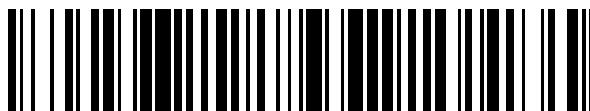


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 711 958**

51 Int. Cl.:

C08F 283/12 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.09.2010 PCT/US2010/048818**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.03.2011 WO11032172**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.09.2010 E 10757894 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.12.2018 EP 2478025**

54 Título: **Polímeros que comprenden unidades derivadas de etileno y siloxano**

30 Prioridad:

14.09.2009 US 242127 P

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

08.05.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 711 958 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 que comprenden unidades derivadas de etileno y siloxano

Antecedentes

5 La patente de EE.UU. N° 6.090.376 describe composiciones para acondicionamiento y peinado del cabello que utilizan un esqueleto orgánico (que no contiene silicona) en el que se injerta un polímero de silicona y un polímero anfifílico con una cadena grasa y una unidad hidrofílica.

La patente de EE.UU. N° 3.663.649 describe un tensioactivo que comprende copolímeros de bloque de polímero de siloxano-etileno termoplásticos útiles en polímeros de olefina, tal como un aditivo del polietileno para mejorar las propiedades anti-bloque y anti-deslizamiento.

10 El artículo "Novel Synthesis of Polyethylene - Poly (dimethyl siloxane) Copolymers with a Metallocene Catalyst" describe los contenidos diferentes de PDMS en copolímeros de PE-PDMS sintetizados a temperaturas diferentes, y el bajo grado de injerto de los PDMS observado en las cadenas de PE.

15 La publicación de EE.UU. N° 2006/0252094 A1 proporciona un método para sintetizar un polímero de polisiloxano de injerto con PEG y que forma una capa estructurada del polímero sobre un sustrato para uso en tecnología de biosensores.

La publicación japonesa JP2001080299 (A) describe una tapa o un tapón para un recipiente en donde la tapa se forma a partir de una mezcla de resina de poliolefina y un copolímero de injerto.

La publicación japonesa JP 2252782 (A) describe un adhesivo tipo cinta producido laminando una capa base de polietileno con una capa de autoadhesivo.

20 La publicación japonesa JP4091217 (A) describe un monofilamento para uso en cuerdas o redes de pesca que se compone de una mezcla de copolímero con una mayor parte de resina (50-80% de polipropileno y 20-50% de polietileno) y una menor parte de injerto con poliorganosiloxano-PE que se somete a torneado en estado fundido.

25 El polietileno de baja densidad convencional (LDPE, por su versión en inglés) tiene buena procesabilidad, aunque cuando se utiliza en aplicaciones de películas generalmente se necesitan aditivos de deslizamiento para impartir un bajo coeficiente de fricción (COF, por su versión en inglés). Desafortunadamente para muchas composiciones de LDPE, dichos aditivos migran y se filtran con el tiempo. Además, el COF de una película depende de la temperatura y esto, a su vez, puede llevar a propiedades de película inconsistentes. En consecuencia, existe la necesidad de composiciones de LDPE con buena procesabilidad y que puedan emplearse para formar películas con un comportamiento de COF consistente.

30 Compendio de la invención

En una realización, la invención es un polímero que comprende un siloxano con una o más ramificaciones poliméricas basadas en etileno altamente ramificado, teniendo el polímero al menos 0,15 unidades de ramificaciones C₅ (amilo) por 1.000 átomos de carbono en función del número de átomos de carbono en las ramificaciones poliméricas basadas en etileno, según lo determinado por la resonancia magnética nuclear de ¹³C (RMN).

35 El polímero comprende un siloxano, típicamente un polisiloxano, con ramificaciones poliméricas basadas en etileno. La medida de 0,15 grupos amilo por 1.000 átomos de carbono se basa en el número de átomos de carbono en las ramificaciones poliméricas basadas en etileno, excluyendo los átomos de carbono que forman una parte del siloxano.

40 En una realización, la invención es un proceso para formar un polímero que comprende un siloxano con una o más ramificaciones poliméricas basadas en etileno altamente ramificado, teniendo el polímero al menos 0,15 unidades de ramificaciones C₅ (amilo) por 1.000 átomos de carbono en función del número de átomos en las ramificaciones poliméricas basadas en etileno, en donde el proceso comprende:

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

45 B. Hacer reaccionar el siloxano con etileno adicional en presencia del iniciador de radicales libres para formar una ramificación polimérica basada en etileno unida al siloxano en al menos otro reactor o una parte posterior del reactor de múltiples partes.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un gráfico que informa la relación entre el pico de temperatura de fusión (T_m) y la densidad de LDPE disponible comercialmente y tres polímeros inventivos utilizando dos relaciones matemáticas.

50 La Figura 2 es un espectro de RMN ¹³C de LDPE que muestra las ubicaciones de los picos característicos de diferentes

tipos de ramificaciones.

La Figura 3 es un espectro de RMN ¹³C de LDPE que muestra un ejemplo de cuantificación de ramificaciones C5 /1000 carbonos.

La Figura 4 es un espectro de RMN ¹³C de LDPE que contiene ramificaciones C1.

- 5 La Figura 5 es un espectro de RMN ¹³C de HDPE que contiene ramificaciones C3 (propilo) de un comonomero de penteno.

La Figura 6 es un espectro de RMN ¹³C de LDPE de injerto con PDMS que muestra integrales utilizadas para cuantificar el PDMS y el LDPE para la versión extraída de la Muestra 1.

La Figura 7 es una superposición de espectros de RMN ¹³C de tres LDPE de injerto con PDMS.

- 10 La Figura 8 es una superposición de espectros de RMN ¹³C de tres LDPE de injerto con PDMS graduados para mostrar intensidades relativas de los picos de PDMS.

La Figura 9 es un gráfico que muestra la relación del calor máximo de fusión (H_f) y la densidad de LDPE disponible comercialmente y tres polímeros inventivos utilizando dos relaciones matemáticas

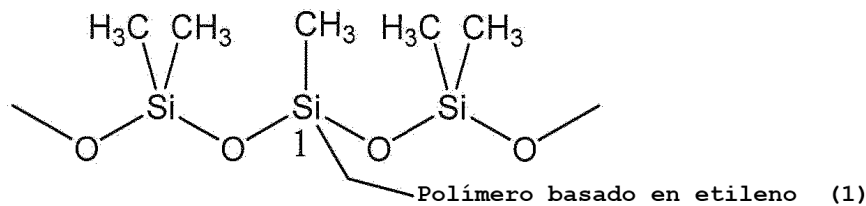
Descripción detallada

- 15 La siguiente descripción se presenta para permitir que una persona experta en la técnica produzca y utilice las composiciones y los métodos descritos. Los principios generales descritos pueden aplicarse a realizaciones y aplicaciones distintas de las detalladas sin apartarse del espíritu y alcance de las composiciones y métodos descritos. Las composiciones y los métodos descritos no pretenden limitarse a las realizaciones que se muestran, sino que se les debe otorgar el alcance más amplio que sea compatible con los principios y características descritos.

- 20 Polímero inventivo

Actualmente, cuando se utiliza un polisiloxano de alta cristalinidad con un polímero de baja cristalinidad basado en etileno altamente ramificado, por ejemplo, un polisiloxano de alta presión basado en etileno (por ejemplo, un polietileno de baja densidad (LDPE)), no existen medios mecánicos para crear una mezcla que combine fielmente todas las ventajas del rendimiento físico del polisiloxano con todas las características de procesamiento favorables del polímero basado en etileno altamente ramificado. Se describen polímeros, composiciones y métodos que abordan esta deficiencia. Una ventaja de los polímeros, composiciones y métodos descritos es la capacidad de producir resinas con polímeros de mayor densidad, utilizando procesos convencionales que tienen la procesabilidad de un polímero basado en etileno altamente ramificado junto con propiedades físicas similares a las propiedades físicas asociadas con el polisiloxano.

- 30 El término "ramificación polimérica basada en etileno" se refiere a una unidad polimérica que comprende etileno polimerizado y que está unida a un siloxano, preferiblemente en un átomo de silicio o carbono. En una realización, el polímero de la invención (a veces denominado "polímero etilénico") comprende la fórmula estructural de la Fórmula 1.



- 35 En la Formula 1, la ramificación polimérica basada en etileno puede ser un homopolímero, por ejemplo, LDPE, o un interpolímero, tal como una ramificación de copolímero de etileno-propileno. El polímero comprende una unidad de siloxano (aquí derivado de polidimetilsiloxano o PDMS) con una ramificación polimérica basada en etileno unida covalentemente al átomo de silicio 1. La ramificación polimérica basada en etileno se forma directamente en el siloxano, es decir, un monómero de etileno u oligómero se une al siloxano y posteriormente se polimeriza o se polimeriza adicionalmente con otros monómeros de etileno (o se copolimeriza con uno o más comonomeros de olefinas) para formar la ramificación polimérica basada en etileno, o se forma independientemente un polímero basado en etileno y luego se injerta en el siloxano. El siloxano puede contener una o más ramificaciones poliméricas basadas en etileno, en donde el número de ramificaciones en cualquier siloxano es una función, al menos en parte, del tamaño del siloxano y de las condiciones en las que el etileno se polimeriza o el polietileno se injerta en el siloxano. Las ramificaciones poliméricas basadas en etileno pueden variar en tamaño y estructura, pero típicamente y en forma preferible comprenden una o más ramificaciones de cadena larga (LCB (por su versión en inglés), que son características del LDPE de alta presión). Si el polímero basado en etileno a partir del cual se derivan las ramificaciones
- 40
- 45

poliméricas basadas en etileno se prepara mediante un proceso de alta presión y/o contiene una ramificación de cadena larga, entonces algunas veces este polímero, o las ramificaciones derivadas de este polímero, se conoce como un polímero basado en etileno altamente ramificado.

5 El enlace covalente de los dos constituyentes - un siloxano (el término incluye polisiloxanos y siloxanos de peso molecular más bajo) y un polímero basado en etileno altamente ramificado - da como resultado un polímero con propiedades físicas similares a o mejores que las del componente de polisiloxano, aunque se mantienen las características de procesabilidad similares a las del componente de polímero basado en etileno altamente ramificado.

10 La combinación de propiedades físicas y de procesamiento para los polímeros descritos de esta invención no se observa en simples combinaciones de polisiloxanos con polímeros basados en etileno altamente ramificados. La estructura química única de los polímeros descritos de esta invención es ventajosa ya que el polisiloxano y el sustituyente de polímero basado en etileno altamente ramificado están unidos covalentemente. Cuando se unen, los dos materiales de cristalinidad diferente producen un polímero diferente a una simple combinación de los constituyentes. Esta combinación de dos conjuntos de materiales de ramificación y cristalinidad diferentes da como resultado un polímero con propiedades físicas que son mejores a las del polímero basado en etileno altamente ramificado y con mejor procesabilidad que el polisiloxano.

15 El polímero de esta invención puede comprender siloxano sin reaccionar. El polímero de esta invención también puede comprender un polímero basado en etileno libre o no unido que se formó o se introdujo en el proceso de preparación del polímero inventivo pero que no se unió con el siloxano. Estos siloxanos que no están unidos a un polímero basado en etileno y estos polímeros basados en etileno que no están unidos a un siloxano están generalmente presentes en niveles bajos, o pueden retirarse a niveles bajos, mediante diversos métodos de purificación o recuperación conocidos por los expertos en la técnica.

20 En una realización, el polímero comprende unidades derivadas de etileno y siloxano,

25 teniendo el polímero al menos 0,15, típicamente al menos 0,5 y más típicamente al menos 0,8 unidades, de grupos amilo por 1.000 átomos de carbono, según lo determinado por la resonancia magnética nuclear (RMN) de ^{13}C . Generalmente, el polímero tiene uno o más de: (1) una, generalmente al menos 1,2 y más generalmente al menos 1,4, unidades de ramificaciones C_6+ por 1.000 átomos de carbono según lo determinado por RMN ^{13}C , (2) ramificaciones de metilo no apreciables por 1.000 átomos de carbono según lo determinado por RMN ^{13}C ; (3) ramificaciones de propilo no apreciables por 1.000 átomos de carbono según lo determinado por RMN ^{13}C , y (4) no más de 5, generalmente no más de 3,0 y más generalmente no más de 2,0 unidades de grupos amilo por 1.000 átomos de carbono según lo determinado por RMN ^{13}C . En una realización, el polímero, o las ramificaciones poliméricas basadas en etileno del polímero, tiene dos, tres o las cuatro de estas propiedades.

30 En una realización, el polímero tiene una densidad mayor de 0,91, o 0,92, o 0,93, o 0,94 gramos por centímetro cúbico (g/cm^3) según medición por ASTM D 792. En una realización, el polímero tiene una densidad de 0,91 a 0,96, o 0,91 a 0,95 o 0,91 a 0,94 g/cm^3 . Las densidades de los polímeros de esta invención son generalmente mayores que las de sus equivalentes de polímeros basados en etileno, es decir, las densidades de las ramificaciones poliméricas basadas en etileno no unidas a un siloxano, y esta mayor densidad permite la preparación de películas de menor calibre con propiedades similares a las de una película de mayor calibre fabricada con el equivalente de polímero basado en etileno.

35 En una realización, el polímero tiene un índice de fusión de 0,01 a 1.000, generalmente de 0,05 a 100 y más generalmente de 0,1 a 50 gramos por 10 minutos ($\text{g}/10 \text{ min}$), según se mide por ASTM 1238-04 (2,16 kg / 190 °C).

40 En una realización, el polímero tiene un pico de temperatura de fusión T_m en °C y una densidad en g/cm^3 que cumplen la relación matemática:

$$T_m < 771,5 (\text{°C} \cdot \text{cm}^3/\text{g}) (\text{densidad}) - 604 (\text{°C}). \text{ (Ec. 1A)}$$

45 En una realización, el polímero tiene un pico de temperatura de fusión T_m en °C y una densidad en g/cm^3 que cumplen la relación matemática:

$$T_m < 771,5 (\text{°C} \cdot \text{cm}^3/\text{g}) (\text{densidad}) - 605,5 (\text{°C}). \text{ (Ec. 1B)}$$

Estas relaciones se ilustran en la Figura 1 para las Muestras 1-3 informadas en la sección Experimental y las resinas disponibles comercialmente (CAR por su versión en inglés) informadas en la Tabla 1. En una realización, T_m es inferior a 130, generalmente inferior a 120 e incluso más generalmente inferior a 115, °C.

50 En una realización, el polímero tiene un calor de fusión (H_f) en Julios/gramos (J/g) y una densidad en g/cm^3 que cumplen la relación matemática:

$$H_f < 2333 (\text{J} \cdot \text{cm}^3 / \text{g}^2) \times (\text{densidad}) - 2009 (\text{J}/\text{g}). \text{ (Ec. 1C)}$$

En una realización, el polímero tiene un calor de fusión (H_f) en Julios/gramos (J/g) y una densidad en g/cm^3 que cumplen la relación matemática:

$$H_f < 2333 (\text{J} \cdot \text{cm}^3 / \text{g}^2) \times (\text{densidad}) - 2020 (\text{J/g}). (\text{Ec. 1D})$$

Estas relaciones se ilustran en la Figura 9 para las Muestras 1-3 informadas en la sección Experimental y las resinas disponibles comercialmente (CAR) informadas en la Tabla 1.

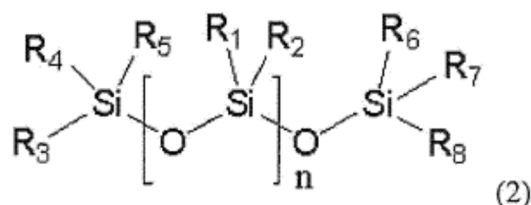
5 En una realización, menos de 40, o menos de 30, o menos de 20, o menos de 20, o menos de 10 por ciento en peso del siloxano utilizado en el proceso para producir el polímero de la invención es extraíble del polímero por extracción con disolvente.

10 En una realización, la invención es una composición que comprende un polímero que comprende unidades derivadas de etileno y siloxano, teniendo el polímero al menos 0,15 unidades de grupos amilo por 1.000 átomos de carbono según lo determinado por RMN ¹³C. En una realización, la invención es un artículo que comprende una composición de este tipo, y en una realización la invención es un artículo que comprende un componente que comprende dicha composición. En una realización, el artículo es una película.

En una realización, el polímero comprende un mayor porcentaje en peso de etileno polimerizado en base al peso del polímero.

Siloxano

15 El siloxano puede ser cualquiera entre una diversa clase de polímeros preparados como fluidos, resinas o elastómeros. Como se ilustra en la Fórmula 2, estos son compuestos parcialmente orgánicos, pero, a diferencia de la mayoría de los polímeros, tienen un esqueleto que no contiene carbono, y se componen en cambio por átomos alternados de silicio y oxígeno.



20 Cada R₁-R₈ es individualmente un alquilo, vinilo, fenilo, hidrógeno, hidroxilo, acetoxi, enoxi, oxima, metoxi, etoxi, alcoxi, dimetilamino, aminopropilo, hidroxipropilo,

mercaptopropilo, cloropropilo, acriloxipropilo, metacriloxipropilo, epoxipropoxipropilo o epoxiciclohexiletilo. Preferiblemente, cada R₁-R₈ es individualmente un alquilo C₁ a C₁₈, cicloalquilo C₃ a C₆, vinilo, fenilo, hidrógeno o hidroxilo. Lo más preferiblemente, cada R₁-R₈ es individualmente metilo, vinilo, hidrógeno o hidroxilo. En una

25 realización, cada R₁-R₈ es metilo.

La versión más simple posible es donde n es cero (en la fórmula 2, disiloxano de hexametil) pero en general y preferiblemente n es lo suficientemente grande como para que el polisiloxano tenga una viscosidad de 0,1 Pa·s (100) o más, preferiblemente 0,2 Pa·s (200) o más y aún más preferiblemente 0,5 Pa·s (500) o más, (centistokes (CST)) a 25°C. Generalmente, n no es mayor de lo que produciría un polisiloxano con una viscosidad no mayor a 2.500 Pa·s (2,5 millones de CST) a 25°C. Los límites superiores más bajos de viscosidad, por ejemplo, 1.000 Pa·s o 600 Pa·s (1 millón o 600.000 CST) a 25°C se encuentran dentro del rango de esta invención pero normalmente se prefieren pesos moleculares más altos. El método para medir la viscosidad del siloxano se describe a continuación.

35 En la mayoría de las siliconas, dos grupos orgánicos, generalmente metilo o fenilo, están unidos a cada átomo de silicio. Las siliconas en general son excepcionalmente estables e inertes. Los fluidos de silicona se utilizan en fluidos hidráulicos, composiciones que rompen emulsiones, implantes mamarios y como adhesivos, lubricantes, impermeabilizantes y revestimientos protectores. Los cauchos de silicona se utilizan como aislantes eléctricos en encapsulaciones, recubrimientos y barnices; como juntas y material de enmasillado; en tubos específicos; como componentes de motores de automóviles; como ventanas flexibles en mascarillas y cierres de aire; para laminar tela de vidrio; y como membranas e implantes quirúrgicos.

40 Los siloxanos útiles en la presente invención incluyen los descritos en la patente de EE.UU. N° 6.239.244. Los siloxanos son típicamente polisiloxanos, y se obtienen comercialmente de varios fabricantes diferentes, incluidos, entre otros, Dow Corning, Momentive, Wacker, Shin-Etsu y Evonik. Un siloxano representativo es Dow Corning 200 Fluid.

Ramificaciones poliméricas basadas en etileno

45 Como se señaló anteriormente, las ramificaciones poliméricas basadas en etileno unidas al siloxano se pueden generar directamente en el siloxano o formarse aparte del siloxano y posteriormente injertarse en el siloxano. La realización en donde las ramificaciones poliméricas basadas en etileno se forman directamente en el siloxano se describe en el proceso anterior, y este es el proceso de elección.

En la realización en donde la ramificación polimérica basada en etileno se injerta en el siloxano, la ramificación se deriva de un polímero basado en etileno que puede ser un homopolímero de etileno o un interpolímero en el que el polímero comprende una mayoría de unidades (en porcentaje molar) derivadas de etileno con una minoría de unidades (en porcentaje molar) derivadas de una o más de otras olefinas. En general y preferiblemente el polímero es un homopolímero de etileno, particularmente un polietileno de alta densidad y baja presión (HPLDPE, por su versión en inglés). Estos polímeros se preparan en un proceso de alta presión utilizando química de radicales libres para polimerizar monómeros de etileno. La densidad de polímeros típica es de 0,91 a 0,94 gramos por centímetro cúbico (g/cm^3). El polietileno de baja densidad puede tener un índice de fusión (I_2) de 0,01 a 150 g/10 min. Los polímeros basados en etileno altamente ramificados, como los LDPE, también pueden denominarse "polímeros de etileno de alta presión", lo que significa que el polímero es parcial o totalmente homopolimerizado o copolimerizado en autoclave o reactores tubulares a presiones por encima de 91 MPa manométricas (13.000 libras por pulgadas al cuadrado manométricas (psig)) con el uso de iniciadores de radicales libres, como los peróxidos (véase, por ejemplo, la patente de EE.UU. N° 4.599.392 (McKinney, et al.)). El proceso crea un polímero con ramificaciones significativas, que incluyen a las ramificaciones de cadena larga, fuera del material de monómero/comonómero.

Como se indicó anteriormente, los comonómeros que se pueden utilizar para formar el polímero basado en etileno a partir del cual deriva la ramificación incluyen, pero no se limitan a, comonómeros de α -olefina, que generalmente no tienen más de 20 átomos de carbono. Por ejemplo, los comonómeros de α -olefinas pueden tener de 3 a 10 átomos de carbono; o, como alternativa, los comonómeros de α -olefina pueden tener de 3 a 8 átomos de carbono. Los ejemplos de comonómeros de α -olefina incluyen propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno y 4-metil-1-penteno. En forma alternativa, los ejemplos de comonómeros incluyen ácidos carboxílicos C_3 - C_8 α,β -insaturados, en particular ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido acrílico, ácido metacrílico y derivados del ácido crotonico de ácidos carboxílicos C_3 - C_8 α,β -insaturados, por ejemplo ésteres de ácidos carboxílicos C_3 - C_{15} insaturados, en particular éster de alcanoles C_1 - C_6 , o anhídridos, en particular metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de ter-butilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de terc-butilo, anhídrido metacrílico, anhídrido maleico y anhídrido itacónico. En otra alternativa, los ejemplos de comonómeros incluyen carboxilatos de vinilo, por ejemplo acetato de vinilo. En otra alternativa, los ejemplos de comonómeros incluyen acrilato de n-butilo, ácido acrílico y ácido metacrílico.

Proceso

El siloxano, en general y preferiblemente un polisiloxano, puede producirse antes o separadamente del proceso de reacción con el polímero basado en etileno. En otros procesos descritos, el polisiloxano se puede formar *in situ* y en presencia de un polímero basado en etileno dentro de un reactor bien agitado, como un reactor tubular o un reactor de autoclave.

El polímero basado en etileno se forma en presencia de etileno. En una realización el polímero de esta invención se forma mediante injerto con radicales libres de moléculas de polímero basado en etileno en una molécula de polisiloxano radicalizado. En una realización, la ramificación polimérica basada en etileno se forma por polimerización de etileno por radicales libres a partir de un sitio de polisiloxano radicalizado. Pueden existir otros procedimientos de realización para la formación del polisiloxano, la ramificación polimérica basada en etileno sustituyente, y su combinación en el polímero descrito.

En una realización, el polímero basado en etileno del cual se deriva la ramificación y el polisiloxano se preparan externamente al proceso de reacción utilizado para formar el polímero de esta invención, se combinan en un reactor común en presencia de etileno en condiciones de polimerización por radicales libres, y los dos polímeros se someten a condiciones de proceso y reactivos para formar polímero de la invención.

En una realización, el polímero basado en etileno del cual se derivan las ramificaciones y el polisiloxano se preparan en diferentes partes delanteras del mismo proceso y luego se combinan juntos en una parte de corriente descendente común del proceso en presencia de etileno en condiciones de polimerización por radicales libres. El polisiloxano y el polímero basado en etileno sustituyente se fabrican en zonas o áreas de reacción delanteras separadas, como autoclaves separados o una parte de corriente ascendente de un reactor tubular. Los productos de estas zonas o áreas de reacción delanteras se transportan y combinan luego en una zona o área de reacción de corriente descendente en presencia de etileno en condiciones de polimerización por radicales libres para facilitar la formación de un polímero de esta invención. En algunos procesos, se añaden compuestos generadores de radicales libres a la zona o área de reacción de corriente descendente para facilitar la reacción. En algunos procesos se agrega un catalizador para facilitar las reacciones en el área o zona de reacción de corriente descendente. En algunos procesos, se agrega etileno nuevo adicional al proceso descendente de las áreas o zonas de reacción delanteras para facilitar tanto la formación como el injerto de ramificaciones poliméricas basadas en etileno en el polisiloxano y la reacción del monómero de etileno directamente con el polisiloxano para formar el polímero inventivo. En algunos procesos, al menos una de las corrientes de productos de las áreas o zonas de reacción delanteras se trata antes de alcanzar la zona o área de reacción de corriente descendente para neutralizar cualquier residuo o subproducto que pueda inhibir las reacciones de corriente descendente.

En una realización *in situ*, el polisiloxano se crea en una zona o área de reacción primera o delantera, tal como un primer autoclave o una parte de corriente ascendente de un reactor tubular. La corriente de producto resultante es

después transportada a un área o zona de reacción de corriente descendente en donde hay presencia de etileno en condiciones de polimerización por radicales libres. Estas condiciones sostienen tanto la formación como el injerto de un polímero basado en etileno en el polisiloxano, así como la reacción del monómero de etileno directamente con al menos un sitio radicalizado en el polisiloxano, formando así un polímero inventivo. En algunos procesos, se añaden compuestos generadores de radicales libres al área o zona de reacción de corriente descendente para facilitar la reacción de injerto. En algunos procesos se agrega un catalizador para facilitar el injerto y las reacciones en el área o zona de reacción de corriente descendente. En algunos procesos se agrega etileno nuevo adicional al proceso de corriente descendente de las áreas o zonas de reacción delantera para facilitar tanto la formación como el injerto de un polímero basado en etileno altamente ramificado en y la reacción del monómero de etileno con el polisiloxano para formar el polímero etilénico descrito. En algunos procesos, la corriente de producto de la zona o área de reacción delantera se trata antes de alcanzar la zona o área de reacción de corriente descendente para neutralizar cualquier residuo o subproducto de la reacción anterior que pueda inhibir la formación de polímeros basados en etileno, el injerto de polímero basado en etileno en el polisiloxano, o la reacción del monómero de etileno con el polisiloxano para formar el polímero inventivo.

Para producir un polímero basado en etileno altamente ramificado, generalmente se emplea un proceso de polimerización iniciado por radicales libres y a alta presión. Se conocen dos tipos diferentes de proceso de polimerización iniciado por radicales libres y a alta presión. En el primer tipo, se emplea un recipiente de autoclave agitado que tiene una o más zonas de reacción. El reactor de autoclave normalmente tiene varios puntos de inyección para alimentadores de iniciador o monómero, o ambos. En el segundo tipo, un tubo encamisado se emplea como un reactor, que tiene una o más zonas de reacción. Las longitudes de reactor adecuadas, pero no limitativas, pueden ser de 100 a 3.000 metros (m), preferiblemente de 1.000 a 2.000 m. El comienzo de una zona de reacción para cualquier tipo de reactor se define por la inyección lateral de cualquiera de los iniciadores de la reacción, etileno, telómero, comonómero (s) y cualquier combinación de los mismos. Se puede llevar a cabo un proceso de alta presión en autoclave o reactores tubulares que tienen al menos 2 zonas de reacción o en una combinación de autoclave y reactores tubulares, en donde cada uno de los cuales comprende una o más zonas de reacción.

En una realización, el catalizador o iniciador se inyecta antes de la zona de reacción donde se debe inducir la polimerización por radicales libres. En una realización, el polisiloxano puede alimentarse al sistema de reacción en la parte frontal del sistema reactor y no formarse dentro del propio sistema. La terminación de la actividad del catalizador se puede lograr mediante una combinación de altas temperaturas del reactor para la porción de polimerización por radicales libres de la reacción o introduciendo al iniciador en el reactor disuelto en una mezcla de un disolvente polar tal como isopropanol, agua o disolventes iniciadores convencionales tales como alcanos ramificados o no ramificados.

En una realización, el proceso puede incluir un bucle de recirculación del proceso para mejorar la eficiencia de conversión. En una realización de este tipo, el área o zona de reacción de corriente descendente se puede mantener a una temperatura que sea inferior a la que el polímero basado en etileno altamente ramificado se separaría en fases del polisiloxano. Se prefiere que el reactor en el que tiene lugar la copolimerización sea un reactor con una alta concentración de polímero ("sólidos"), tal como un reactor a bucle, para maximizar la concentración de polímero polimerizable a base de etileno altamente ramificado en el reactor. En una realización, el bucle de recirculación se puede tratar para neutralizar los residuos o subproductos del ciclo de reacción anterior que puede inhibir la polimerización del polisiloxano o el polímero basado en etileno altamente ramificado o inhibir la reacción que forma el polímero etilénico descrito. En una realización, se añade monómero nuevo a esta corriente.

El etileno utilizado para la producción de un polímero basado en etileno puede ser etileno purificado, que se obtiene al eliminar los componentes polares de una corriente de recirculación del bucle o al usar una configuración de sistema de reacción de manera que solo se use etileno nuevo para hacer los polisiloxanos. En general no se requiere etileno purificado para hacer un polímero basado en etileno. En tales casos, se puede usar etileno del bucle de recirculación.

Pueden emplearse procesos para la homopolimerización del etileno en presencia de un polisiloxano o la copolimerización del etileno con uno o más comonómeros más en presencia de un polisiloxano, siempre que estos comonómeros sean copolimerizables con etileno en condiciones de radicales libres, preferiblemente en condiciones de alta presión para formar polímeros basados en etileno altamente ramificados.

Los agentes de transferencia de cadenas o telógenos (ATC) se utilizan normalmente para controlar el índice de fusión en un proceso de polimerización por radicales libres. La transferencia de cadena implica la terminación de las cadenas poliméricas en crecimiento, limitando así el peso molecular definitivo del material de polímero. Los agentes de transferencia de cadenas normalmente son donantes de átomos de hidrógeno que reaccionarán con una cadena de polímero en crecimiento y detendrán la reacción de polimerización de la cadena. Para la polimerización por radicales libres a alta presión, estos agentes pueden ser de muchos tipos diferentes, tales como hidrocarburos saturados, hidrocarburos insaturados, aldehídos, cetonas o alcoholes. Los ATC típicos que se pueden usar incluyen, pero no se limitan a, propileno, isobutano, n-butano, 1-buteno, metilcetonas, propionaldehído, ISOPAR 20 (ExxonMobil Chemical Co.) e isopropanol. La cantidad de ATC a usar en el proceso es 0,03 a 10 por ciento en peso de la mezcla de reacción total.

El índice de fusión (IF o I_2) de un polímero, que está inversamente relacionado con el peso molecular, se controla manipulando la concentración del agente de transferencia de cadena. Para la polimerización de radicales libres,

después de la donación de un átomo de hidrógeno, el ATC forma un radical que puede reaccionar con los monómeros, o con oligómeros o polímeros ya formados, para comenzar una nueva cadena de polímero. Esto significa que cualquier grupo funcional presente en los agentes de transferencia de cadenas se introducirá en las cadenas de polímero. Un gran número de ATC, por ejemplo, propileno y 1-buteno que tienen un enlace olefinicamente insaturado, también pueden incorporarse en la propia cadena de polímero, a través de una reacción de copolimerización. Los polímeros producidos en presencia de agentes de transferencia de cadenas se modifican en una serie de propiedades físicas tales como procesabilidad, propiedades ópticas tales como turbidez y claridad, densidad, rigidez, punto de fluencia, estiramiento de la película y resistencia al desgarro.

Se ha demostrado que el hidrógeno es un agente de transferencia de cadenas para la polimerización a alta presión por radicales libres. El control del peso molecular realizado en las zonas de reacción para los procesos descritos se puede llevar a cabo alimentando el hidrógeno a las zonas de reacción donde se inyecta el catalizador o el iniciador. El control del índice de fusión del producto final se lograría alimentando agentes de transferencia de cadenas a las zonas de reacción donde tiene lugar la polimerización por radicales libres. La alimentación de los agentes de transferencia de cadenas de radicales libres se podría realizar mediante inyección directa en las zonas de reacción o alimentándolos en la parte delantera del reactor. Si el hidrógeno se alimenta a la parte delantera del reactor, no cabría esperar que actuara como un agente de transferencia de cadenas hasta que entrara en las zonas de reacción donde se inyecta el iniciador, en cuyo momento podría esperarse que los agentes de transferencia de cadenas insaturados interactúen con las cadenas poliméricas en crecimiento. En algunos procesos de realización, puede ser necesario eliminar el exceso de ATC de la corriente de recirculación o limitar la inyección para evitar la acumulación excesiva de ATC en el extremo delantero del proceso.

El tipo de iniciador de radicales libres empleado en los procesos de esta invención no es crítico. Los iniciadores de radicales libres que generalmente se usan para producir polímeros basados en etileno son oxígeno, que es utilizable en reactores tubulares en cantidades convencionales de entre 0,0001 y 0,005 por ciento en peso (% en peso) basado en el peso de monómero polimerizable, y peróxidos. Los iniciadores preferidos son peroxipivalato de t-butilo, peróxido de di-t-butilo, peroxiacetato de t-butilo y peroxi-2-hexanoato de t-butilo o mezclas de los mismos. Estos iniciadores orgánicos de peroxi se utilizan en cantidades convencionales de entre 0,005 y 0,2% en peso, en base al peso de monómeros polimerizables.

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

Los ejemplos de peróxidos cíclicos incluyen 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxonano. Tales peróxidos cíclicos, por ejemplo, están disponibles comercialmente con el nombre comercial TRIGONOX 301 (Akzo Nobel; Arnhem, Países Bajos). Los ejemplos de peróxidos de diacilo incluyen peróxido de di(3,5,5-trimetilhexanoilo). Dichos peróxidos de diacilo, por ejemplo, están disponibles comercialmente con el nombre comercial TRIGONOX 36 (Akzo Nobel). Los ejemplos de peróxidos de dialquilo incluyen 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano; 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)-hexano-3; peróxido de di-terc-amilo; peróxido de di-terc-butilo; y peróxido de terc-butil-cumilo. Dichos peróxidos de dialquilo, por ejemplo, están disponibles comercialmente bajo los nombres comerciales TRIGONOX 101, TRIGONOX 145, TRIGONOX 201, TRIGONOX B y TRIGONOX T (Akzo Nobel). Los ejemplos de hidroperóxidos incluyen hidroperóxido de terc-amilo; e hidroperóxido de 1,1,3,3-tetrametilbutilo. Tales hidroperóxidos, por ejemplo, están disponibles comercialmente con los nombres comerciales TRIGONOX TAHP y TRIGONOX TMBH (Akzo Nobel). Los ejemplos de peroxicarbonatos incluyen carbonato de terc-butilperoxi-2-etilhexilo; carbonato de terc-amilperoxi-2-etilhexilo; y carbonato de terc-butilperoxi-isopropilo. Dichos peroxicarbonatos, por ejemplo, están disponibles comercialmente con los nombres comerciales TRIGONOX 117, TRIGONOX 131, y TRIGONOX BPIC (Akzo Nobel). Los ejemplos de peroxidicarbonatos incluyen peroxidicarbonatos de di (2-etilhexilo); y di-sec-butil peroxidicarbonatos. Tales peroxidicarbonatos, por ejemplo, están disponibles comercialmente con los nombres comerciales TRIGONOX EHP y TRIGONOX SBP (Akzo Nobel). Los ejemplos de peroxiésteres incluyen peroxi-2-etilhexanoato de terc-amilo; peroxineodecanoato de terc-amilo; peroxipivalato de terc-amilo; peroxibenzoato de terc-amilo; peroxiacetato de terc-amilo; 2,5-dimetil-2,5-di(2-etilhexanoilperoxi)hexano; peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo; peroxineodecanoato de terc-butilo; peroxineoheptanoato de terc-butilo; peroxipivalato de terc-butilo; peroxidietilacetato de terc-butilo; peroxiisobutirato de terc-butilo; 1,1,3,3-tetrametilbutil peroxi-2-etilhexanoato; peroxineodecanoato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo; peroxipivalato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo; peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de terc-butilo; peroxineodecanoato de cumilo; peroxibenzoato de terc-butilo; y peroxiacetato de terc-butilo. Dichos disolventes de peroxiésteres, por ejemplo, están disponibles comercialmente con los nombres comerciales TRIGONOX 121; TRIGONOX 123; TRIGONOX 125; TRIGONOX 127; TRIGONOX 133; TRIGONOX 141; TRIGONOX 21; TRIGONOX 23; TRIGONOX 257; TRIGONOX 25; TRIGONOX 27; TRIGONOX 41; TRIGONOX 421; TRIGONOX 423; TRIGONOX 425; TRIGONOX 42; TRIGONOX 99; TRIGONOX C; y TRIGONOX F (Akzo Nobel). Los ejemplos de peroxicetales incluyen 1,1-di(terc-amilperoxi)ciclohexano; 1,1-di(terc-butilperoxi)ciclohexano; 1,1-di(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano; y 2,2-di(terc-butilperoxi)-butano. Dichos peroxicetales, por ejemplo, están disponibles comercialmente con los nombres comerciales TRIGONOX 122, TRIGONOX 22, TRIGONOX 29 y TRIGONOX D (Akzo Nobel). El sistema de iniciadores de radicales libres puede, por ejemplo, incluir una mezcla o combinación de cualquiera de los iniciadores de peróxido antes mencionados. El iniciador de peróxido puede comprender menos de 60 por ciento en peso del sistema de iniciadores de radicales libres.

El sistema de iniciadores de radicales libres incluye además al menos un disolvente de hidrocarburo. El disolvente de hidrocarburo puede ser, por ejemplo, un disolvente de hidrocarburo de C₅ a C₃₀. Los ejemplos de disolventes de hidrocarburo incluyen disolventes minerales, disolventes parafínicos normales, disolventes isoparafínicos y disolventes cíclicos. Los disolventes de hidrocarburo se pueden seleccionar, por ejemplo, del grupo que consiste en n-octano, iso-octano(2,2,4-trimetilpentano), n-dodecano, iso-dodecano(2,2,4,6,6-pentametilheptano), y otros disolventes isoparafínicos. Los ejemplos de disolventes de hidrocarburo, tales como disolventes isoparafínicos, por ejemplo, están comercialmente disponibles con las marcas registradas ISOPAR C, ISOPAR E e ISOPAR H (ExxonMobil Chemical Co.). El disolvente de hidrocarburo puede comprender menos de 99 por ciento en peso del sistema de iniciadores de radicales libres.

En una realización, el sistema de iniciadores de radicales libres puede incluir además un co-disolvente polar. El co-disolvente polar puede ser un co-disolvente de alcohol, por ejemplo, un alcohol de C₁ a C₃₀. Adicionalmente, la funcionalidad de alcohol del co-disolvente de alcohol puede ser, por ejemplo, monofuncional o multifuncional. Los ejemplos de alcoholes como co-disolvente polar incluyen isopropanol(2-propanol), alcohol alílico(1-pentanol), metanol, etanol, propanol, butanol, 1,4-butanodiol, combinaciones y mezclas de los mismos. El co-disolvente polar puede comprender menos del 40 por ciento en peso del sistema de iniciadores de radicales libres.

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

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

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

En una realización, se puede disolver o diluir inicialmente un iniciador de peróxido en un disolvente de hidrocarburo, y luego añadir un co-disolvente polar a la mezcla de iniciador de peróxido/disolvente de hidrocarburo antes de dosificar el sistema de iniciadores de radicales libres en el reactor de polimerización. En otro proceso de realización, se puede disolver un iniciador de peróxido en el disolvente de hidrocarburo en presencia de un co-disolvente polar.

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

Los catalizadores adecuados para uso en el proceso de esta invención incluyen cualquier compuesto o combinación de compuestos que se adapte para preparar polímeros de la composición o el tipo deseados, ya sea los polisiloxanos o los polímeros basados en etileno altamente ramificados. Pueden emplearse catalizadores tanto heterogéneos como homogéneos, y combinaciones de los mismos. En una realización, se pueden utilizar catalizadores heterogéneos, que incluyen las composiciones bien conocidas de Ziegler-Natta, especialmente haluros de metales del Grupo 4 soportados en haluros de metales del Grupo 2 o haluros y alcóxidos mixtos y los bien conocidos catalizadores basados en cromo o vanadio. En una realización, los catalizadores útiles pueden ser catalizadores homogéneos que comprenden un compuesto organometálico o complejo metálico relativamente puro, especialmente compuestos o complejos basados en metales seleccionados de los Grupos 3-10 o la serie de los Lantánidos. Si se emplea más de un catalizador en un sistema, se prefiere que cualquier catalizador empleado no afecte significativamente de manera perjudicial el rendimiento de otro catalizador en las condiciones de polimerización. Convenientemente, ningún catalizador reduce su actividad en más del 25 por ciento, más preferiblemente más del 10 por ciento en las condiciones de la polimerización. Se pueden encontrar ejemplos de sistemas catalíticos preferidos en las patentes de EE.UU. Nos. 5.272.236 (Lai, et al.); 5.278.272 (Lai, et al.); 6.054.544 (Finlayson, et al.); 6.335.410 (Finlayson, et al.); y 6.723.810

(Finlayson, et al.); y en WO 2003/091262 (Boussie, et al.); 2007/136497 (Konze, et al.); 2007/136506 (Konze, et al.); 2007/136495 (Konze, et al.); y 2007/136496 (Aboeella, et al.). Otros catalizadores adecuados se pueden encontrar en la publicación de patente de EE.UU. N° 2007/0167578 (Arriola; et al.).

5 En una realización, se puede usar un proceso de polimerización de catálisis por coordinación para la formación del polisiloxano. En dicha realización, los sistemas catalíticos tendrían una tolerancia adecuada a las impurezas polares que resultarían de las impurezas en la alimentación de etileno y los productos de degradación de los iniciadores de radicales libres. El control de la cantidad de impurezas polares alimentadas a la parte delantera del reactor para la eficiencia del catalizador objetivo se podría lograr controlando la cantidad de disolvente polar utilizado en la mezcla de los iniciadores y mediante la cantidad de material condensado en las corrientes de recirculación del proceso. Un tipo de catalizador de coordinación puede incluir catalizadores de geometría constreñida (CGC), como se describe en las patentes de EE.UU. Nos. 5.272.236 y 5.278.272. Los catalizadores preferidos en dicho sistema de CGC pueden incluir la familia general de catalizadores de zirconio con ligandos de bifenil-fenol, incluyendo bis((2-oxoil-3-(1,1-dimetiletil)fen-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)propano-1,2-diilcirconio(IV)dimetilo y bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-transciclohexano-1,2-dimetilenil-1,2-diilcirconio(IV)dimetilo, porque se sabe que tienen una buena tolerancia a las impurezas polares. Los iniciadores de radicales libres que generan radicales de carbono reducen la cantidad de impurezas polares en el sistema y potencialmente hacen posible el uso de la mayor cantidad posible de catalizadores convencionales. Los ejemplos de generadores de radicales libres concentrados en carbono incluyen compuestos azoicos, que incluyen, entre otros, azo-bis-iso-butironitrilo. Dichos compuestos pueden tener una temperatura de descomposición de vida media de 30 a 250 °C. Los iniciadores de carbono-carbono, cuyos ejemplos incluyen dimetil-difenil-butano, dimetil-difenil-hexano y derivados de los mismos, se pueden emplear para alcanzar una vida media adecuada en condiciones operativas establecidas.

En una realización que emplea un catalizador de complejo metálico, dicho catalizador se puede activar para formar una composición catalizadora activa por combinación con un cocatalizador, preferiblemente un cocatalizador formador de cationes, un ácido de Lewis fuerte, o una combinación de los mismos. Los cocatalizadores adecuados para uso incluyen aluminóxanos poliméricos u oligoméricos, especialmente aluminóxano de metilo, así como compuestos formadores de iones inertes, compatibles, y no coordinantes. El aluminóxano de metilo modificado (MMAO, por su versión en inglés) también es adecuado para uso como cocatalizador. Una técnica para preparar dicho aluminóxano modificado se describe en la patente de EE.UU. N° 5.041.584 (Crapo, et al.). Los aluminóxanos también se pueden preparar como se describe en las patentes de EE.UU. Nos. 5.542.199 (Lai, et al.); 4.544.762 (Kaminsky, et al.); 5.015.749 (Schmidt, et al.); y 5.041.585 (Deavenport, et al.). Otros cocatalizadores preferidos son compuestos de boro inertes, no coordinantes, como el perfluoroarilborano ($B(C_6F_5)_3$) y la clase de compuestos conocidos como tetrakis(pentafluorofenil)boratos de di(sebo hidrogenado)metilamonio, que son mezclas de complejos con la estructura química general $[(R_2NCH_3)_3 + [B(C_6F_5)_4]^-]$, donde R puede ser un alquilo C_{14} , C_{16} o C_{18} . Otros cocatalizadores preferidos se pueden encontrar en la publicación de patente de Estados Unidos N° 2007/0167578.

35 En una realización, los adyuvantes de procesamiento, tales como plastificantes, también pueden incluirse en el polímero de la invención. Estos adyuvantes incluyen los ftalatos, tales como el ftalato de dioctilo y ftalato de diisobutilo, aceites naturales como lanolina y parafina, aceites nafténicos y aromáticos obtenidos del refino de petróleo y resinas líquidas de colofonia o materias primas de petróleo. Los ejemplos de clases de aceites útiles como auxiliares de procesamiento incluyen aceite mineral blanco tal como aceite KAYDOL (Chemtura Corp.; Middlebury, Connecticut) y aceite nafténico SHELLFLEX 371 (Shell Lubricants; Houston, Texas). Otro aceite adecuado es el aceite TUFFLO (Lyondell Lubricants; Houston, Texas).

En una realización, los polímeros de esta invención se tratan con uno o más estabilizadores, por ejemplo, antioxidantes, como IRGANOX 1010 e IRGAFOS 168 (Ciba Specialty Chemicals; Glattbrugg, Suiza). En general, los polímeros se tratan con uno o más estabilizadores antes de la extrusión u otros procesos de fusión. En una realización, los aditivos poliméricos incluyen absorbentes de luz ultravioleta, agentes antiestáticos, pigmentos, colorantes, agentes nucleantes, agentes de relleno, agentes deslizantes, agentes ignifugantes, plastificantes, adyuvantes de procesamiento, lubricantes, estabilizadores, inhibidores de humo, agentes de control de viscosidad y agentes antibloqueo. La composición polimérica puede comprender, por ejemplo, menos del 10 por ciento en peso combinado de uno o más aditivos, en base al peso del polímero inventivo.

50 El polímero inventivo puede comprender combinaciones adicionales. En una composición polimérica de la invención, uno o más antioxidantes se pueden mezclar adicionalmente en el polímero y el polímero compuesto se pelletiza. El polímero compuesto puede contener cualquier cantidad de uno o más antioxidantes. Por ejemplo, el polímero compuesto puede comprender de 200 a 600 partes de uno o más antioxidantes fenólicos por un millón de partes del polímero. Además, el polímero compuesto puede comprender de 800 a 1.200 partes de un antioxidante basado en fosfito por un millón de partes de polímero. El polímero compuesto puede comprender además de 300 a 1.250 partes de estearato de calcio por un millón de partes de polímero.

Usos

60 El polímero etilénico de la realización se puede emplear en una variedad de procesos convencionales de fabricación de termoplásticos para producir artículos útiles, que incluyen objetos que comprenden al menos una capa de película, tal como una película de monocapa, o al menos una capa en una película multicapa preparada por procesos de

recubrimiento por colada, soplado, calandrado o extrusión; artículos moldeados, tales como artículos moldeados por soplado, moldeados por inyección o rotomoldeados; extrusiones; fibras; y materiales textiles tejidos o no tejidos. Las composiciones termoplásticas que comprenden el polímero etilénico de la realización incluyen combinaciones con otros materiales naturales o sintéticos, polímeros, aditivos, agentes de refuerzo, aditivos resistentes a la ignición, antioxidantes, estabilizadores, colorantes, sustancias de relleno, reticulantes, agentes de soplado y plastificantes.

El polímero de la invención se puede usar para producir fibras para otras aplicaciones. Las fibras que pueden prepararse a partir del polímero de esta invención, o una mezcla que comprende un polímero de esta invención, incluye fibras cortadas, estopa, multi-componente, de cubierta/núcleo, retorcidas y monofilamento. Los procesos adecuados de formación de fibras incluyen técnicas de unión por hilado, soplado del fundido, como se describe en las patentes de EE.UU. Nos. 4.340.563 (Appel, et al.), 4.663.220 (Wisneski, et al.), 4.668.566 (Nohr, et al.), y 4.322.027 (Reba), fibras hiladas en gel como se describe en la patente de EE.UU. N° 4.413.110 (Kavesh, et al.), materiales textiles tejidos y no tejidos, como se describe en la patente de EE.UU. N° 3.485.706 (May), o estructuras producidas a partir de dichas fibras, que incluye combinaciones con otras fibras, tales como poliéster, nailon o algodón, artículos termoconformados, formas extruidas, que incluyen extrusiones y coextrusiones en perfil, artículos calandrados, e hilos o fibras estirados, retorcidos u ondulados.

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

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

Otras aplicaciones adecuadas para el polímero de la invención incluyen películas y fibras elásticas; productos suaves al tacto, tales como mangos de cepillos de dientes y mangos de aparatos; juntas y perfiles; adhesivos (incluidos los adhesivos termofusibles y los adhesivos sensibles a la presión); calzado (incluidas suelas de zapatos e interiores de zapatos); autopartes interiores y perfiles para automóviles; artículos de espuma (tanto de células abiertas como cerradas); modificadores de impacto para otros polímeros termoplásticos tales como polietileno de alta densidad, polipropileno isotáctico u otros polímeros de olefinas; tejidos recubiertos; mangueras; tuberías; burletes; revestimientos para tapas; pisos; y modificadores del índice de viscosidad, también conocidos como modificadores de punto de fluidez, para lubricantes.

El tratamiento adicional del polímero de esta invención se puede realizar para aplicación a otros usos finales. Por ejemplo, las dispersiones (tanto acuosas como no acuosas) también pueden formarse usando los presentes polímeros o las formulaciones que comprenden los mismos. También se pueden formar las espumas esponjadas que comprenden el polímero inventivo, como se describe en la publicación de PCT N° 2005/021622 (Strandeburg, et al.). El polímero inventivo también se puede reticular por cualquier medio conocido, tal como el uso de peróxido, haz de electrones, silano, azida u otra técnica de reticulación. El polímero inventivo también puede modificarse químicamente, tal como mediante injerto (por ejemplo mediante el uso de anhídrido maleico (MAH por su versión en inglés), silanos u otros agentes de injerto), halogenación, aminación, sulfonación u otra modificación química.

Se pueden añadir aditivos después de la formación del polímero de esta invención. Los aditivos adecuados incluyen estabilizadores, materiales de relleno, tales como partículas orgánicas o inorgánicas, que incluyen arcillas, talco, dióxido de titanio, zeolitas, metales en polvo, fibras orgánicas o inorgánicas, incluyendo fibras de carbono, fibras de nitrógeno de silicio, alambre o malla de acero, y cordón de nailon o poliéster, partículas de tamaño nanométrico, arcillas, etc.; agentes de pegajosidad, extensores de aceite, que incluyen aceites parafínicos o naftelénicos; y otros polímeros naturales y sintéticos, que incluyen otros polímeros que se preparan o se pueden preparar según los métodos de la realización.

Pueden realizarse combinaciones y mezclas del polímero de la invención con otras poliolefinas. Los polímeros adecuados para mezclar con el polímero de la invención incluyen polímeros termoplásticos y no termoplásticos que incluyen polímeros naturales y sintéticos. Los ejemplos de polímeros para mezclar incluyen polipropileno, (tanto polipropileno modificador de impacto, polipropileno isotáctico, polipropileno atáctico como copolímeros de etileno/propileno aleatorios), varios tipos de polietileno, incluyendo LDPE de alta presión por radicales libres, LLDPE de Ziegler-Natta, PE de metaloceno, que incluye PE de reactores múltiples (combinaciones "en reactor" de PE de Ziegler-Natta y PE de metaloceno, tales como los productos descritos en las patentes de EE.UU. Nos 6.545.088 (Kolthammer, et al.); 6.538.070 (Cardwell, et al.); 6.566.446 (Parikh, et al.); 5.844.045 (Kolthammer, et al.); 5.869.575 (Kolthammer, et al.); y 6.448.341 (Kolthammer, et al.)), copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA), etileno/alcohol vinílico, poliestireno, poliestireno modificado en impacto, ABS, copolímeros de bloques de estireno/butadieno y sus derivados hidrogenados (SBS y SEBS, por sus versiones en inglés), y poliuretanos termoplásticos. También pueden ser útiles los polímeros homogéneos como plastómeros y elastómeros de olefinas, copolímeros basados en etileno y 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 el polímero inventivo.

Las combinaciones y mezclas del polímero inventivo pueden incluir combinaciones de poliolefinas termoplásticas (TPO por su versión en inglés), mezclas de elastómeros termoplásticos (TPE por su versión en inglés), vulcanizados termoplásticos (TPV por su versión en inglés) y mezclas de polímeros estirénicos. Las combinaciones de TPE y TPV pueden prepararse combinando polímeros inventivos, incluidos los derivados funcionalizados o insaturados de los mismos, con un caucho opcional, que incluye copolímeros de bloques convencionales, especialmente un copolímero de bloques SBS, y opcionalmente un agente de reticulación o vulcanización. Las combinaciones de TPO se preparan generalmente combinando los polímeros con una poliolefina, y opcionalmente un agente de reticulación o vulcanización. Las combinaciones anteriores se pueden usar para formar un objeto moldeado, y opcionalmente reticular el artículo moldeado resultante. Un procedimiento similar que utiliza diferentes componentes se ha descrito anteriormente en la patente de EE.UU. Nº 6.797.779 (Ajvani, et al.).

Definiciones

Cualquier referencia a la Tabla Periódica de Elementos es según la edición de CRC Press, Inc., 1990-1991. La referencia a un grupo de elementos en esta tabla es una notación nueva para los grupos de numeración. A menos que se indique lo contrario, resultara implícito a partir del contexto, o fuera habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes se basan en el peso y todos los métodos de prueba están actualizados a la fecha de presentación de esta divulgación.

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

El término "composición", como se emplea en esta memoria, significa una combinación de dos o más materiales. Con respecto al polímero inventivo, una composición es el polímero inventivo en combinación con al menos otro material, por ejemplo, un aditivo, material de relleno, otro polímero, catalizador, etc. En el contexto de esta invención, el polímero de la invención no es una composición debido a la presencia de siloxano sin reaccionar y/o polímero basado en etileno, ya que la asociación de estos materiales con un polímero como se describe en la fórmula 1 es parte de la definición del polímero inventivo.

Los términos "combinación" o "combinación de polímeros", como se usan en esta memoria, significan una mezcla física íntima (es decir, sin reacción) de dos o más polímeros. Una combinación puede ser o no miscible (no separada por 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, según lo determinado a partir de la espectroscopia electrónica de transmisión, la dispersión de la luz, la dispersión de rayos X y otros métodos conocidos en la técnica. La combinación puede efectuarse mezclando físicamente los dos o más polímeros en el nivel macro (por ejemplo, resinas de combinación por fusión o formulación) o el nivel micro (por ejemplo, formación simultánea dentro del mismo reactor).

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

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

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

El término "no apreciable", como se usa en el contexto de informar las ramificaciones de alquilo en un análisis de RMN

¹³C, significa que a una relación dada entre la señal y el ruido, la ramificación no fue detectable.

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

5 Realizaciones adicionales de la invención

En una realización de la invención, un polímero comprende unidades derivadas de etileno y siloxano, teniendo el polímero al menos 0,15, o al menos 0,5, o al menos 0,8, unidades de grupos amilo por 1.000 átomos de carbono, según lo determinado por la resonancia magnética nuclear (RMN) de ¹³C.

10 En una realización, el polímero de la invención comprende una porción del compuesto de etileno unido a uno o más átomos de silicio.

En una realización, el polímero de la invención comprende al menos una ramificación polimérica basada en etileno unida al siloxano en un átomo de silicio.

En una realización, la ramificación polimérica basada en etileno y unida al siloxano en un átomo de silicio del polímero inventivo contiene ramificación de cadena larga.

15 En una realización, las unidades de siloxano del polímero inventivo de cualquiera de las realizaciones precedentes derivan de un polímero de siloxano que tiene un peso molecular promedio en peso de 100 o más.

En una realización, las unidades de siloxano del polímero de cualquiera de las realizaciones precedentes derivan de un polímero de siloxano que tiene una viscosidad de 0,1 Pa·s (100 centistokes) o mayor.

20 En una realización, el polímero inventivo de cualquiera de las realizaciones precedentes comprende al menos 1, o al menos 1,2, o al menos 1,4, unidades de ramificaciones de C6 + según lo determinado por RMN ¹³C.

En una realización, el polímero inventivo de cualquiera de las realizaciones precedentes no comprende ramificaciones de metilo apreciables según lo determinado por RMN ¹³C.

En una realización, el polímero inventivo de cualquiera de las realizaciones precedentes no comprende ramificaciones de propilo apreciables según lo determinado por RMN ¹³C.

25 En una realización, el polímero inventivo de cualquiera de las realizaciones precedentes comprende no más de 5, o no más de 3 o no más de 2, unidades de grupos amilo por 1.000 átomos de carbono, según lo determinado por RMN ¹³C.

En una realización, el polímero inventivo de cualquiera de las realizaciones precedentes tiene un pico de temperatura de fusión T_m en °C y una densidad en g/cm³ que cumplen la relación matemática:

$$T_m < 771,5 (^\circ\text{C} \cdot \text{cm}^3/\text{g}) \times (\text{densidad}) - 604 (^\circ\text{C}).$$

30 En una realización, el polímero inventivo de cualquiera de las realizaciones precedentes tiene un pico de temperatura de fusión T_m en °C y una densidad en g/cm³ que cumplen la relación matemática:

$$T_m < 771,5 (^\circ\text{C} \cdot \text{cm}^3/\text{g}) \times (\text{densidad}) - 605,5 (^\circ\text{C}).$$

En una realización, el polímero inventivo de cualquiera de las realizaciones precedentes tiene un calor de fusión (H_f) en Julios/gramos (J/g) y una densidad en g/cm³ que cumplen la relación matemática:

35
$$H_f < 2333 (\text{J} \cdot \text{cm}^3/\text{g}^2) \times (\text{densidad}) - 2009 (\text{J/g}).$$

En una realización, el polímero inventivo de cualquiera de las realizaciones precedentes tiene un calor de fusión (H_f) en Julios/gramos (J/g) y una densidad en g/cm³ que cumplen la relación matemática:

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

40 En una realización, el polímero inventivo de cualquiera de las realizaciones precedentes tiene una densidad de al menos 0,93 g/cm³.

En una realización, el polímero inventivo de cualquiera de las realizaciones precedentes tiene un índice de fusión (I₂) inferior a 15, inferior a 5 o inferior a 3.

En una realización, el polímero inventivo de cualquiera de las realizaciones precedentes tiene un índice de fusión (I₂) mayor de 0,1, o mayor de 0,5.

45 En una realización, el polímero inventivo de cualquiera de las realizaciones precedentes tiene una relación de flujo de fusión (I₁₀/I₂) de al menos 13, o de al menos 20, o de al menos 40, o de al menos 100, o de al menos 200.

En una realización, el polímero inventivo de cualquiera de las realizaciones precedentes tiene una relación de flujo de fusión (I_{10}/I_2) de al menos 100 o de al menos 200.

En una realización, el polímero inventivo de cualquiera de las realizaciones precedentes tiene un I_2 inferior a 15 y un valor I_{10}/I_2 mayor de 13.

- 5 En una realización, el polímero inventivo de cualquiera de las realizaciones precedentes tiene un I_2 inferior a 5 o inferior a 3 y un valor I_{10}/I_2 mayor de 30 o mayor de 40.

En una realización, el polímero inventivo de cualquiera de las realizaciones precedentes tiene un I_2 inferior a 20 o inferior a 15 y un valor I_{10}/I_2 mayor de 12.

En una realización, el polímero de la invención tiene una distribución de peso molecular de 5 a 14, o 5 a 10.

- 10 En una realización, el polímero de la invención comprende 20 a 40 por ciento en peso de siloxano en base al peso del polímero.

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

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

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

En una realización, el artículo comprende al menos un componente formado a partir de una composición de cualquiera de las realizaciones de composición.

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

En una realización, la película de la realización de película anterior tiene un coeficiente de fricción (COF, por su versión en inglés) tal que el siloxano no migra a la superficie de la película.

En una realización, el COF cinético de la película de la realización de película precedente es inferior a 0,2.

En una realización, el COF estático de la película de la realización de película precedente es inferior a 0,25.

- 25 En una realización, la invención es un proceso para formar un polímero que comprende unidades derivadas de etileno y siloxano, comprendiendo dicho proceso:

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

- 30 B. Hacer reaccionar el siloxano con etileno adicional en presencia del iniciador de radicales libres para formar una ramificación polimérica basada en etileno unida al siloxano en al menos otro reactor o una parte posterior de la reactor de múltiples partes.

En una realización del proceso, la ramificación polimérica basada en etileno está formada por el monómero de etileno que se une con el siloxano para formar una fracción de etileno-siloxano, y la fracción resultante se polimeriza con al menos monómero de etileno adicional para formar la ramificación polimérica basada en etileno.

- 35 En una realización del proceso, se forma la ramificación polimérica basada en etileno independientemente del siloxano y luego se injerta en el siloxano.

En una realización, la invención es un polímero fabricado por cualquiera de las realizaciones de procesos.

En una realización, el polímero inventivo comprende menos de 40, o menos de 30, o menos de 20, o menos de 10 por ciento en peso de siloxano que es extraíble por extracción con disolvente.

- 40 En una realización, la composición inventiva comprende menos de 40, o menos de 30, o menos de 20, o menos de 10, por ciento en peso de siloxano que es extraíble por extracción con disolvente.

Experimental

Resinas de referencia

- 45 Treinta resinas de LDPE disponibles comercialmente (designadas "resinas comercialmente disponibles" o "RCD") se someten a pruebas de densidad, índice de fusión (I_2), calor de fusión, pico de temperatura de fusión, g' , gpcBR y LCBf utilizando la densidad, el índice de fusión, la cristalinidad por Calorimetría Diferencial de Barrido o "DSC" (por su

ES 2 711 958 T3

versión en inglés), cromatografía de permeación de gel, g' por 3D-GPC, y el índice de ramificación gpcBR por métodos 3D-GPC, todo según se describe a continuación. Las resinas comercialmente disponibles tienen las propiedades enumeradas en la Tabla 1.

Tabla 1

Propiedades de RCD						
Resinas comercialmente disponibles	Densidad (g/cm ³)	Índice de fusión (I ₂) (g/10 min)	Calor de fusión (J/g)	Pico de T _m	gpcBR total	LCBf
CAR1	0,920	0,15	147,2	110,9	1,26	2,05
CAR2	0,922	2,5	151,1	111,4	0,89	2,03
CAR3	0,919	0,39	146,8	110,4	1,19	2,39
CAR4	0,922	0,80	155,0	112,5	0,78	1,99
CAR5	0,916	28	139,3	106,6	1,27	3,59
CAR6	0,917	6,4	141,5	107,8	1,48	3,24
CAR7	0,924	1,8	155,1	112,2	0,77	1,84
CAR8	0,926	5,6	157,9	113,4	0,57	1,64
CAR9	0,923	0,26	151,4	110,3	1,13	2,06
CAR10	0,924	0,22	151,2	111,4	1,03	1,96
CAR11	0,924	0,81	154,1	112,3	0,95	2,48
CAR12	0,926	5,9	158,0	113,1	0,70	1,90
CAR13	0,924	2,0	155,2	111,8	0,84	2,03
CAR14	0,923	4,1	157,3	111,6	1,26	2,32
CAR15	0,922	33	153,5	111,8	0,46	1,95
CAR16	0,922	4,1	151,0	109,3	1,89	2,61
CAR17	0,918	0,46	141,2	107,4	3,09	3,33
CAR18	0,921	2,1	145,9	110,2	0,85	2,11
CAR19	0,918	8,2	143,2	106,4	2,27	3,20
CAR20	0,922	0,67	148,7	110,4	0,68	1,59
CAR21	0,924	0,79	154,2	111,8	0,74	1,96
CAR22	0,922	0,25	150,0	110,5	0,92	1,92
CAR23	0,924	3,4	153,6	111,3	0,65	1,94
CAR24	0,921	4,6	148,2	106,9	1,49	2,54
CAR25	0,923	20	150,9	108,9	NM	2,21
CAR26	0,925	1,8	157,5	112,4	0,82	1,86
CAR27	0,923	0,81	153,7	111,5	0,87	1,94
CAR28	0,919	6,8	145,1	105,7	1,72	2,75
CAR29	0,931	3,6	167,3	115,6	NM	NM
CAR30	0,931	2,3	169,3	115,8	NM	NM

5 "NM" significa no medido.

Métodos de prueba

Densidad

Las muestras que se miden con respecto a la densidad se preparan según la norma ASTM D 1928. Las muestras se

presionan a 190 °C (374 °F) y 210 MPa (30.000 psi) durante 3 minutos, y luego a 21 °C (70 °F) y 210 MPa (30.000 psi) por 1 minuto. Las mediciones de densidad se realizan dentro del término una hora después de presionar la muestra utilizando ASTM D 792, Método B.

Índice de fusión

- 5 El índice de fusión, o I_2 , se mide según la norma ASTM D 1238, condición 190 °C/2,16 kg, y se informa en gramos eluidos por 10 minutos. I_{10} se mide según la norma ASTM D 1238, condición 190 °C/10 kg, y se informa en gramos eluidos por 10 minutos.

Determinación de la viscosidad para siloxano

- 10 Se pueden medir viscosidades de hasta 100 Pa·s (100.000 centistokes) por ASTM D-445, IP 71 (a 25°C, baño de agua a temperatura constante, tiempo de equilibrio de al menos 15 minutos) utilizando un viscosímetro capilar de vidrio tal como un viscosímetro Ubbelohde. Se pueden medir las viscosidades por encima de 100 Pa·s (100.000 centistokes) utilizando viscosímetros rotacionales, tal como un viscosímetro Synchro-Lectric de Brookfield, o un viscosímetro de cono/placa de Wells-Brookfield, disponible en Brookfield Engineering Laboratories, empleando los métodos de prueba ASTM D-1084 a 25°C (para un viscosímetro de copa/husillo) y ASTM D-4287 a 25°C (para un viscosímetro de cono/placa).
- 15

Cristalinidad por DSC

- 20 La calorimetría diferencial de barrido (DSC) se puede utilizar para medir la cristalinidad de una muestra a una temperatura dada para un amplio rango de temperaturas. Para los ejemplos, se utiliza un modelo TA Q1000 DSC (TA Instruments; New Castle, DE) equipado con un accesorio de enfriamiento SER (sistema de enfriamiento refrigerado) y un módulo de auto-muestreo para realizar las pruebas. Durante la prueba, se utiliza un flujo de gas de purga de nitrógeno de 50 ml /min. Las resinas se moldean por compresión en placas circulares de 3 mm de espesor por 2,54 cm (1 pulgada) a 350 °C durante 5 minutos bajo una presión de aire de 10,5 MPa (1.500 psi). Se retira entonces la muestra de la prensa y se coloca en una encimera para enfriarla a temperatura ambiente (-25 °C). Se corta una muestra de 3 a 10 mg del material enfriado en un disco de 6 mm de diámetro, se pesa, se coloca en una bandeja de aluminio liviano (aproximadamente 50 mg) y se pliega. La muestra se somete después a prueba con respecto a su comportamiento térmico.
- 25

- 30 El comportamiento térmico de la muestra se determina aumentando y bajando la temperatura de la muestra para crear una respuesta frente al perfil de temperatura. La muestra se calienta primero rápidamente hasta 180 °C y se mantiene en un estado isotérmico durante 3 minutos para eliminar cualquier historial térmico anterior. A continuación, la muestra se enfría a -40 °C a una velocidad de enfriamiento de 10 °C/min y se mantiene a -40 °C durante 3 minutos. Luego, la muestra se calienta a 150 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Se registran las curvas de enfriamiento y de segundo calentamiento. Los valores determinados son el pico de temperatura de fusión (T_m), la temperatura máxima de cristalización (T_c), el calor de fusión (H_f) (en J/g) y el porcentaje de cristalinidad calculado para muestras de polietileno utilizando la Ecuación 2:

- 35
$$\% \text{ de cristalinidad} = ((H_f)/(292 \text{ J / g})) \times 100 \text{ (Ec. 2).}$$

El calor de fusión (H_f) y el pico de temperatura de fusión se informan a partir de la segunda curva de calor. El pico de temperatura de cristalización se determina a partir de la curva de enfriamiento.

Cromatografía de permeación en gel (GPC)

- 40 El sistema de GPC consiste en un cromatógrafo de alta temperatura a 150 °C de Waters (Milford, MA) (otros instrumentos de GPC a altas temperaturas adecuados incluyen el Modelo 210 y el Modelo 220 de Polymer Laboratories (Shropshire, GB)) equipado con un refractómetro diferencial incorporado (RI). Los detectores adicionales pueden incluir un detector de infrarrojos IR4 de Polymer ChAR (Valencia, España), detectores de precisión (Amherst, MA), detector láser de dispersión de la luz de 2 ángulos Modelo 2040, y un viscosímetro de disolución de 4 capilares 150R Viscotek (Houston, TX). Una GPC con los dos últimos detectores independientes y al menos uno de los primeros detectores se denomina algunas veces "3D-GPC", mientras que el término "GPC" individualmente en general se refiere a la GPC convencional. Dependiendo de la muestra, se emplea cualquiera entre el ángulo de 15 grados o el ángulo de 90 grados del detector de dispersión de la luz para fines de cálculo. La recolección de datos se realiza empleando el software Viscotek TriSEC, Versión 3, y un administrador de datos Viscotek de 4 canales DM400. El sistema también está equipado con un dispositivo de desgasificación de disolvente en línea de Polymer Laboratories (Shropshire, GB).
- 45 Se pueden usar las columnas de GPC de alta temperatura apropiadas, tal como cuatro columnas de 13 µm (micrómetros) Shodex HT803 de 30 cm de longitud o cuatro columnas Polymer Labs de 30 cm de relleno de tamaño de poro mixto de 20 µm (micrómetros) (MixA LS, Polymer Labs). El compartimento del carrusel de muestras funciona a 140 °C y el compartimento de columna funciona a 150 °C. Las muestras se preparan a una concentración de 0,1 gramos de polímero en 50 mililitros de disolvente. El disolvente cromatográfico y el disolvente de preparación de la muestra contienen 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). Ambos disolventes son rociados con nitrógeno. Las muestras de polietileno se agitan suavemente a 160 °C durante cuatro horas. El volumen de la inyección es de 200 microlitros. El caudal a través de la GPC se fija en 1 ml/minuto.
- 55

El conjunto de columna de GPC se calibra antes de realizar los Ejemplos mediante veintiún patrones de poliestireno de estrecha distribución de pesos moleculares. El peso molecular (MW, por su versión en inglés) de los patrones varía desde 580 hasta 8.400.000 gramos por mol, y los patrones están contenidos en 6 mezclas de "cóctel". Cada mezcla patrón tiene al menos una década de separación entre pesos moleculares individuales. Las mezclas patrón se adquieren comercialmente de Polymer Laboratories (Shropshire, GB). Los patrones de poliestireno se preparan a 0,025 g en 50 mL de disolvente para pesos moleculares iguales o superiores a 1.000.000 gramos por mol y 0,05 g en 50 mL de disolvente para pesos moleculares inferiores a 1.000.000 gramos por mol. Los patrones de poliestireno se disolvieron a 80 °C con agitación suave durante 30 minutos. Se realizan primero las mezclas de patrones estrechas y con el fin de reducir el componente de peso molecular más alto para minimizar la degradación. Los pesos moleculares del pico del patrón de poliestireno se convierten en el peso molecular de polietileno utilizando la Ecuación 3 (como se describe en Williams y Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)):

$$M_{\text{polietileno}} = A \times (M_{\text{poliestireno}})^B \text{ (Ec. 3),}$$

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

Con la 3D-GPC, se obtienen también el peso molecular promedio en peso absoluto (" $M_{w,Abs}$ ") y la viscosidad intrínseca independientemente de los patrones estrechos de polietileno adecuados, empleando las mismas condiciones que se mencionan anteriormente. Estos patrones estrechos de polietileno lineal pueden obtenerse de Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido; Partes Nos. PL2650-0101 y PL2650-0102).

El enfoque sistemático para la determinación de las diferencias entre múltiples detectores se realiza de una manera consistente con la publicada por Balke, Mourey, et al. (Mourey y Balke, *Chromatography Polym.*, Capítulo 12, (1992)) (Balke, Thitiratsakul, Lew, Cheung, Mourey, *Chromatography Polym.*, Capítulo 13, (1992)), optimizando los resultados logarítmicos del triple detector (M_w y viscosidad intrínseca) a partir de poliestireno expandido Dow 1683 (American Polymer Standards Corp.; Mentor, OH) o su equivalente para los resultados de calibración de columna de patrón estrecho a partir de la curva de calibrado de patrones estrechos de poliestireno. Los datos de peso molecular, que tienen en cuenta la determinación de desviación de volumen del detector, se obtienen de una manera consistente con la publicada por Zimm (Zimm, B.H., J. Chem. Phys., 16, 1099 (1948)) y Kratochvil (Kratochvil, P., *Classical Light Scattering from Polymer Solutions*, Elsevier, Oxford, NY (1987)). La concentración inyectada global empleada en la determinación del peso molecular se obtiene a partir del área del detector de masa y la constante del detector de masa derivada de un homopolímero de polietileno lineal adecuado, o uno de los patrones de polietileno. Los pesos moleculares calculados se obtienen usando una constante de dispersión de luz derivada de uno o más de los patrones de polietileno mencionados y un coeficiente de concentración del índice de refracción, dn/dc , de 0,104. En general, la respuesta del detector de masa y la constante de dispersión de luz debería determinarse a partir de un patrón lineal con un peso molecular por encima de aproximadamente $8,3 \times 10^{-20}g$ (50.000 daltons). La calibración del viscosímetro puede realizarse usando los métodos descritos por el fabricante o, como alternativa, usando los valores publicados de patrones lineales adecuados tales como en *Standard Reference Materials* (SRM) 1475a, 1482a, 1483, o 1484a. Las concentraciones cromatográficas se suponen suficientemente bajas para no tener que abordar los efectos del 2º coeficiente viral (efectos de la concentración sobre el peso molecular).

Índice de ramificación gpcBR por 3D-GPC

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

Se determina el índice de ramificación gpcBR por medio de una primera calibración de los detectores de dispersión de luz, viscosidad y concentración como se ha descrito anteriormente. Posteriormente, se restan los niveles iniciales de los cromatogramas de dispersión de luz, viscosímetro y concentración. A continuación, se ajustan las ventanas de integración para garantizar la integración de todo el intervalo de volumen de retención de peso molecular bajo en los cromatogramas de dispersión de luz y viscosímetro que indican la presencia de un polímero detectable a partir del cromatograma de índice de refracción. A continuación, se usan los patrones de polietileno lineal para establecer las constantes de Mark-Houwink para polietileno y poliestireno como se ha descrito previamente. Tras obtener las constantes, se emplean los dos valores para construir dos calibraciones convencionales ("cc") de referencia lineal para el peso molecular de polietileno y la viscosidad intrínseca de polietileno como función del volumen de elución, como se muestra en las Ecuaciones 4 y 5:

$$M_{PE} = \left(\frac{K_{PS}}{K_{PE}} \right)^{1/\alpha_{PE}+1} \cdot M_{PS}^{\alpha_{PS}+1/\alpha_{PE}+1} \quad (\text{Ec. 4), y}$$

$$[\eta]_{PE} = K_{PS} \cdot M_{PS}^{\alpha+1} / M_{PE} \quad (\text{Ec.5})$$

El índice de ramificación gpcBR es un método contundente para la caracterización de las ramificaciones de cadena larga. Yau, Wallace W., "Examples of Using 3D-GPC - TREF for Polyolefin Characterization", *Macromol. Symp.*, 2007, 257, 29-45. El índice evita los cálculos de 3D-GPC corte por corte tradicionalmente utilizados en la determinación de los valores de g' y los cálculos de la frecuencia de ramificaciones en favor de áreas enteras de detectores de polímero y productos escalares del área. A partir de los datos de 3D-GPC, se puede obtener el Mw aparente de la muestra por el detector de dispersión de la luz (LS por la versión en inglés), utilizando el método de área del pico. El método evita la relación corte por corte entre la señal del detector de dispersión de la luz con respecto a la señal del detector de concentración, como se requiere en la determinación de g'.

$$M_w = \sum_i w_i M_i = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) M_i = \frac{\sum_i C_i M_i}{\sum_i C_i} = \frac{\sum_i LS_i}{\sum_i C_i} = \frac{\text{Área de LS}}{\text{Área de conc.}} \quad (\text{Ec. 6})$$

El cálculo del área en la Ecuación 6 ofrece más precisión debido a que un área total de la muestra es mucho menos sensible a la variación causada por el ruido del detector y las configuraciones de GPC en los límites del nivel inicial y de integración. En forma más significativa, el cálculo del área del pico no es afectado por las desviaciones del volumen del detector. Similarmente, se obtiene la viscosidad intrínseca (IV por la versión en inglés) de la muestra de alta precisión por el método del área que se muestra en la Ecuación 7:

$$IV = [\eta] = \sum_i w_i IV_i = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) IV_i = \frac{\sum_i C_i IV_i}{\sum_i C_i} = \frac{\sum_i DP_i}{\sum_i C_i} = \frac{\text{Área de DP}}{\text{Área de conc.}} \quad (\text{Ec. 7}),$$

en donde DP_i representa la señal de presión diferencial monitoreada directamente desde el viscosímetro en línea.

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

Inicialmente, se determinan el peso molecular y la viscosidad intrínseca para una muestra convencional de polietileno lineal, tal como SRM1475a o un equivalente, usando las calibraciones convencionales para tanto el peso molecular como la viscosidad intrínseca en función del volumen de elución, por las Ecuaciones 8 y 9:

$$M_{w_{cc}} = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) M_i = \sum_i w_i M_i \quad (\text{Ec. 8), y}$$

$$[\eta]_{cc} = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) IV_i = \sum_i w_i IV_i \quad (\text{Ec. 9}).$$

La ecuación 10 se utiliza para determinar el índice de ramificación gpcBR:

$$gpcBR = \left[\left(\frac{[\eta]_{cc}}{[\eta]} \right) \cdot \left(\frac{M_w}{M_{w,cc}} \right)^{\alpha_{PE}} - 1 \right] \quad (\text{Ec. 10}),$$

en donde $[\eta]$ es la viscosidad intrínseca medida, $[\eta]_{cc}$ es la viscosidad intrínseca de la calibración convencional, M_w es el peso molecular medio numérico medido y $M_{w,cc}$ es el peso molecular medio numérico de la calibración convencional.

5 El M_w por dispersión de la luz (LS) usando la Ecuación (6) se denomina comúnmente el M_w absoluto; mientras que $M_{w,cc}$ de la Ecuación (8) usando la curva de calibración convencional del peso molecular por GPC se denomina frecuentemente el M_w de la cadena de polímero. Todos los valores estadísticos con el subíndice "cc" se determinan usando sus volúmenes de elución respectivos, la calibración convencional correspondiente como se describe previamente, y la concentración (C_i) derivada de la respuesta del detector de masa. Los valores sin subíndice son valores medidos en base al detector de masa, LALLS, y las áreas del viscosímetro. El valor de K_{PE} se ajusta iterativamente hasta que la muestra de referencia lineal tenga un valor medido de gpcBR de cero. Por ejemplo, los valores finales para α y Log K para la determinación de gpcBR en este caso particular son 0,725 y -3,355, respectivamente, para polietileno, y 0,722 y -3,993 para poliestireno, respectivamente.

15 Una vez que se han determinado los valores de K y α , se repite el procedimiento usando las muestras ramificadas. Las muestras ramificadas se analizan empleando las constantes finales de Mark-Houwink como los mejores valores de calibración "cc" y aplicando las Ecuaciones 6-10.

La interpretación de gpcBR es directa. Para los polímeros lineales, el gpcBR calculado a partir de la Ecuación 10 será próximo a cero ya que los valores medidos por LS y viscosimetría serán próximos a los del patrón de calibración convencional. Para los polímeros ramificados, gpcBR será superior a cero, especialmente con altos niveles de RCL, debido a que el M_w medido del polímero será superior al $M_{w,cc}$ calculado, y la IV_{cc} calculada será superior a la IV medida del polímero. En realidad, el valor de gpcBR representa el cambio fraccionario de IV debido al efecto de la contracción del tamaño molecular como resultado de la ramificación del polímero. Un valor gpcBR de 0,5 o 2,0 significaría un efecto de contracción del tamaño molecular de IV al nivel del 50 % y 200 %, respectivamente, frente a una molécula de polímero lineal de peso equivalente.

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

Resonancia magnética nuclear (RMN ^{13}C)

35 Se preparan las muestras añadiendo aproximadamente 2,7 g de una mezcla 50/50 de tetracloroetano- d_2 /ortodichlorobenceno que contiene 0,025 M de $Cr(AcAc)_3$ (tris(acetilacetato)-cromo (III)) a 0,25 g de muestra en un tubo de RMN de 10 mm NORELL 1001-7. Las muestras se disuelven y se homogenizan calentando el tubo y su contenido hasta 150 °C con un bloque térmico y una pistola térmica. Cada muestra se inspecciona visualmente para garantizar la homogeneidad. Los datos se recogen usando un espectrómetro BRUKER 400 MHz equipado con una CRYOPROBE de alta temperatura DUAL DUL de BRUKER. Los datos se adquieren usando 320 transitorios por archivo de datos, un retraso de la repetición de pulsos de 6 segundos, ángulos de giro de 90 grados y desacoplamiento restringido inverso con una temperatura de la muestra de 120 °C. Todas las mediciones se hacen en muestras no rotadas en modo bloqueado. Se deja que las muestras se equilibren térmicamente durante 7 minutos antes de la adquisición de los datos. Los desplazamientos químicos de RMN ^{13}C se referencian internamente a la tríada EEE a 30,0 ppm.

Identificación y cuantificación de diversos tipos de ramificación en LDPE

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

Tabla 2

Desplazamientos químicos característicos para las ramificaciones de 1 a 6 o más carbonos como se observa en el polietileno

Longitud de ramificaciones	Metinos	Alfas	Betas	Bx1 (metilo)	Bx2	Bx3	Bx4	Bx5	Bx6
1	33,3±	37,6±	27,5±	20,0±	-	-	-	-	-
2	39,8±	34,1±	27,3*	11,1±	26,8±	-	-	-	-
3	37,9±	34,6*	27,3*	14,7±	20,3±	37,0±	-	-	-
4	38,2*	34,6*	27,3*	14,1*	23,4±	29,6	34,2	-	-
5	38,2*	34,6*	27,3*	14,1*	22,9*	32,7±	26,9	34,6*	-
6 o más	38,2*	34,6*	27,3*	14,1*	22,9*	32,2*	30,4^	27,3*	34,6*
Extremos de cadena de PE	-	-	-	14,1*	22,9*	32,3*	29,6^	-	-

± los valores son picos únicos que se pueden usar para ID y /o cuantificación.

5 * los valores indican que el desplazamiento se superpone con otra ramificación.

^ los valores indican que el desplazamiento no se resolvió/superpuso con un pico grande de 30 ppm.

Determinación de la ramificación C5 (amilo)

10 Las ramificaciones C5 (amilo) están determinadas por el pico en 32,7 ppm. Se determina el número de ramificaciones C5 por 1.000 carbonos totales fijando la integral del espectro completo de LDPE, aproximadamente 40 a 5 ppm, a un valor de 1.000, e integrando el pico a 32,7 ppm. La integral del pico a 32,7 ppm es entonces una medida directa del número de ramificaciones C5 por 1.000 carbonos. El ejemplo en la Figura 3 contiene 1,67 ramificaciones C5/1.000 C.

Determinación de las ramificaciones C1 (metilo)

15 Las ramificaciones C1 dan como resultado picos a aproximadamente 20, 33,3, 37,6 y 27,5 ppm. La Figura 4 muestra un espectro de RMN de ¹³C de la muestra 384561 que se produjo usando propileno como agente de transferencia de cadenas (ATC) y, por lo tanto, presenta un nivel significativo de ramificaciones C1 (metilo). Esto se debe a que el propileno actúa tanto como un ATC y como un comonomero, e introduce las ramificaciones C1 que se observarían en un LLDPE de etileno-propileno.

Determinación de ramificaciones C3 (propilo).

20 Las ramificaciones C3 dan como resultado picos a 37,9, 37,0, 20,3 y 14,7 ppm (y otros que se ocultarían en un espectro de LDPE). La Figura 5 muestra un espectro de RMN ¹³C de un HDPE preparado con comonomero de penteno y, por lo tanto, que contiene ramificaciones C3. Esta muestra particular también contiene un nivel muy bajo de ramificaciones C2 de buteno.

Determinación de ramificaciones C6+

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

30 Coeficiente de Fricción (COF)

Preparación y prueba de muestras

35 Las muestras se moldean por compresión utilizando un calce de bronce, 30,5 cm x 33 cm x 0,005 cm (12 "x 13" x 0,002 ") con cuatro cortes de ventana. Se colocan cuatro gramos de material en cada uno de los cortes y después se colocan en una máquina de moldeo por compresión con placas de presión dobles. La placa inferior se fija a 190 °C y la superior a 30 °C para el proceso de enfriamiento. Las muestras se colocan en la prensa y las placas se cierran con una presión de 1.361 kg (3.000 libras) aplicada durante 3 minutos mientras se calientan. Después de este tiempo de calentamiento, la presión aumenta hasta una presión de 4.536 kg (10.000 libras), y la muestra se calienta durante otros 3 minutos. Al final del periodo de calentamiento, la presión aumenta a 9.072 kg (20.000 libras) y la muestra se

mantiene caliente por otro minuto. Después de este ciclo, las placas se abren y el conjunto se coloca en las placas superiores que se fijan a 30 °C para la fase de enfriamiento. Las muestras se ciclan a través del mismo proceso que en el ciclo de calor. El grosor final de la película es de 203,2 µm a 254 µm (8 a 10 mil). Los COF estáticos y cinéticos se miden según la norma ASTM D 1994-08.

5 Extracción de PDMS

Se agregan dos gramos de muestra y 25 g de acetato de etilo a un vial y luego se agitan a temperatura ambiente durante tres horas. Los sólidos se eliminan por filtración, se secan por evaporación y se pesan. Los sólidos de PDMS pesados y limpios son la medida de los PDMS no injertados o libres en la muestra.

Preparación de la muestra (polímero inventivo)

10 Los polímeros de LDPE injertados con PDMS se fabrican en un reactor de tanque con agitación continua (CSTR, por su versión en inglés) con un volumen de 54 ml a 200.000 kPa (2.000 bar). El CSTR está equipado con una camisa de calentamiento externa.

15 La velocidad del agitador es de 2.000 revoluciones por minuto (rpm). El caudal de etileno es de 1.000 g/h. El polidimetilsiloxano (PDMS) (Dow Corning 200 Fluid 5.000 CST) se disuelve en acetato de etilo en una relación de 1:3 en peso. La solución de PDMS se inyecta en el CSTR a una velocidad de flujo de 94 g/h (24,4 g/h de PDMS puro) de manera que se produzca una polimerización de etileno en presencia de PDMS para todos los ejemplos. El propionaldehído (PA) se utiliza como el agente de transferencia de cadenas (ATC). El iniciador es 2,3 g de peroxiacetato de terc-butilo disuelto en 500 ml de n-heptano. La muestra se recoge en una botella de polietileno ventilada y se eliminan los gases en exceso.

20 Las condiciones de proceso por las cuales se fabrican los polímeros de LDPE de injerto con PDMS se informan en la Tabla 3. Los resultados del injerto con PDMS se informan en la Tabla 4. Los tres polímeros de LDPE de injerto con PDMS (Muestras 1-3) y tres LDPE comparativos (Muestras comparativas C1-C3) y sus propiedades respectivas se informan en las Tablas 5A-5D. Todos los ejemplos comparativos son polietilenos de alta presión y baja densidad (HPLDPE).

25

Tabla 3

Condiciones de proceso para la fabricación de polímeros de LDPE de injerto con PDMS

Muestra	Descripción	Temperatura de reacción (°C)	% de conversión de etileno	% de PDMS libre
1	Conversión térmica – sin peróxido	193	6	14
2	Uso de peróxido, ATC de propionaldehído	235-243	16,5-17,4	1,6
3	Uso de peróxido pero sin propionaldehído	245	16	2,3

Tabla 4

Resultado de injerto con PDMS

Muestra	Extracción	% en peso total de PDMS (RMN)	% en peso de PDMS libre (extraíble) ⁱ	Relación peso/peso de PDMS/LDPE	S/N de pico principal de PDMS
3	A sin extraer	25,5	2,4	0,34	1.660
3	B sin extraer	23,2		0,30	3.840
3	Extraída	21,7		0,28	920
2	A sin extraer	25,2	2,5	0,34	720
2	B sin extraer	22,4		0,29	760

ES 2 711 958 T3

2	Extraída	21,6		0,28	900
1	Sin extraer	44,2	14,4	0,79	1.610
1	Extraída	24,5		0,32	2.000

Ej. 3 es la muestra de mayor densidad.

5 Todos los resultados de RMN que comparan las muestras antes y después de la extracción para eliminar el PDMS libre concuerdan con el PDMS de la fracción de peso extraíble medida. El porcentaje en peso de PDMS se calcula de la siguiente manera:

$$[(\text{Integral de PDMS/2}) * 74,1 \text{ g/mol}] / [(\text{Integral de LDPE} * 14 \text{ g/mol}) + (\text{Integral de PDMS/2}) * 74,1 \text{ g/mol}] \text{ (Ec. 12)}$$

10 La integral de PDMS es de ~ 0,3 a 2,2 ppm. La integral de LDPE es de ~7,5 a 41 ppm e incluye todos los carbonos del LDPE. En la Figura 6 se muestra un ejemplo de espectro con integrales. Las figuras 7 y 8 muestran superposiciones de espectros de RMN ¹³C de LDPE de injerto con PDMS. Los números de referencia 406238, 406329 y 406330 se refieren a las Muestras 1, 2 y 3, respectivamente. El PDMS se observa en un desplazamiento químico cercano a 0 ppm.

15 La Tabla 5A muestra el índice de fusión medido (*I*₂), la relación de índices de fusión (*I*₁₀/*I*₂) y la densidad en comparación con el LDPE comercial de índice de fusión comparable. Las muestras inventivas cubren un amplio intervalo de índice de fusión de 0,72 a 12,4. Nótese que los valores *I*₁₀/*I*₂, con los *I*₁₀/*I*₂ más altos indicando una mayor capacidad de procesamiento o una viscosidad fluida o que disminuye rápidamente con el aumento de la velocidad de cizallamiento, de los Ejemplos 1 a 3 inventivos son en general muy altos. Cuando se comparan materiales de índice de fusión similares de los ejemplos con los ejemplos comparativos, las diferencias son dramáticas: En IF 2, el ejemplo de la invención tiene un valor *I*₁₀/*I*₂ de 260 mientras que el ejemplo comparativo tiene un valor *I*₁₀/*I*₂ de 12,9.

20 En IF de 12, el ejemplo de la invención tiene un valor *I*₁₀/*I*₂ de 13,2 mientras que el ejemplo comparativo tiene un valor *I*₁₀/*I*₂ de 12,9. En IF de 0,7, el ejemplo de la invención tiene un valor *I*₁₀/*I*₂ de 47,2 mientras que el ejemplo comparativo tiene un valor *I*₁₀/*I*₂ de 14,7.

Tabla 5A

Propiedades de polímeros de LDPE injertados con PDMS y tres polímeros de LDPE comparativos

Ejemplo	IF (<i>I</i> ₂) (g/10 min)	<i>I</i> ₁₀ / <i>I</i> ₂	Densidad (g/cm ³)
1	2,0	260	0,940
2	12,4	13,2	0,931
3	0,72	47,2	0,929
C-1	1,9	12,9	0,922
C-2	11,7	9,7	0,918
C3	0,68	14,7	0,927

25 La Tabla 5B muestra el índice de fusión (para referencia) y las propiedades de peso molecular de los tres Ejemplos y los tres Ejemplos Comparativos. En el índice de fusión comparable, los ejemplos inventivos en general tienden a tener pesos moleculares promedio en peso más altos (*M*_w), pesos moleculares promedio en número más altos (*M*_n), pesos moleculares promedio *z* más altos (*M*_z), distribuciones de pesos moleculares comparables o más altas (*M*_w/*M*_n) y niveles de ramificación de cadena larga más altos, según lo indicado por LCB_r o gpcBR. Estos momentos de peso molecular y niveles de ramificación más altos son un reflejo de la unión del LDPE y el polisiloxano. Esta estructura única da como resultado la procesabilidad, los coeficientes de fricción y las densidades ventajosas.

30

TABLA 5B

Propiedades de polímeros de LDPE de injerto con PDMS y tres polímeros LDPE comparativos

Muestra	IF (I ₂) (g/10 min)	M _w (g/mol)	M _n (g/mol)	M _w /M _n	M _z (g/mol)	LCB _r	gpcBR
1	2,0	94.370	17.680	5,34	486.500	2,27	2,44
2	12,4	98.230	12.730	7,72	497.100	4,02	4,16
3	0,72	158.920	17.460	9,10	619.100	4,84	4,95
C-1	1,9	81.960	13.870	5.91	297.900	2,01	1,75
C-2	11,7	120.930	14.010	8,63	507.700	3,10	3,24
C-3	0,68	100.220	16.760	5.98	362.100	1,03	1,42

NA= No aplicable.

- 5 La Tabla 5C informa el índice de fusión y la densidad (para referencia) y las propiedades de DSC de los Ejemplos y Ejemplos Comparativos. Se muestran densidades muy altas para muestras basadas en LDPE (0,929 – 0,940 g / cm³). Se desean densidades más altas para LDPE pero están limitadas en parte por la capacidad de presión máxima del proceso. Las densidades de alrededor de 0,931 g/cm³ no son frecuentes. Se desean densidades más altas para reducir la medición, es decir, poder producir una película con un grosor más bajo, por lo que se utiliza menos material, pero con propiedades casi equivalentes a una película más gruesa. Las densidades más altas también pueden ser favorables para una mayor resistencia a la temperatura, así como un módulo o una rigidez del material mejorados, por ejemplo, una película, de modo que su forma se puede conservar a temperaturas más altas cuando se procesa una película, como una película retráctil, y también cuando esa película es cortada. Todas las muestras inventivas son de un solo pico de fusión. Aunque la densidad es mayor para los ejemplos inventivos, la Figura 1 muestra que a una densidad dada, el punto de fusión es en realidad menor para estas muestras. También, como se puede ver en la Figura 9, a una densidad dada, el calor de fusión es menor a una densidad dada para los Ejemplos de la invención en comparación con los Ejemplos Comparativos.

Tabla 5C

Propiedades de los polímeros de LDPE de injerto con PDMS y tres polímeros de LDPE comparativos

Muestra	IF (I ₂) (g/10min)	Densidad (g/cc)	T _m (°C)	Calor de fusión (J/g)	% cristalinidad	T _c (°C)
1	2,0	0,940	117,6	114,2	39,1	105,6
2	12,4	0,931	111,2	134,4	46,0	99,5
3	0,72	0,929	109,7	127,8	43,8	98,0
C-1	1,9	0,922	110,1	146,0	50,0	98,1
C-2	11,7	0,918	106,0	137,6	47,1	94,4
C-3	0,68	0,927	114,8	157,4	53,9	104,2

- 20 La tabla 5D informa el IF y la densidad (para referencia) y el coeficiente de fricción (COF). Estos resultados muestran que las muestras de la invención tienen valores de COF más bajos que los de los ejemplos comparativos; la muestra de IF alto (12,4) mostró resultados comparables a los del LDPE comparativo. El COF bajo es especialmente importante para las películas, donde un COF más bajo puede ser crítico para las películas que se transportan fácilmente a través de las superficies o de otras películas. Esto también puede ser importante para apilar películas. El bajo COF se puede lograr mediante la adición de aditivos a la película; sin embargo, a menudo se produce la migración de estos aditivos de modo que con el tiempo el COF cambia. Debido a que el agente de control de COF, en este caso un polisiloxano, es parte del polímero, dicha migración no puede ocurrir y se espera que el COF sea estable con el tiempo.

Tabla 5D

Propiedades de polímeros LDPE de injerto con PDMS y tres polímeros LDPE comparativos

Muestra	IF (I ₂) (g/10 min)	Densidad (g/cc)	COF (cinética)	COF (estático)
1	0,70	0,927	0,15	0,18
2	1,9	0,922	0,15	0,17
3	12,4	0,931	0,16	0,19
C-1	0,72	0,929	0,18	0,21
C-2	2,0	0,940	0,18	0,21
C-3	11,7	0,918	0,16	0,19

Ramificación de cadena corta

- 5 Todos los valores están en ramificaciones por 1.000 carbonos totales, excepto como se indica en la Tabla 6. Los valores de ramificación para las muestras injertadas se calculan en base al total de carbonos observados, incluidos los del polímero de injerto (PDMS) y en base a los carbonos de LDPE solamente. No se observan ramificaciones C3 (propilo) en ninguna de las muestras.

Tabla 6

10

Ramificación de cadena corta de muestras y muestras comparativas

Muestra	C1	C5			C6+
3	0	1,94	0,24	+/-	1,66
2	0	1,92	0,19	+/-	2,87
1	0	1,16	0,28	+/-	2,70
3	0,39	1,82	0,21	+/-	1,44
2	0,48	1,80	0,18	+/-	2,70
1	0,08	1,01	0,26	+/-	2,54
C-2	0	2,41	,038	+/-	3,03
C-1	3,45	1,71	0	+/-	3,52
C-3	0	1,67	0,07	+/-	2,39

Espectroscopia Mecánica Dinámica (DMS por versión en inglés)

- 15 La resina se moldea por compresión en una placa circular de 3 mm de espesor x 2,54 cm (1 pulgada) a 177 °C (350 °F) durante 5 minutos a una presión en aire de 10,5 MPa (1.500 psi). La muestra se retira después de la prensa y se coloca sobre la encimera para enfriarla.

- 20 La reología de fusión, los barridos de frecuencia de temperatura constante, se realizan utilizando un sistema de expansión reométrica avanzada ("ARES" por su versión en inglés) de TA Instruments, equipado con placas paralelas de 25 mm, bajo una purga de nitrógeno. La muestra se coloca en la placa y se deja fundir durante cinco minutos a 190 °C. Las placas después se cierran a 2 mm, se recorta la muestra y luego se inicia la prueba. El método tiene un retraso adicional de cinco minutos incorporado, para permitir el equilibrio de la temperatura. Los experimentos se realizan a 190 °C en un intervalo de frecuencia de 0,1 a 100 rad/s. La amplitud de la deformación es constante al 10%. La respuesta a la tensión se analiza en términos de amplitud y fase, a partir de lo cual se calculan el módulo de almacenamiento (G'), el módulo de pérdida (G''), la viscosidad dinámica η^* y la $\tan(\delta)$.

- 25 La Tabla 7 muestra los datos de frecuencia y viscosidad medidos por espectroscopia mecánica dinámica de los ejemplos inventivos y los ejemplos comparativos. En un índice de fusión comparable, las viscosidades de los Ejemplos de la invención en general muestran una mayor sensibilidad al corte y una mayor procesabilidad, como se evidencia cuando disminuye la viscosidad al aumentar la frecuencia, como lo demuestra la mayor viscosidad a 190 °C y a 0,1 rad/s dividido por la viscosidad a 190 °C y a 100 rad/s (relación de viscosidad) en comparación con los ejemplos comparativos. Por ejemplo, el Ejemplo 1 tiene una relación de viscosidad de 25 en comparación con una relación de

viscosidad de 15 para el Ejemplo Comparativo 1. El Ejemplo 2 tiene una relación de viscosidad de 7 y el Ejemplo Comparativo 2 tiene una relación de viscosidad de 6. El Ejemplo 3 y el Ejemplo Comparativo 3 tuvieron similares relaciones de viscosidad de 26.

Tabla 7

5

Datos DMS de Frecuencia y Viscosidad

	Viscosidad en Pa•s					
Frecuencia (rad/s)	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	C-1	C-2	C-3
0,100	12.075	1.596	13.222	7.137	1.280	18.924
0,158	10.531	1.546	11.557	6.648	1.258	16.605
0,251	9.026	1.471	9.919	6.078	1.214	14.329
0,398	7.625	1.379	8.387	5.452	1.154	12.150
0,631	6.359	1.273	6.988	4.803	1.078	10.167
1,000	5.250	1.159	5.753	4.163	992	8.401
1,585	4.291	1.039	4.683	3.549	899	6.855
2,512	3.471	915	3.774	2.981	803	5.533
3,981	2.784	795	3.014	2.469	708	4.435
6,310	2.216	682	2.386	2.019	616	3.509
10,000	1.751	576	1.875	1.632	530	2.751
15,849	1.373	482	1.463	1.304	450	2.141
25,119	1.070	399	1.133	1.032	378	1.651
39,811	829	326	872	809	315	1.263
63,096	638	266	668	629	259	959
100,000	489	213	508	485	211	718
Viscosidad a 0,1 rad/s (Pa•s)	12.075	1.596	13.222	7.137	1.280	18.924
Viscosidad a 100 rad/s (Pa•s)	489	213	508	485	211	718
Relación de viscosidades	25	7	26	15	6	26

Aunque la invención ha sido descrita con cierto detalle a través de la descripción anterior de las realizaciones preferidas, este detalle es principalmente para fines ilustrativos.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un polímero que comprende un siloxano con una o más ramificaciones poliméricas basadas en etileno altamente ramificado, teniendo el polímero al menos 0,15 unidades de ramificaciones C5 (amilo) por 1.000 átomos de carbono en base al número de átomos de carbono en las ramificaciones poliméricas basadas en etileno, según se determinada mediante resonancia magnética nuclear (RMN) de ^{13}C .
2. El polímero de la reivindicación 1, que comprende una parte de ramificaciones poliméricas basadas en etileno altamente ramificado unidas a uno o más átomos de silicio del siloxano.
3. El polímero de cualquiera de las reivindicaciones precedentes que tiene un pico de temperatura de fusión T_m en $^{\circ}\text{C}$ y una densidad en g/cm^3 que cumplen la relación matemática:
- 10
$$T_m < 771,5 (^{\circ}\text{C} \cdot \text{cm}^3 / \text{g}) (\text{densidad}) - 604 (^{\circ}\text{C}).$$
4. El polímero de cualquiera de las reivindicaciones precedentes que tiene una densidad superior a $0,91 \text{ g} / \text{cm}^3$.
5. El polímero de cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que menos del 40 por ciento en peso del siloxano es extraíble por extracción con disolventes.
- 15 6. El polímero de cualquiera de las reivindicaciones precedentes que tiene una relación de flujo en estado fundido (I_{10} / I_2) de al menos 13.
7. El polímero de cualquiera de las reivindicaciones precedentes que tiene un índice en estado fundido (I_2) inferior a 5.
8. El polímero de cualquiera de las reivindicaciones precedentes que tiene un calor de fusión (H_f) en Julios/gramos (J/g) y una densidad en g/cm^3 que cumplen la relación matemática:
- $$H_f < 2333 (\text{J} \cdot \text{cm}^3 / \text{g}^2) \times (\text{densidad}) - 2009 (\text{J/g})$$
- 20 9. Una composición que comprende el polímero de cualquiera de las reivindicaciones 1-8.
10. Un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de la composición de la reivindicación 9.
11. El artículo de la reivindicación 10 en forma de una película.
12. Un proceso para formar un polímero que comprende un siloxano con una o más ramificaciones poliméricas basadas en etileno altamente ramificado, teniendo el polímero al menos 0,15 unidades de ramificaciones C5 (amilo) por 1.000 átomos de carbono en función del número de átomos en las ramificaciones poliméricas basadas en etileno, comprendiendo dicho proceso:
- 25 A. Hacer reaccionar por lo menos un siloxano con etileno en presencia de un iniciador de radicales libres en un primer reactor o una primera parte de un reactor de múltiples partes; y
- 30 B. Hacer reaccionar el siloxano con etileno adicional en presencia del iniciador de radicales libres para formar una ramificación polimérica basada en etileno unida al siloxano en al menos otro reactor o una parte posterior del reactor de múltiples partes.
13. El proceso de la reivindicación 12, en donde la ramificación polimérica basada en etileno se forma mediante un monómero de etileno que se une con el siloxano para formar una fracción de etileno-siloxano, y la fracción resultante se polimeriza con al menos un monómero de etileno adicional para formar la ramificación polimérica basada en etileno.
- 35 14. El proceso de la reivindicación 12, en donde la ramificación polimérica basada en etileno se forma independientemente del siloxano y luego se injerta en el siloxano.

Figura 1

Relación del pico de temperatura de fusión T_m y la densidad de LDPE comercialmente disponible y tres polímeros inventivos

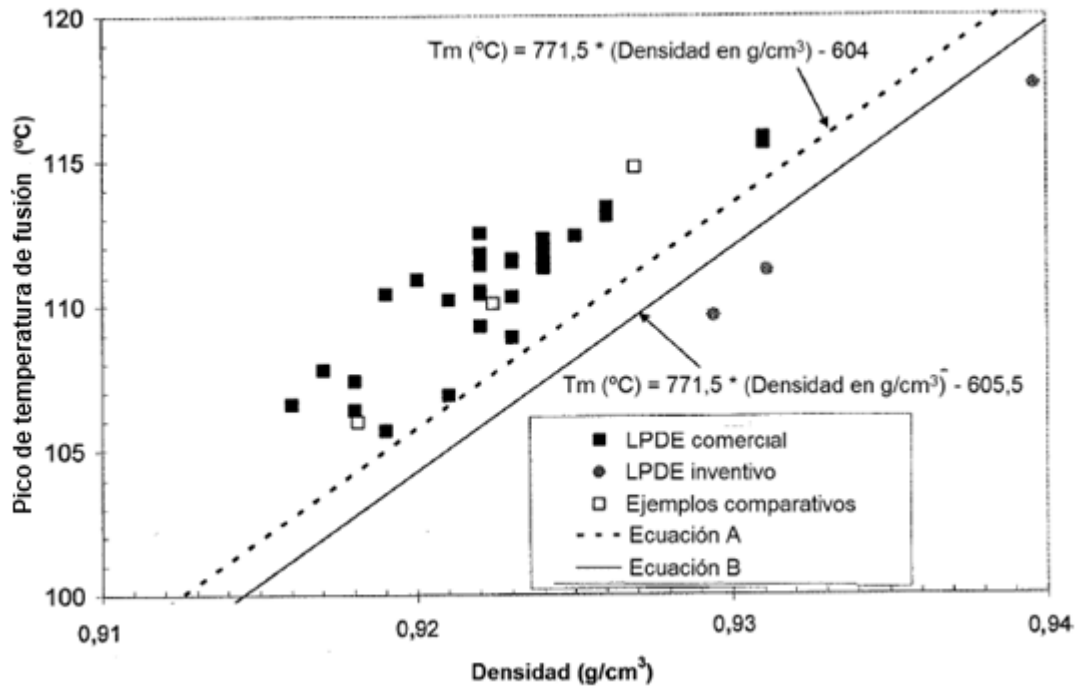


Figura 2

Espectro de RMN ^{13}C de LDPE (C-3) que muestra la ubicación de picos característicos de los diferentes tipos de ramificaciones

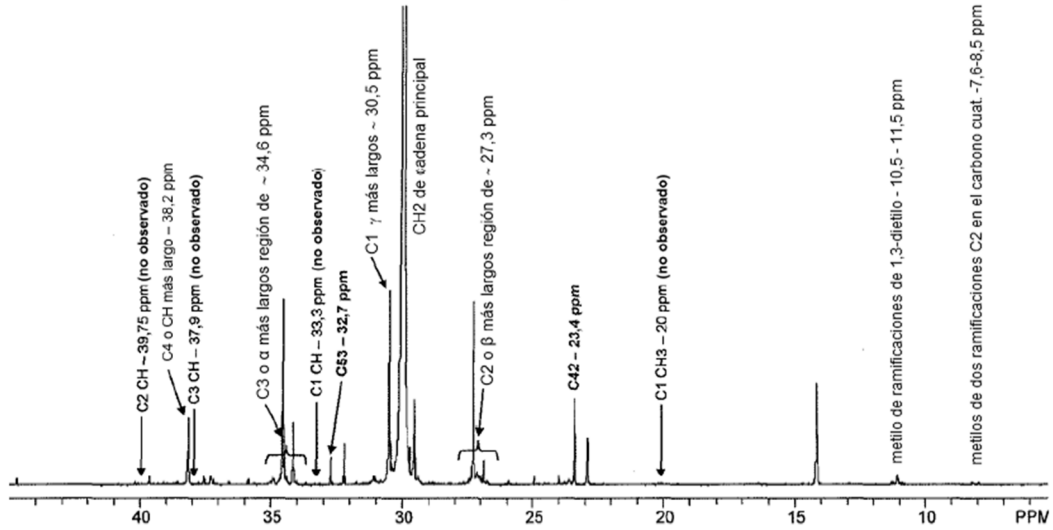


Figura 3

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

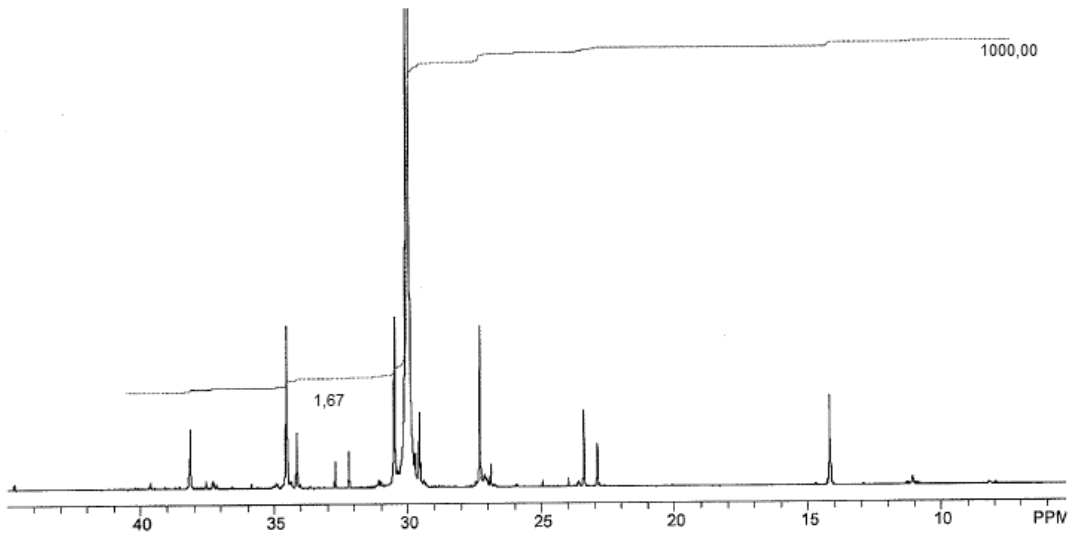


Figura 4

Espectro de RMN ^{13}C de LDPE que contiene ramificaciones C1

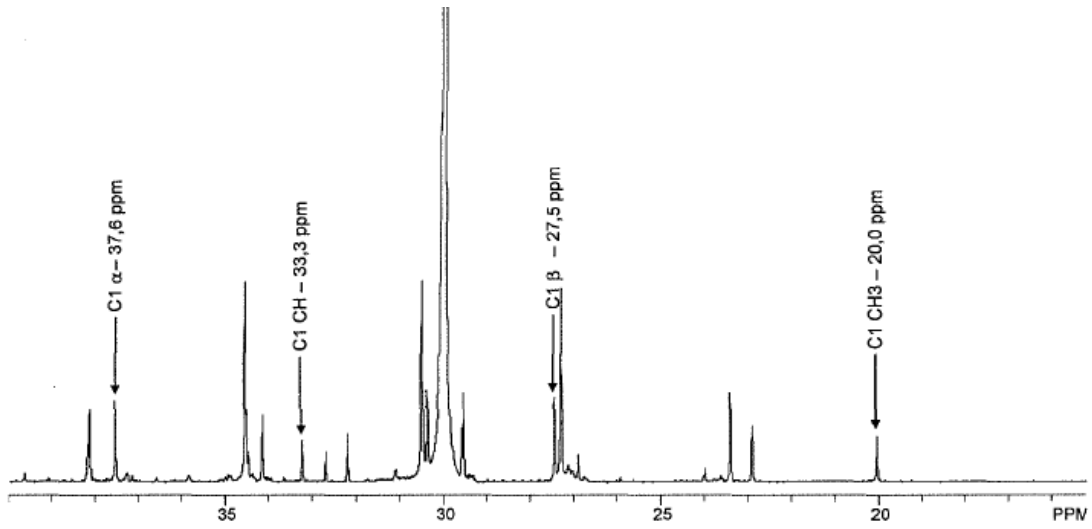


Figura 5

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

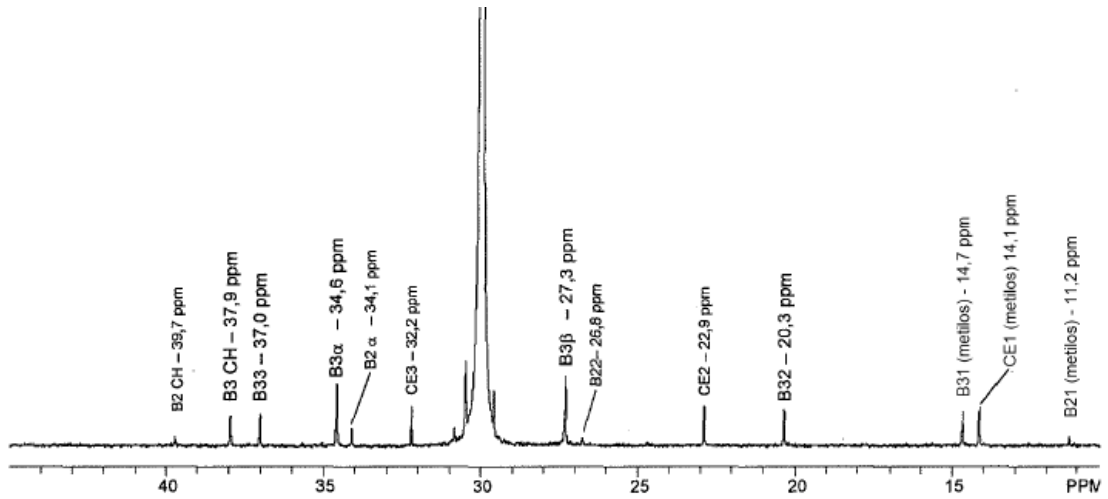


Figura 6

LDPE-PDMS que muestra integrales utilizadas para cuantificar el PDMS y el LDPE para la versión extraída del Ejemplo 3

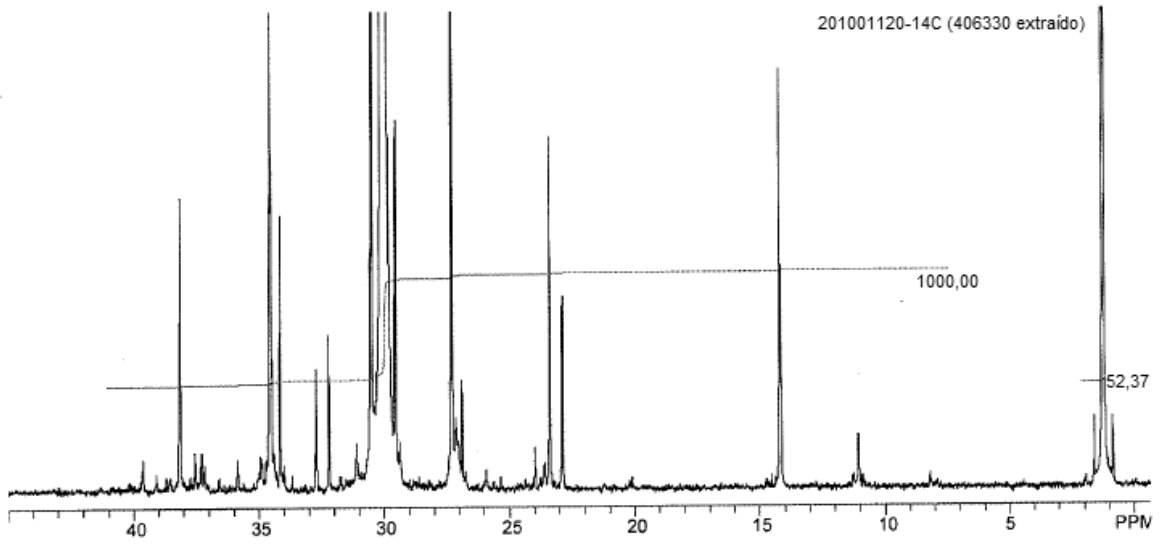


Figura 7

Superposición de espectros de RMN ^{13}C de tres LDPE de injerto con PDMS

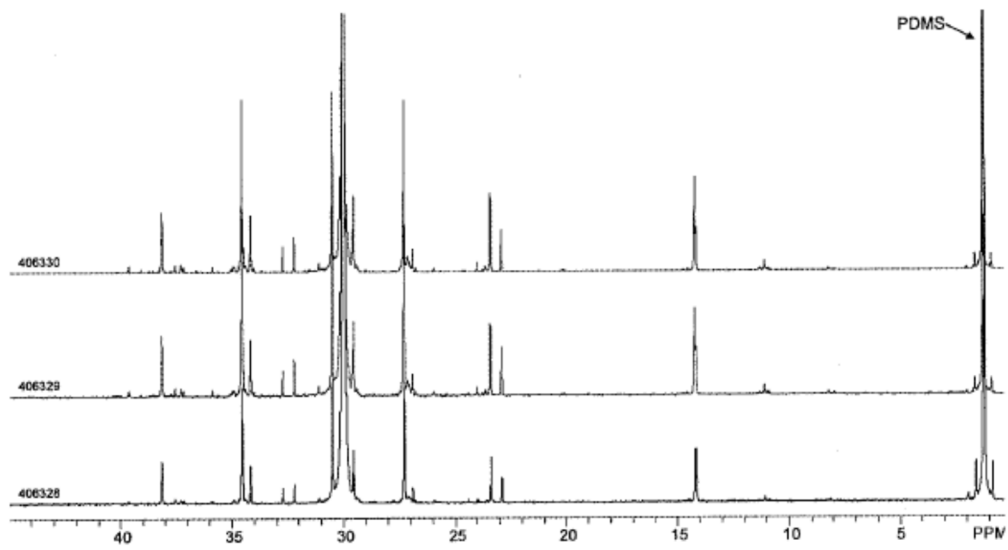


Figura 8

Superposición de espectros de RMN ^{13}C de tres LDPE de injerto con PDMS, graduados para mostrar intensidades relativas de los picos de PDMS

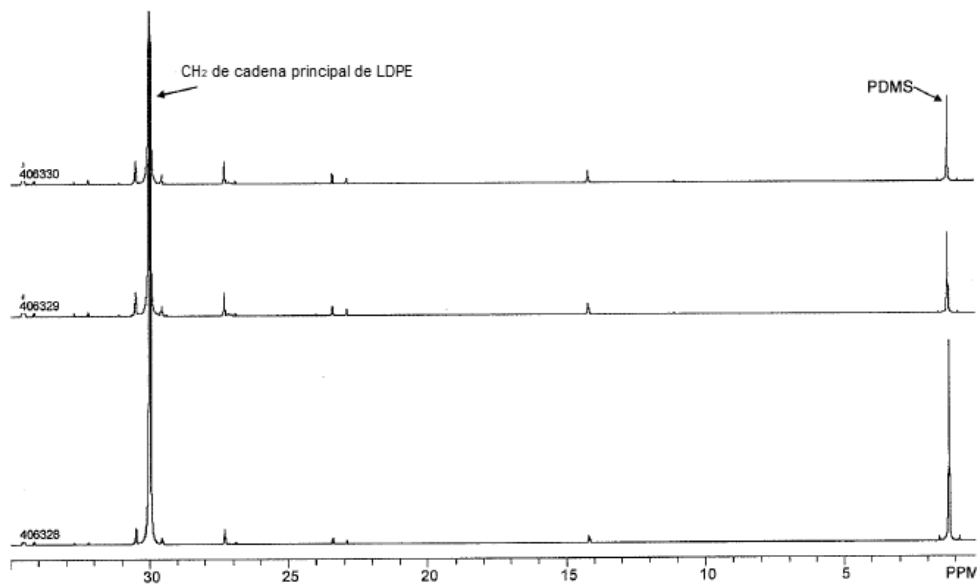


Figura 9

Gráfico de calor de fusión vs. densidad

