadir simultáneamente el agente de ramificación recién preparado en múltiples localizaciones para lograr la proporción deseada de agente de ramificación con respecto a etileno. El uso de un agente de ramificación y/o acoplamiento para ampliar la distribución del peso molecular y para incrementar la resistencia del fundido del polímero impondrá otros requisitos en la distribución del ATC y el agente de ramificación a lo largo de un sistema de reactores a fin de lograr el cambio deseado en las propiedades del producto sin, o minimizando, los impactos negativos potenciales como formación de geles, ensuciamiento del reactor, inestabilidades del procedimiento, baja eficacia del agente de ramificación, etc.

En un modo de realización, la polimerización tiene lugar en al menos un reactor tubular. En el sistema de múltiples reactores, el reactor autoclave precede normalmente al reactor tubular. Los puntos de adición y las cantidades de etileno recién preparado, ATC recién preparado y agente de ramificación recién preparado se pueden controlar apropiadamente para lograr las proporciones deseadas de ATC con respecto a etileno y agente de ramificación con respecto a etileno en los alimentadores y o en las zonas de reacción.

En un modo de realización, el dieno asimétrico se añade a la polimerización en una cantidad desde 0,002 a 0,300 por ciento en mol, además desde 0,005 a 0,300 por ciento en mol, en base a los moles totales de etileno y dieno asimétrico

añadidos a la polimerización. En otro modo de realización, la polimerización tiene lugar en dos reactores. En otro modo de realización, la polimerización tiene lugar en un reactor con múltiples, o al menos dos, zonas de reacción.

5 El etileno usado para la producción de un polímero basado en etileno puede ser etileno purificado, que se obtiene retirando los componentes polares de una corriente de recirculación en bucle o usando una configuración de sistema de reacción, de manera que únicamente se use etileno recién preparado para preparar el polímero de la invención. No es típico que se requiera etileno purificado para preparar un polímero basado en etileno. En dichos casos, se puede usar etileno del bucle de recirculación.

10 En un modo de realización, el polímero basado en etileno comprende etileno y uno o más comonómeros, y preferentemente un comonómero. Los comonómeros incluyen, pero no se limitan a,  $\alpha$ -olefinas, acrilatos, metacrilatos y anhídridos, teniendo típicamente cada uno no más de 20 átomos de carbono. Los comonómeros de  $\alpha$ -olefina pueden tener de 3 a 10 átomos de carbono, o, como alternativa, los comonómeros de  $\alpha$ -olefina pueden tener de 3 a 8 átomos de carbono. Los comonómeros de  $\alpha$ -olefina ejemplares incluyen, pero no se limitan a, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno y 4-metil-1-penteno.

15 El polímero basado en etileno comprende etileno y al menos un polieno asimétrico como las únicas unidades monoméricas.

#### Iniciadores

20 Se usan generalmente iniciadores de radicales libres para producir los polímeros basados en etileno de la invención. Los peróxidos orgánicos ejemplares incluyen, pero no se limitan a, peróxidos cíclicos, peróxidos de diacilo, peróxidos de dialquilo, hidroperóxidos, peroxicarbonatos, peroxidicarbonatos, peroxiésteres y peroxicetales. Los iniciadores preferentes son peroxipivalato de t-butilo, peróxido de di-t-butilo, peroxiacetato de t-butilo y peroxi-2-hexanoato de t-butilo o mezclas de los mismos. En un modo de realización, se usan estos iniciadores de peroxi orgánicos en una cantidad desde 0,001 a 0,2 por ciento en peso, en base al peso de monómeros polimerizables.

25 En un modo de realización, se añade un iniciador a al menos una zona de reacción de la polimerización, y en el que el iniciador tiene una "temperatura de vida media en un segundo" mayor de 255°C, preferentemente mayor de 260°C. En otro modo de realización, se usan dichos iniciadores a una temperatura de polimerización máxima desde 320°C a 350°C. En otro modo de realización, el iniciador comprende al menos un grupo peróxido incorporado en una estructura de anillo. Los ejemplos de dichos iniciadores incluyen, pero no se limitan a, TRIGONOX 301 (3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxonano) y TRIGONOX 311 (3,3,5,7,7-pentametil-1,2,4-trioxepano), ambos disponibles de Akzo Nobel, y HMCH-4-AL (3,3,6,6,9,9-hexametil-1,2,4,5-tetroxonano) disponible de United Initiators. Véanse también las publicaciones internacionales n.<sup>os</sup> WO 02/14379 y WO 01/68723.

#### Aditivos

35 Una composición de la invención puede comprender uno o más aditivos. Los aditivos incluyen, pero no se limitan a, estabilizantes, plastificantes, agentes antiestáticos, pigmentos, tintes, agentes nucleantes, agentes de relleno, agentes de deslizamiento, retardantes de llama, coadyuvantes tecnológicos, inhibidores de humo, agentes de control de viscosidad y agentes antibloqueantes. La composición polimérica, por ejemplo, puede comprender menos de un 10 por ciento del peso combinado de uno o más aditivos, en base al peso del polímero de la invención.

En un modo de realización, los polímeros de la presente invención se tratan con uno o más estabilizantes, por ejemplo, antioxidantes, tales como IRGANOX 1010, IRGANOX 1076 e IRGAFOS 168. En general, los polímeros se tratan con uno o más estabilizantes antes de su extrusión u otros procedimientos de fusión.

40 Una composición de la invención puede comprender además al menos otro polímero, además de un polímero basado en etileno de la invención. Se pueden preparar combinaciones y mezclas del polímero de la invención con otros polímeros. Los polímeros adecuados para su combinación con los polímeros de la invención incluyen polímeros naturales y sintéticos. Los polímeros ejemplares para su combinación incluyen polímeros basados en propileno (tanto polipropileno con modificación frente al impacto, polipropileno isotáctico, polipropileno atáctico como copolímeros de propileno/etileno aleatorios), diversos tipos de polímeros basados en etileno, incluyendo PEBD por radicales libres de alta presión, PEBDL ramificado de forma heterogénea (típicamente por medio de catálisis Ziegler-Natta), PE lineal o sustancialmente lineal ramificado de forma homogénea (típicamente por medio de un solo sitio, incluyendo catálisis con metaloceno), incluyendo PE de múltiples reactores (composiciones "dentro de reactor" de PE ramificado de forma heterogénea y PE ramificado de forma homogénea, tales como los productos divulgados en los documentos USP 6.545.088 (Kolthammer *et al.*); 6.538.070 (Cardwell, *et al.*); 6.566.446 (Parikh, *et al.*); 5.844.045 (Kolthammer *et al.*); 5.869.575 (Kolthammer *et al.*); y 6.448.341 (Kolthammer *et al.*)), etileno-acetato de vinilo (EVA), copolímeros de etileno/alcohol vinílico, poliestireno, poliestireno modificado frente al impacto, ABS, copolímeros de bloque de estireno/butadieno y derivados hidrogenados de los mismos (SBS y SEBS) y poliuretanos termoplásticos. Otros polímeros basados en etileno incluyen polímeros homogéneos, tales como plastómeros y elastómeros de olefina (por ejemplo, los polímeros disponibles bajo las denominaciones comerciales AFFINITY Plastomers y ENGAGE Elastomers (The Dow Chemical Company) y EXACT (ExxonMobil Chemical Co.)). También pueden ser útiles copolímeros basados en propileno (por ejemplo, polímeros disponibles bajo la denominación comercial VERSIFY Plastomers & Elastomers (The Dow Chemical Company) y VISTAMAXX (ExxonMobil Chemical Co.) como componentes en combinaciones que

comprenden un polímero de la invención.

#### Aplicaciones

5 Se pueden emplear los polímeros de la presente invención en una variedad de procedimientos de fabricación termoplásticos convencionales para producir artículos útiles, que incluyen películas monocapa y multicapa; artículos moldeados, tales como artículos moldeados por soplado, moldeados por inyección o rotomoldeados; recubrimientos fibras; y telas tejidas o no tejidas.

Se puede usar un polímero de la invención en una variedad de películas, incluyendo, pero sin limitarse a, películas retráctiles de claridad, películas retráctiles de intercalación, películas elásticas moldeadas, películas de ensilado, fundas elásticas, sellantes y láminas posteriores de pañales.

10 Otras aplicaciones adecuadas incluyen, pero no se limitan a, alambres y cables, juntas y perfiles, adhesivos; componentes de calzado, y piezas interiores de automóviles.

#### Definiciones

15 A menos que se indique lo contrario, está implícito a partir del contexto, o es habitual en la técnica, que todas las porciones y porcentajes se basen en el peso, y todos los procedimientos de prueba estén actualizados a partir de la fecha de presentación de la presente solicitud.

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

20 Los términos "combinación" o "combinación de polímeros", como se usa, se refieren a una mezcla de dos o más polímeros. Una combinación puede o no ser miscible (sin estar separada en fases a nivel molecular). Una combinación puede o no estar separada en fases. Una combinación puede o no contener una o más configuraciones de dominio, como se determina a partir de espectroscopia electrónica de transmisión, dispersión de la luz, dispersión de rayos X y otros procedimientos conocidos en la técnica. Se puede efectuar la combinación mezclando físicamente los dos o más polímeros a un macronivel (por ejemplo, compuestos o resinas de combinación en fundido) o a un micronivel (por ejemplo, formación simultánea en el mismo reactor).

25 El término "polímero" se refiere a un compuesto preparado polimerizando monómeros, del mismo tipo o diferente. Por tanto, el término genérico polímero abarca el término homopolímero (que se refiere a polímeros preparados a partir de solo un tipo de monómeros con el entendimiento de que se pueden incorporar cantidades mínimas de impurezas en la estructura polimérica) y el término "interpolímero" como se define a continuación. Se pueden incorporar cantidades mínimas de impurezas al y/o en el polímero.

El término "interpolímero" se refiere a polímeros preparados mediante 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.

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

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

40 El término "copolímero basado en etileno" se refiere a un copolímero que comprende una cantidad mayoritaria de etileno polimerizado, en base al peso del interpolímero, y un comonómero, como los únicos tipos de monómeros.

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

45 Los términos "que comprende", "que incluye", "que tiene" y sus derivados, no pretenden excluir la presencia de ningún componente, etapa o procedimiento adicional, se divulgue específicamente o no el mismo. A fin de evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas a través del uso del término "que comprende" pueden incluir cualquier aditivo, adyuvante o compuesto adicional, polimérico o de otro modo, a menos que se indique lo contrario. En cambio, el término "que consiste esencialmente en" se excluye del alcance de cualquier mención posterior a cualquier otro componente, etapa o procedimiento, exceptuando los que no son esenciales para el funcionamiento. El término "que consiste en" excluye cualquier componente, etapa o procedimiento no delineado o enumerado específicamente.

50

**Procedimientos de prueba****Densidad**

Las muestras que se midieron en cuanto a su densidad se prepararon de acuerdo con la norma ASTM D 1928. Se sometieron a presión las muestras a 190°C (374°F) y 206,84MPa (2068,4bar) durante tres minutos, y, entonces, a 21°C (70° F) y 206,84MPa (2068,4bar) durante un minuto. Se realizaron las medidas de densidad en el plazo de una hora desde que se sometieron a presión las muestras, usando la norma ASTM D792, procedimiento B.

**Índice de fluidez**

Se midió el índice de fluidez, o 12, de acuerdo con la norma ASTM D 1238, condición a 190°C/2,16kg, y se informó en gramos eluidos por 10 minutos. Se midió el I10 de acuerdo con la norma ASTM D 1238, condición a 190°C/10kg, y se informó en gramos eluidos por 10 minutos.

**Resistencia del fundido**

Se midió la resistencia del fundido a 190°C usando un Göettfert Rheotens 71.97 (Göettfert Inc.; Rock Hill, SC). La muestra fundida (aproximadamente de 25 a 50 gramos) se alimentó con un reómetro capilar Göettfert Rheotester 2000, equipado con un ángulo de entrada llano (180grados), y de una longitud de 30mm y un diámetro de 2mm. La muestra se alimentó al cilindro (L = 300mm, diámetro = 12mm), se comprimió y se dejó que se fundiera durante 10 minutos, antes de extruirse a una velocidad del pistón constante de 0,265mm/s, que se corresponde con una velocidad de cizalla lateral de  $38,2s^{-1}$  al diámetro de boquilla dado. El extruido se hizo pasar a través de los discos del Rheotens, localizados a 100mm por debajo de la salida de la boquilla, y se estiró mediante los discos hacia abajo, a una tasa de aceleración de  $2,4mm/s^2$ . Se registró la fuerza (en cN) ejercida sobre los discos como una función de la velocidad de los discos (en mm/s). Las muestras se repitieron al menos dos veces, hasta que se superpusieron dos curvas de la fuerza (en cN) como una función de la velocidad de la hebra (en mm/s), entonces, se informó de la curva que tuvo la velocidad más alta en la ruptura de la hebra. Se informó de la resistencia del fundido como la fuerza de meseta (cN) antes de la rotura del filamento.

**Resonancia magnética nuclear (RMN de  $^1H$ )**

Se preparó cada muestra de RMN añadiendo aproximadamente "0,10g de polímero basado en etileno" a "2,7g de tetracloroetano- $d_2$  (TCE), que contenía "Cr(AcAc) $_3$  (tris(acetilacetato) de cromo (III)) 0,001M" en un "tubo de RMN de 10mm NORELL 1001-7". Las muestras se purgaron haciendo burbujear nitrógeno a través del disolvente por medio de una pipeta, se insertaron en el tubo durante aproximadamente cinco minutos, para prevenir la oxidación, y, entonces, se taparon, se sellaron con cinta de TEFLON y, entonces, se empaparon a temperatura ambiente durante la noche para facilitar la disolución de la muestra. Las muestras se mantuvieron en un compartimento de purga con nitrógeno durante el almacenamiento, antes y después de la preparación para minimizar la exposición al oxígeno. Las muestras se calentaron y mezclaron con una mezcladora vortical a 115°C para garantizar la homogeneidad. Cada muestra se inspeccionó visualmente para garantizar la homogeneidad.

Se obtuvieron los datos usando un espectrómetro de RMN de 400MHz BRUKER AVANCE, equipado con CRYOPROBE DUL DUAL de alta temperatura de BRUKER, a una temperatura de muestra de 120°C. Cada análisis se ejecutó con un pulso ZG, 32 barridos, SWH de 10.000Hz, AQ de 1,64s y D1 de 14s. Las adquisiciones se repitieron usando un D1 de 28s para comprobar la cuantificación, y los resultados fueron equivalentes.

**Experimental**

Polímeros basados en etileno de la invención A-1, A-2 y A-3 (cantidades diferentes de dieno asimétrico) y control A-0

Síntesis del dieno asimétrico metacrilato de éter alílico de poli(propilenglicol). Todos los monómeros de metacrilato en la presente solicitud se prepararon de acuerdo con el procedimiento del ejemplo 1 en la patente de EE.UU. 4.916.255. En este caso, se usó UCON APPG-200, un poliglicol disponible comercialmente de The Dow Chemical Company para preparar el metacrilato de éter alílico de poli(propilenglicol).

Dieno asimétrico - Se cargó metacrilato de éter alílico de poli(propilenglicol) (PPGAEM) no diluido en un recipiente de suministro de acero inoxidable 316 y se diluyó con acetato de etilo para producir una concentración final de un 7,8% en peso. Este recipiente se purgó con nitrógeno durante tres horas antes de su uso y se mantuvo bajo un inertizador de nitrógeno a 0,48MPa (4,8bar) durante el funcionamiento.

Iniciadores - Se combinaron el iniciador de peróxido peroxiacetato de terc-butilo (TPA, solución al 20% en peso en ISOPAR H) y el iniciador de peróxido de di-terc-butilo (DTBP, solución al 20% en peso en ISOPAR™ H) con ISOPAR E, en un segundo recipiente de suministro de acero inoxidable 316 para producir 1500ppm en masa de TPA y 415ppm en masa de DTBP (una proporción de 4:1 de mol de TPA/mol de DTBP). El recipiente se inertizó, desinertizó, cinco veces con nitrógeno a 0,48MPa (4,8bar) de antes de su uso, y se mantuvo bajo un inertizador de nitrógeno durante el funcionamiento.

Control (A-0) - Se inyectó etileno a 5440gm/h (194mol/h), a una presión de 193MPa (1930bar), en un reactor CSTR

de alta presión de 300ml agitado (1600rpm), con una camisa de calentamiento externa fijada en 220°C. Se añadió propileno (agente de transferencia de cadena) a la corriente de etileno, a una presión de 6,2MPa (62bar), y a una velocidad de 177gm/h (4,2 mol/h), antes de que la mezcla se comprimiera a 193MPa (1930bar) y se inyectara en el reactor. Se añadió directamente la mezcla de iniciador de peróxido al reactor a través de la pared lateral del reactor CSTR, y a una presión de 193MPa (1930bar), y a una velocidad de  $5 \times 10^{-2}$ gm/h (0,4milimol/h) de TPA y  $1,4 \times 10^{-2}$ gm/h (0,1milimol/h) de DTBP. La conversión de etileno en polímero fue de un 11,2% en peso, en base a la masa de etileno que entraba en el reactor, y la temperatura de reacción promedio fue de 224°C. Se formó un polímero basado en etileno con un índice de fluidez (12) de 3,89g/10min. Se obtuvieron aproximadamente 650 gramos de este polímero basado en etileno (A-0).

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

Se añadió propileno (ATC) a la corriente de etileno a una presión de 6,2MPa (62bar), y a una velocidad de 163gm/h (3,9mol/h), antes de que la mezcla se comprimiera a 193MPa (1930bar) y se inyectara en el reactor (véase anteriormente). Se bombeó la solución de PPGAEM en acetato de etilo a una presión de 193MPa (1930bar), y a una velocidad de 14,1gm/h (3,9milimol/h), en la mezcla de etileno-propileno antes de que dicha mezcla se inyectara en el reactor. Se añadió directamente el iniciador de peróxido al reactor, a través de la pared lateral, a una presión de 193MPa (1930bar), y a una velocidad de  $5,5 \times 10^{-2}$ gm/h (0,42milimol/h) de TPA y  $1,5 \times 10^{-2}$ gm/h (0,1milimol/h) de DTBP. La conversión de etileno en polímero fue de un 9,2% en peso, en base a la masa de etileno que entraba en el reactor, y la temperatura de reacción promedio fue de 228°C. Se formó un polímero basado en etileno con un índice de fluidez (12) de 3,81g/10min. Se obtuvieron aproximadamente 510 gramos de este polímero basado en etileno (A-1). La cantidad de PPGAEM se incrementó dos veces para formar dos polímeros más de la invención (A-2 y A-3). Las condiciones de polimerización de reacción se resumen a continuación en la tabla 1. Las propiedades de los polímeros se muestran en la tabla 2 a continuación.

Tabla 1: Condiciones de polimerización

	Etileno (gm/h)	Propileno (gm/h)	peroxiacetato de t-butilo (gm/h)	peróxido de di-t-butilo (gm/h)	PPGAEM al 7,8% en peso en acetato de etilo (gm/h)	Temperatura de reacción (°C)	Conversión de etileno (% en peso)	Polímero basado en etileno obtenido (gm)
A-0	5440	177	0,050	0,014	0	224°C	11,2	650
A-1	5440	163	0,055	0,015	14,1	228°C	9,2	510
A-2	5440	174	0,063	0,018	26,9	222°C	9,2	500
A-3	5440	180	0,059	0,016	41,0	225°C	11,5	660

25

Tabla 2: Propiedades del polímero

	Índice de fluidez (12) (g/10min)	Resistencia del fundido (cN)	Mol de PPGAEM por 1000mol de carbonos de cadena principal*
A-0	3,89	6,9	0
A-1	3,81	7,8	Sin datos
A-2	3,74	9,4	0,28
A-3	3,28	11,4	0,5

\*Determinados mediante RMN de  $^1\text{H}$ .

Como se muestra en la tabla 2, los polímeros de la invención (A-1, A-2 y A-3) tienen una resistencia del fundido significativamente más alta que el control comparativo (A-0).

Se comparó un polímero basado en etileno formado a partir de un dieno simétrico, dimetacrilato de 1,4-butanodiol (BDDM-1), con los ejemplos de la invención A-2 y A-3. Este polímero comparativo se preparó en condiciones de reacción similares, como se usa para A-2 y A-3. Los datos sobre el polímero se presentan en la tabla 3 a

30

continuación.

Tabla 3: Propiedades del polímero

	Índice de fluidez (12) (g/10min)	Resistencia del fundido (cN)	Mol de dieno por 1000mol de carbonos de cadena principal*
BDDM-1	3,82	10,2	0,38
A-2	3,74	9,4	0,28
A-3	3,28	11,4	0,5
Interpolación A-2:A-3	NA	10,3	0,38

\*Determinados mediante RMN de <sup>1</sup>H.

5 Para cada dieno, un extremo es un resto de metacrilato. Para el dimetacrilato de 1,4-butanodiol, el otro extremo es un metacrilato. Para el PPGAEMA, el otro extremo es un éter alílico. Se ha descubierto de forma no esperada que los ejemplos de la invención A-2 y A-3 tienen "incrementos de resistencia del fundido" de aproximadamente la misma cantidad que el polímero basado en etileno comparativo, preparado usando dimetacrilato de 1,4-butanodiol. Estos resultados no son esperados, puesto que se sabe a partir de la literatura publicada que el resto de metacrilato es mucho más reactivo hacia el etileno que el resto de alilo. Por ejemplo, véase Ehrlich y Mortimer en *Advances in Polymer Science*, vol. 7, pp. 432 y siguientes (1970), para las proporciones de reactividad. Por tanto, no es esperado que la potenciación de la resistencia del fundido sea casi la misma para los dos polímeros de la invención, en una base molar, en comparación con el polímero comparativo.

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

15 Diene asimétrico - Se cargó metacrilato de dicitropenteniloxietilo no diluido (a continuación en el presente documento, DCPOEM; CAS [68586-19-6] The Dow Chemical Company) en un recipiente de suministro de vidrio de 0,25l, que estaba abierto a la atmósfera. Se añadió suficiente acetato de etilo para producir una solución al 14,2% en peso de DCPOEM en acetato de etilo.

ATC - Se usó un nuevo frasco de 250ml de propionaldehído no diluido (97%) como recipiente de suministro, que estaba abierto a la atmósfera.

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

25 Control (B-0) - Se inyectó etileno a 1000gm/h (35,65mol/h), a una presión de 200MPa (2000bar), en un reactor CSTR de alta presión de 54ml agitado (2000rpm), con una camisa de calentamiento externa fijada en 187°C. A continuación, se desgasificó el propionaldehído mediante un desgasificador de HPLC y, entonces, se añadió a la corriente de etileno a una presión de 25MPa (250bar), y a una velocidad de 3,23gm/h (56milimol/h), antes de que la mezcla se comprimiera a 200MPa (2000bar). Se añadió el iniciador de peróxido a la mezcla de etileno-propionaldehído a una presión de 200MPa (2000bar), y a una velocidad de  $2,5 \times 10^{-3}$ gm/h (0,019milimol/h), antes de que la mezcla entrara en el reactor. La conversión de etileno en polímero fue de un 11% en peso, en base a la masa de etileno que entraba en el reactor, y la temperatura de reacción promedio fue de 219°C. Se obtuvo un polímero basado en etileno que tenía un índice de fluidez (12) de 1,7g/10min. Se obtuvieron aproximadamente 50 gramos de polímero basado en etileno (control B-0).

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

35 Se bombeó la solución de DCPOEM a una presión de 25MPa (250bar) y a una velocidad de 2,0gm/h (1,1milimol/h) a través de un desgasificador de HPLC y, entonces, en la corriente de propionaldehído, y se mezcló antes de que dicha mezcla se añadiera a la corriente de etileno y se comprimiera a 200MPa (2000bar). Se añadió el iniciador de peróxido a la mezcla de "etileno-propionaldehído-DCPOEM" a una presión de 200MPa (2000bar), y a una velocidad de  $2,9 \times 10^{-3}$ gm/h (0,022milimol/h), antes de que la mezcla entrara en el reactor. La conversión de etileno en polímero fue de un 12% en peso, en base a la masa de etileno que entraba en el reactor, y la temperatura de reacción promedio fue de 222°C. Se obtuvo un polímero basado en etileno que tenía un índice de fluidez (12) de 1,7g/10min. Se obtuvieron aproximadamente 80 gramos de polímero basado en etileno (B-1). La cantidad de diene asimétrico se incrementó dos veces para formar dos polímeros más de la invención (B-2 y B-3). Las condiciones de polimerización de reacción se resumen a continuación en la tabla 4. Algunas propiedades del polímero se muestran en la tabla 5 a continuación.

Tabla 4: Condiciones de polimerización

	Etileno (g/h)	Propionaldehído (g/h)	peroxiacetato de t-butilo (g/h)	DCPOEM (g/h)	Temperatura de reacción (°C)	Conversión de etileno (% en peso)	Polímero basado en etileno obtenido (g)
B-0	1000	3,23	0,0019	0	219°C	11	50
B-1	1000	3,23	0,0022	0,29	222°C	12	80
B-2	1000	3,23	0,0026	0,68	210°C	11	60
B-3	1000	3,23	0,0032	1,0	208°C	11	60

Tabla 5: Propiedades del polímero

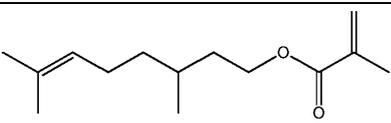
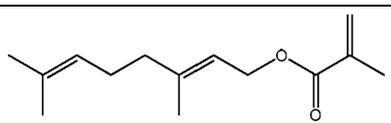
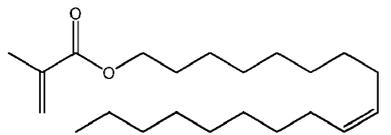
	Índice de fluidez (12)	Resistencia del fundido (cN)
B-0	1,7	10
B-1	1,7	13,2
B-2	0,98	15
B-3	0,97	15,7

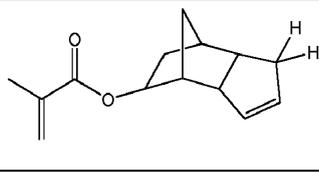
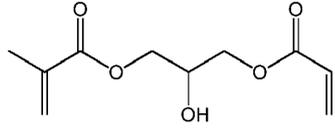
- 5 Como se muestra en la tabla 5, los polímeros de la invención (B-1, B-2 y B-3) tienen una resistencia del fundido significativamente más alta que el control comparativo (B-0).

Otros dienos asimétricos

Se examinaron dienos adicionales, como se muestra en la tabla 6.

Tabla 6: Otros dienos asimétricos

Denominación	N.º CAS	Estructura química
Metacrilato de citronelilo	38582-32-0	
Metacrilato de geranilo	31467-34-2	
Metacrilato de oleilo	13533-08-9	

Denominación	N.º CAS	Estructura química
Metacrilato de dicitropentenilo	31621-69-9	
Metacrilato de 3-(acrililoiloxi)-2-hidroxipropilo	1709-71-3	

5 Un procedimiento para la síntesis de los primeros tres dienos asimétricos, mostrados en la tabla 6, a partir de los alcoholes correspondientes se encuentra en la patente de EE.UU. 4.916.255. El metacrilato de dicitropentenilo asimétrico está disponible comercialmente de Sartomer Company. El dieno asimétrico metacrilato de 3-(acrililoiloxi)-2-hidroxipropilo está disponible comercialmente de Aldrich Chemical Company.

Polimerización representativa usando un dieno asimétrico de la tabla 6.

Dieno asimétrico - Se cargó dieno asimétrico no diluido en un recipiente de suministro de vidrio de 0,25l, que estaba abierto a la atmósfera. Se añadió suficiente acetato de etilo para producir una solución "del 10 al 20% en peso" del dieno asimétrico en acetato de etilo, con la excepción de metacrilato de oleilo, que se usó no diluido.

10 ATC - Se usó un nuevo frasco de "250ml" de propionaldehído no diluido (97%) como recipiente de suministro, que estaba abierto a la atmósfera.

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

15 Polimerización representativa de un polímero basado en etileno de la invención

20 Se bombeó una solución de dieno asimétrico, o metacrilato de oleilo sin diluir, a una presión de 25MPa (250bar), a través de un desgasificador de HPLC y, entonces, en la corriente de propionaldehído, y se mezcló antes de que dicha mezcla se añadiera a la corriente de etileno y se comprimiera a 200MPa (2000bar). La velocidad de adición de dieno asimétrico se da en la tabla 7 a continuación. Se añadió el iniciador de peróxido a la mezcla de "etileno-propionaldehído-dieno asimétrico" antes de que la mezcla entrara en el reactor a una presión de 200MPa (2000bar), y a una velocidad suficiente para lograr una temperatura del reactor de 200°C a 220°C. La conversión de etileno en polímero fue de un 9 a un 12% en peso en base a la masa de etileno que entraba en el reactor. Se obtuvo un polímero basado en etileno que tenía un índice de fluidez (12) de desde 1 a 5g/10min. Se obtuvieron aproximadamente de 50 a 100 gramos de polímero basado en etileno en cada caso.

25 Para cada dieno asimétrico, también se realizó un experimento de control sin dieno. Algunas propiedades del polímero se muestran en la tabla 7 a continuación. En cada caso, la muestra de polímero preparada con el dieno asimétrico tenía una resistencia del fundido más alta que el control, teniendo aproximadamente cada uno el mismo índice de fluidez.

Tabla 7: Propiedades del polímero

Denominación del dieno asimétrico	Designación del polímero	Dieno asimétrico (gm/h)	Índice de fluidez (12)	Resistencia del fundido (cN)
Control	C-0	0	4	5,3
Metacrilato de citronelilo	C-1	1,6	4	9,5
Control	D-0	0	3,3	6,1
Metacrilato de geranilo	D-1	1,6	3	11,2

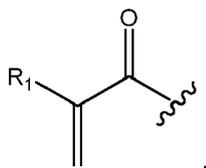
ES 2 709 602 T3

Denominación del dieno asimétrico	Designación del polímero	Dieno asimétrico (gm/h)	Índice de fluidez (12)	Resistencia del fundido (cN)
Control	E-0	0	1,5	9,1
Metacrilato de oleilo	E-1	2,36	1,3	12,3
Control	F-0	0	1,5	9,1
Metacrilato de dicitropentenilo	F-1	0,52	1,3	15,1
Control	G-0	0	1,3	11,4
Metacrilato de 3-(acrililoixi)-2-hidroxipropilo	G-1	0,23	1,0	15,5

REIVINDICACIONES

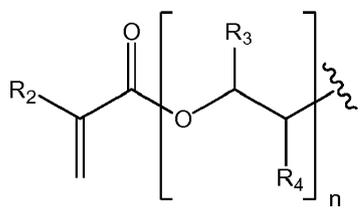
1. Un polímero basado en etileno formado a partir de hacer reaccionar al menos los siguientes: etileno y al menos un polieno asimétrico, que comprende un "extremo alfa, beta insaturado" y un "extremo con doble enlace C-C", y en el que la reacción tiene lugar en presencia de al menos un iniciador de radicales libres; en el que el polímero basado en etileno comprende etileno y al menos un polieno asimétrico como las únicas unidades monoméricas; y en el que el "extremo alfa, beta insaturado" del polieno asimétrico se selecciona del grupo que consiste en los siguientes:

a)



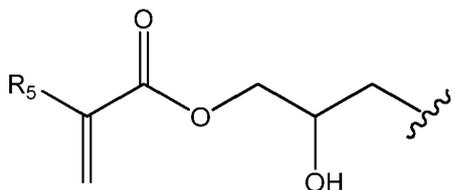
en el que R1 se selecciona de H o alquilo C1-C6;

10 b)



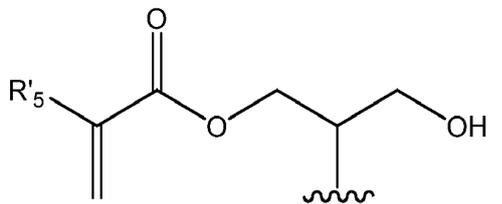
en el que R2 se selecciona de H o alquilo C1-C6; R3 se selecciona de H, CH<sub>3</sub>, o CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>; R4 se selecciona de H, CH<sub>3</sub>, o CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>; y n es desde 1 a 50; y en el que, cuando R3 es CH<sub>3</sub> o CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, entonces R4 es H; y, cuando R4 es CH<sub>3</sub> o CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, entonces R3 es H;

15 c)



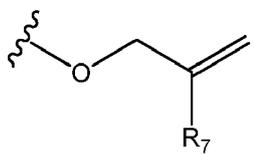
en el que R5 se selecciona de H o alquilo C1-C6; y

d)



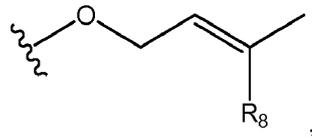
20 en el que R'5 se selecciona de H o alquilo C1-C6; y en el que el "extremo con doble enlace C-C" del polieno asimétrico se selecciona del grupo que consiste en los siguientes:

1)



en el que R7 se selecciona de H o alquilo C1-C6;

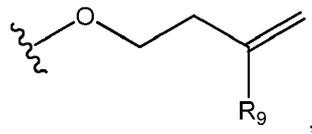
2)



en el que R8 se selecciona de H o alquilo C1-C6;

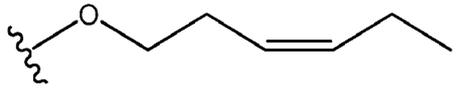
5

3)



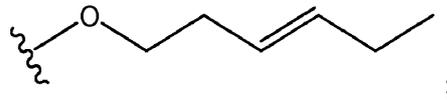
en el que R9 se selecciona de H o alquilo C1-C6;

4)

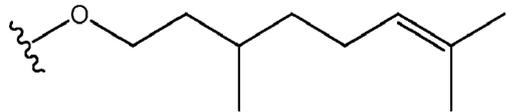


10

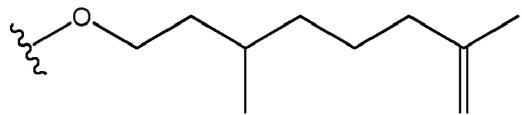
5)



6)

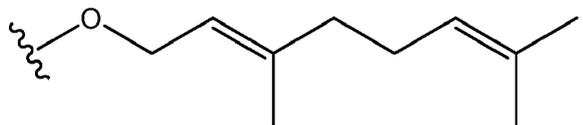


7)

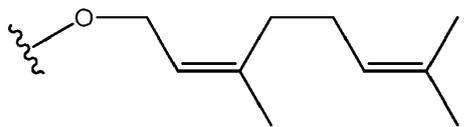


15

8)

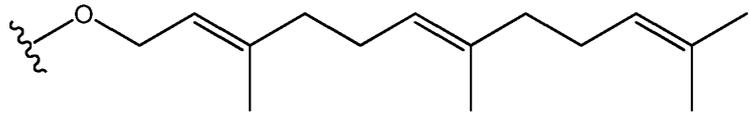


9)

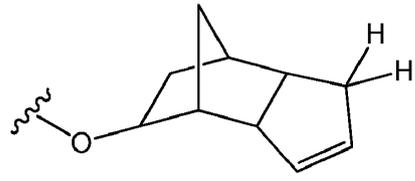


20

10)

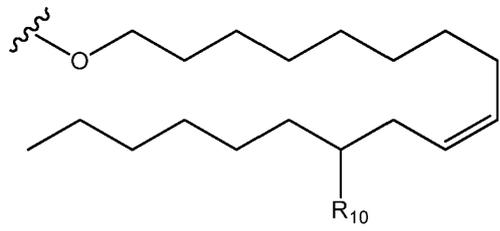


12)



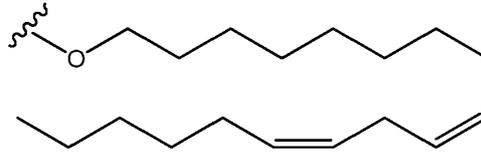
5

13)



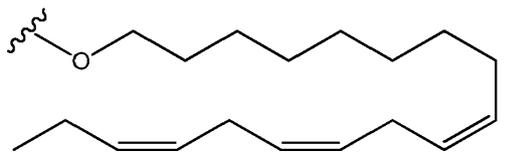
en el que R10 se selecciona de H u OH;

14)

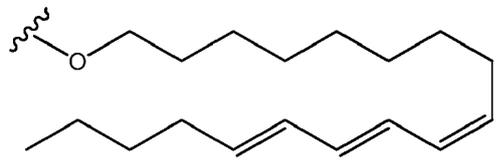


10

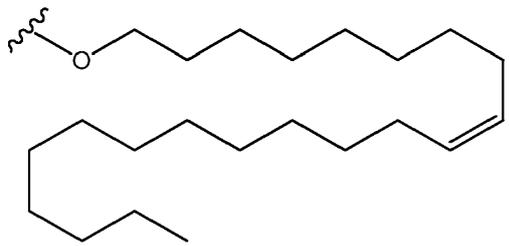
15)



16)

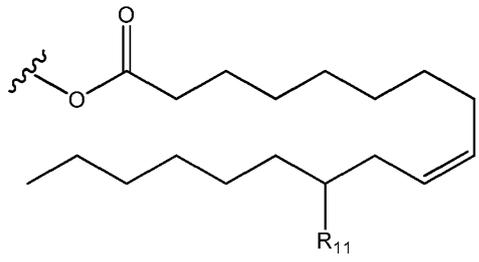


17)



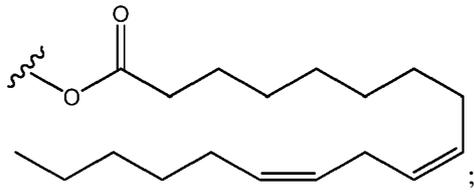
15

18)



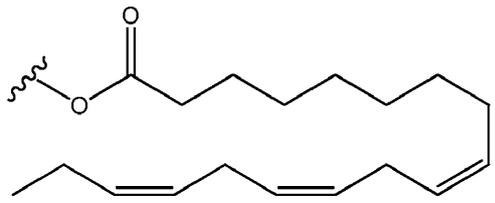
en el que R<sub>11</sub> se selecciona de H u OH;

19)

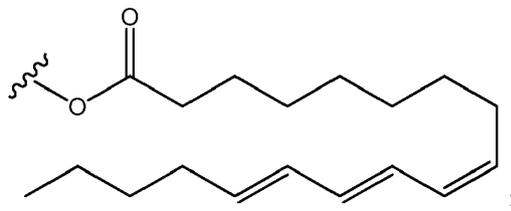


5

20)

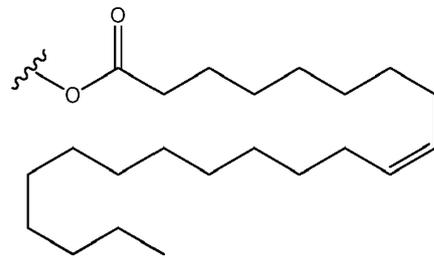


21)

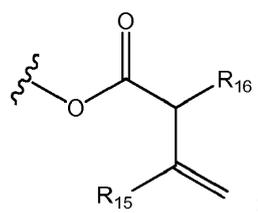


10

22)



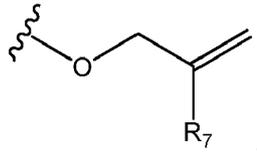
24)



en el que R15 se selecciona de H o alquilo C1-C6; R16 se selecciona de H o alquilo C1-C6; y en el que el polímero basado en etileno comprende, en forma reaccionada, menos de, o igual a, 10mol de polieno asimétrico por 1000mol de carbonos de cadena principal de polímero basado en etileno, en base al peso del polímero.

5 2. El polímero basado en etileno de la reivindicación 1, en el que el "extremo con doble enlace C-C" del polieno asimétrico se selecciona del grupo que consiste en los siguientes:

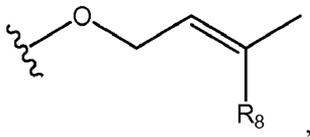
1)



en el que R7 se selecciona de H o alquilo C1-C6;

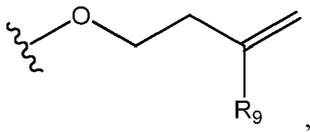
10

2)



en el que R8 se selecciona de H o alquilo C1-C6;

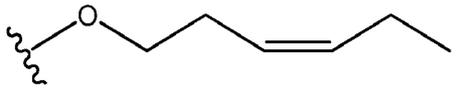
3)



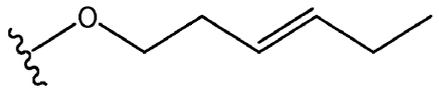
15

en el que R9 se selecciona de H o alquilo C1-C6;

4)

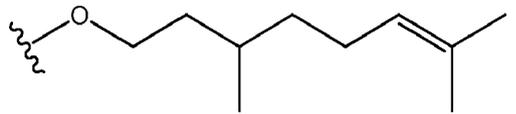


5)

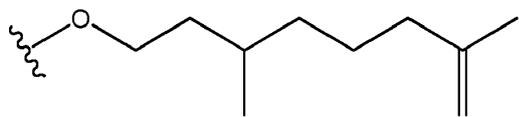


20

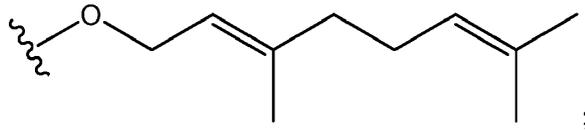
6)



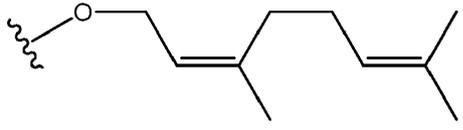
7)



8)

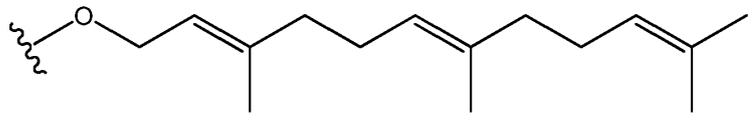


9)

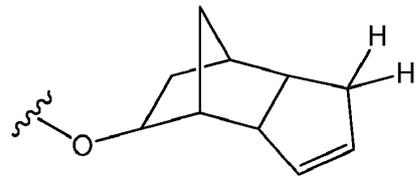


5

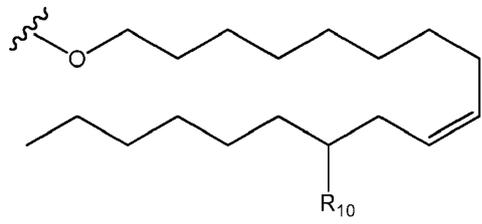
10)



11)



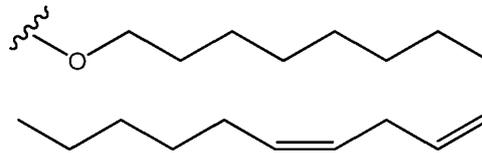
12)



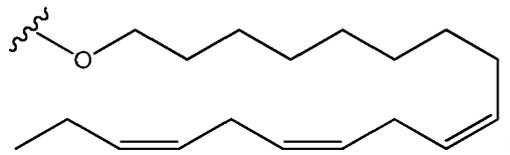
10

en el que R10 se selecciona de H u OH;

13)

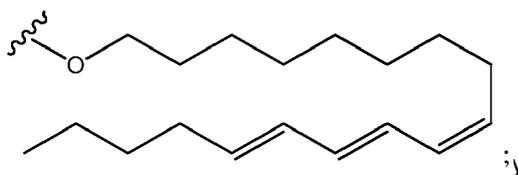


14)

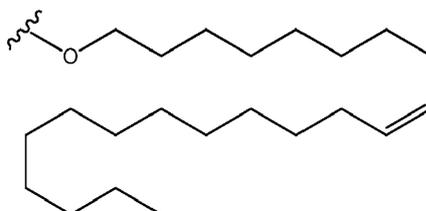


15

15)

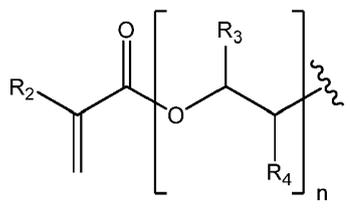


16)



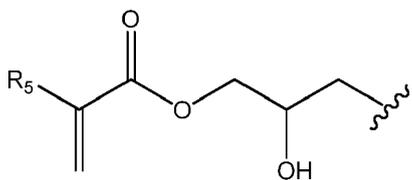
3. El polímero basado en etileno de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el "extremo alfa, beta insaturado" del polieno asimétrico se selecciona del grupo que consiste en los siguientes:

b)



en el que R2 se selecciona de H o alquilo C1-C6; R3 se selecciona de H, CH<sub>3</sub> o CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>; R4 se selecciona de H, CH<sub>3</sub> o CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>; y n es desde 1 a 50; y en el que, cuando R3 es CH<sub>3</sub> o CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, entonces R4 es H; y, cuando R4 es CH<sub>3</sub> o CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, entonces R3 es H; y

c)

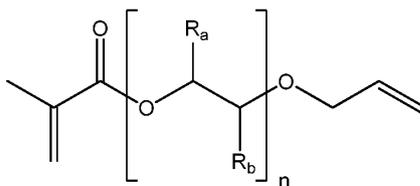


en el que R5 se selecciona de H o alquilo C1-C6.

4. El polímero basado en etileno de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que, en la reacción, el polieno asimétrico está presente en una cantidad mayor de o igual a 100ppm, en base a la cantidad total de etileno.

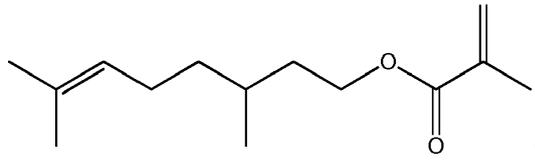
5. El polímero basado en etileno de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polieno asimétrico se selecciona del grupo que consiste en los siguientes:

i)

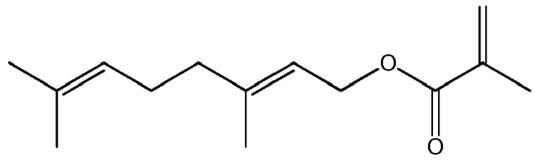


en el que n es desde 1 a 50; Ra se selecciona de H o metilo; Rb se selecciona de H o metilo; y, cuando Ra es metilo, entonces Rb es hidrógeno; y, cuando Ra es hidrógeno, entonces Rb es metilo;

ii)

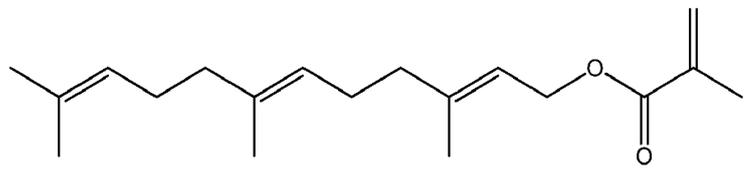


iii)

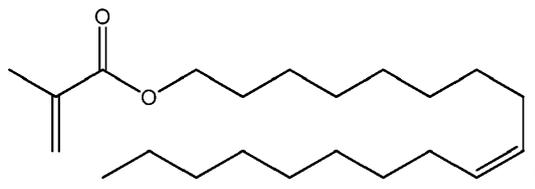


5

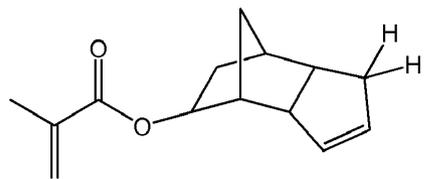
iv)



v)

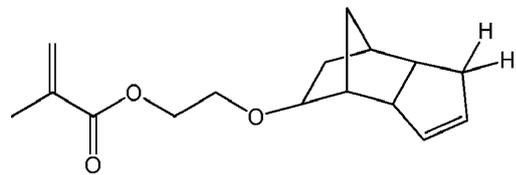


vi)

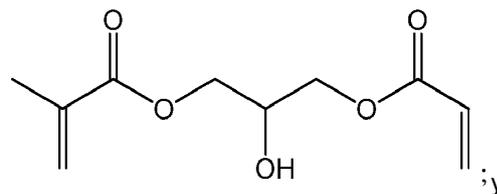


10

vii)

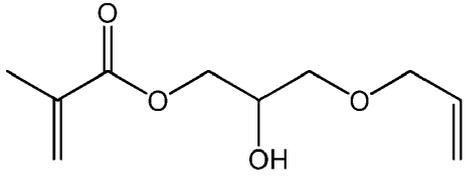


viii)



15

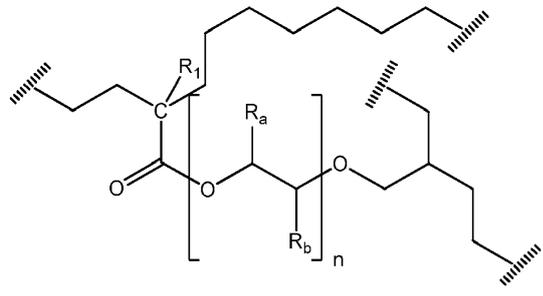
ix)



6. El polímero basado en etileno de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero basado en etileno es un polietileno de baja densidad (PEBD).

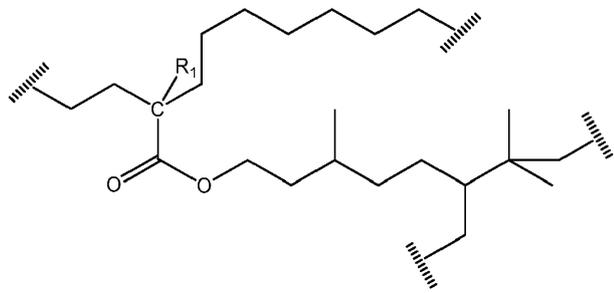
5 7. El polímero basado en etileno de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero comprende al menos una estructura seleccionada del grupo que consiste en las siguientes de A a D:

A)



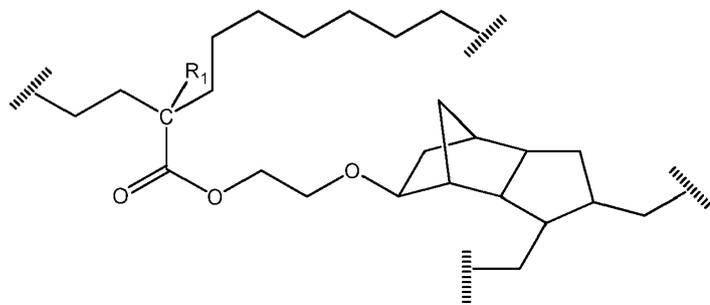
10 en la que  $n$  es desde 1 a 50;  $R_1$  se selecciona de H o alquilo C1-C6;  $R_a$  se selecciona de H o metilo;  $R_b$  se selecciona de H o metilo; y, cuando  $R_a$  es metilo, entonces  $R_b$  es hidrógeno; y, cuando  $R_a$  es hidrógeno, entonces  $R_b$  es metilo;

B)



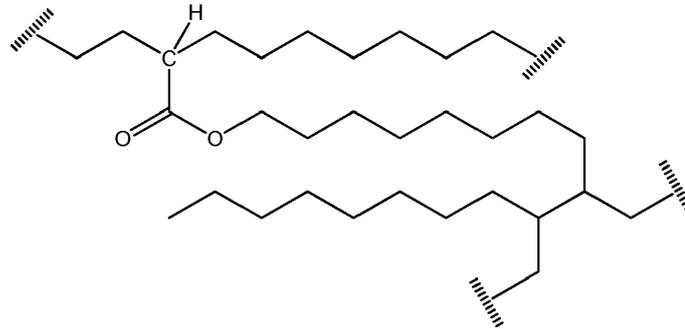
en la que  $R_1$  se selecciona de H o alquilo C1-C6;

15 C)



en la que  $R_1$  se selecciona de H o alquilo C1-C6; y

D)



8. El polímero basado en etileno de la reivindicación 7, en el que el polímero comprende al menos una estructura seleccionada de la estructura A.
- 5 9. Una composición que comprende el polímero basado en etileno de cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
10. La composición de la reivindicación 9, que comprende además al menos otro polímero.
11. Un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de la composición de la reivindicación 9 o la reivindicación 10.
- 10 12. Un procedimiento para formar el polímero basado en etileno de una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, comprendiendo dicho procedimiento polimerizar etileno en presencia del polieno asimétrico.
13. El procedimiento de la reivindicación 12, en el que la polimerización tiene lugar en una configuración de reactor que comprende al menos un reactor tubular.
- 15 14. El polímero basado en etileno de la reivindicación 1, en el que el polímero basado en etileno comprende, en forma reaccionada, menos de, o igual a, 5mol de polieno asimétrico por 1000mol de carbonos de cadena principal de polímero basado en etileno, en base al peso del polímero.