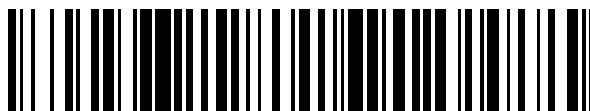


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 738 291**

51 Int. Cl.:

**C08F 110/02** (2006.01)

**C08F 2/38** (2006.01)

**C08F 2/01** (2006.01)

**C08F 4/38** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.11.2014 PCT/US2014/066607**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.06.2015 WO15094566**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.11.2014 E 14812072 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.05.2019 EP 3083716**

54 Título: **Polímeros tubulares basados en etileno de baja densidad con equilibrio mejorado de materiales extraíbles y elasticidad en estado fundido**

30 Prioridad:

**19.12.2013 US 201361918275 P**

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

**21.01.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 738 291 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 tubulares basados en etileno de baja densidad con equilibrio mejorado de materiales extraíbles y elasticidad en estado fundido

**Antecedentes de la invención**

5 Las resinas para recubrimiento por extrusión sobre papel, cartón, aluminio, etc., están diseñadas con una amplia distribución de pesos moleculares (MWD, *molecular weight distribution*) y un bajo nivel de materiales extraíbles. En la aplicación del recubrimiento por extrusión, el polímero se procesa en condiciones de altas temperaturas, típicamente de 280 °C a 350 °C. La amplia MWD (que por lo general requiere una fracción significativa de alto peso molecular) es necesaria para una buena procesabilidad durante el recubrimiento (equilibrio entre el estrechamiento [neck-in] y el estiramiento [draw down]), mientras que se necesita un bajo nivel de materiales extraíbles para que haya una baja formación de humo durante el recubrimiento, en condiciones de altas temperatura, y/o para cumplir con las normas sobre el contacto con alimentos.

10 El polietileno de baja densidad (LDPE, *low density polyethylene*) de amplia MWD está conformado por moléculas poliméricas de alto y bajo peso molecular, y el peso molecular promedio determina el índice en estado fundido. La fracción de materiales extraíbles aumenta conforme se incrementa la fracción de moléculas de bajo peso molecular, y se potencia al aumentar la frecuencia de ramificación de cadena corta en las moléculas de bajo peso molecular. En vista de esta combinación de características, normalmente existe un equilibrio entre el rendimiento del recubrimiento y el nivel de materiales extraíbles.

20 Por lo general, las resinas de LDPE con una amplia MWD se fabrican en un reactor de autoclave o en una combinación de reactores de autoclave y tubos. Es posible conseguir resinas de amplias MWD en sistemas de reactores de autoclave al promover la ramificación de las cadenas largas y mediante la distribución de tiempo de residencia inherente por la cual las moléculas experimentan trayectorias de crecimiento más cortas (bajo peso molecular) o más largas (alto peso molecular).

25 El documento de patente WO 2013/083285 describe, entre otras cosas, un LDPE que tiene un Mw/Mn que es mayor que 15, un módulo de almacenamiento G' (5kPa) que está por encima de 3000, y un contenido de vinilideno que es de al menos 15/100k C, composiciones y un proceso para producir el LDPE en un reactor tubular, por polimerización iniciada por radicales, en donde la polimerización se realiza haciendo reaccionar el monómero de etileno bajo la acción de uno o más iniciadores de radicales, por ejemplo, peróxidos, en donde la cantidad de iniciador de radicales usada es al menos tres veces la cantidad utilizada convencionalmente. Se demuestra que el módulo de almacenamiento G' en el módulo de pérdida G'' = 5 kPa suele ser más alto para el LDPE de la invención, que el LDPE tubular estándar producido con técnicas convencionales.

30 Los documentos de patente WO 2013/078018 A2 y WO 2013/078224 describen que los productos de reactores tubulares, que son adecuados para la aplicación de recubrimiento por extrusión, al tener una amplia MWD, bajo nivel de materiales extraíbles y una resistencia en estado fundido suficientemente alta y G' reológico, pueden fabricarse sin ninguna modificación química, por ejemplo sin el uso de agentes de reticulación en reactores, separadores, extrusoras, etc.

35 La desventaja intrínseca de una distribución de tiempo de residencia más uniforme en el proceso tubular, en comparación con el proceso en autoclave, que limita negativamente la amplitud de la MWD, se compensa con una selección cuidadosa de las condiciones del proceso, tales como la configuración del reactor, la temperatura máxima, la presión de entrada del reactor, el nivel de conversión, etileno fresco y/o la distribución de CTA [*chain transfer agents*, agentes de transferencia de cadena], etc.

40 Para las resinas descritas en las patentes anteriores, se ha encontrado que a un índice en estado fundido dado (I2), la resistencia en estado fundido y el G' reológico pueden incrementarse a expensas del nivel de materiales extraíbles mediante la síntesis de productos a un Mw absoluto (abs) superior y con una MWD más amplia, mediante la adaptación de las condiciones del proceso.

45 Schmidt y otros (Macromolecular Materials and Engineering, Vol. 290, p. 4004-414, 2005) describen y modelan el impacto de la distribución de flujo segmentado en un reactor tubular y su efecto sobre la formación de una cola de peso molecular ultraalto en la MWD. La segmentación del flujo siempre estará presente en cierta medida por las capas límite laminares en la pared, incluso cuando se mantiene un régimen de flujo altamente turbulento. La segmentación del flujo en un reactor tubular puede mejorarse mediante la suciedad dinámica y estática. Las condiciones requeridas para hacer resinas de recubrimiento por extrusión tubulares condujeron a polímeros ramificados, de alto peso molecular, susceptibles a la suciedad y/o a enredos de cadena con polímeros ya adheridos en la pared tubular interna. Los polímeros citados en los documentos de patente WO 2013/078018 A2 y WO 2013/078224 se fabricaron en condiciones mínimas de segmentación de flujo, como lo demuestra el bajo nivel de la cola de peso molecular ultraalto en la curva de cromatografía de permeación en gel con dispersión de luz (LS GPC, *light scattering gel permeation chromatography*). Sin embargo, se ha descubierto que, según la configuración del tren y/o las condiciones de operación, esta cola de peso molecular ultraalto puede incrementarse significativamente, como lo muestran los datos absolutos de LS GPC. La presencia de esta cola de peso molecular ultraalto aumenta

5 significativamente el  $M_w$  (abs) y amplía el MWD. Sin embargo, se ha encontrado con asombro que este aumento en el  $M_w$  (abs) tiene un impacto menor en el rendimiento de MS y  $G'$  del material producido, lo que lleva a un mayor  $M_w$  (abs) y a un diseño más amplio de la MWD para el mismo rendimiento de MS y  $G'$ . Este diseño más amplio de la MWD con un índice en estado fundido fijo implica más peso molecular más ultraalto y también más peso molecular bajo. Esto por lo general conduce a un nivel más alto de materiales extraíbles.

10 Por lo tanto, existe la necesidad de hallar nuevos polímeros basados en etileno, con bajo contenido de materiales extraíbles, incluso cuando la MWD se amplía, como en el caso de una mayor segmentación de flujo en un proceso tubular (según lo analizado por LS GPC). Estos nuevos polímeros son adecuados para aplicaciones de recubrimiento por extrusión, y pueden fabricarse en un proceso tubular que muestre una mayor tendencia a la segmentación del flujo. Existe una necesidad adicional de tales polímeros, que puedan prepararse sin ninguna modificación química, por ejemplo, sin el uso de agentes de reticulación en reactores, separadores, extrusores, etc., o el uso de operaciones de mezcla.

### Compendio de la invención

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

- 15 a) una fracción en peso, como un porcentaje ( $w$ ) de pesos moleculares superiores a  $5 \cdot 10^6$  g/mol,  $w > A \cdot B \cdot I_2$ , donde  $A = 0,4$  % en peso, y  $B$  es  $0,02$  % en peso/(dg/min), y  $w < C \cdot B \cdot I_2$  %, donde  $C = 0,9$  % en peso;
- b)  $G'$  (en  $G''$  igual a 500 Pa)  $> D - E \cdot \log(I_2)$ , donde  $D = 162$  Pa y  $E = 52$  Pa/log (dg/min),
- c) un  $M_w(\text{abs})/M_n(\text{abs})$  de 17,0 a 24,0 y
- 20 d) materiales extraíbles de n-hexano  $< X$  % en peso +  $Y \cdot \log(I_2)$ , donde  $X = 2,3$  % en peso e  $Y = 1,66$  % en peso/log (dg/min).

### Breve descripción de los dibujos

La figura 1 representa un esquema de flujo de polimerización que contiene un reactor tubular.

La figura 2 muestra los perfiles de GPC (LS) para los polímeros de la invención y comparativos.

25 La figura 3 representa la fracción de peso ( $w$ ) de los pesos moleculares por encima de  $5 \cdot 10^6$  g/mol frente al índice en estado fundido ( $I_2$ ) para los polímeros de la invención y comparativos.

La figura 4 muestra el índice  $G'$  (en  $G'' = 500$  Pa,  $170$  °C) frente al índice en estado fundido ( $I_2$ ) para los polímeros de la invención y comparativos.

La figura 5 muestra los materiales extraíbles de n-hexano frente al índice en estado fundido ( $I_2$ ) para los polímeros de la invención y comparativos

### 30 Descripción detallada de la realización preferida

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

- a) una fracción en peso, como un porcentaje ( $w$ ) de pesos moleculares superiores a  $5 \cdot 10^6$  g/mol,  $w > A \cdot B \cdot I_2$ , donde  $A = 0,4$  % en peso, y  $B$  es  $0,02$  % en peso/(dg/min), y  $w < C \cdot B \cdot I_2$  %, donde  $C = 0,9$  % en peso;
- 35 b)  $G'$  (en  $G''$  igual a 500 Pa)  $> D - E \cdot \log(I_2)$ , donde  $D = 162$  Pa y  $E = 52$  Pa/log (dg/min),
- c) un  $M_w(\text{abs})/M_n(\text{abs})$  de 17,0 a 24,0 y
- d) materiales extraíbles de n-hexano  $< X$  % en peso +  $Y \cdot \log(I_2)$ , donde  $X = 2,3$  % en peso e  $Y = 1,66$  % en peso/log (dg/min).

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

En una realización, el polímero basado en etileno tiene un índice en estado fundido ( $I_2$ ) de 0,4 a 16 dg/min, o de 0,5 a 16 dg/min.

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

45 En una realización, el polímero basado en etileno se selecciona entre un homopolímero de polietileno o un copolímero basado en etileno; y en el que el comonomero del copolímero basado en etileno se selecciona entre acetato de vinilo, un acrilato de alquilo, monóxido de carbono (CO), ácido acrílico, un comonomero que contiene

ácido carboxílico o una mono-olefina. En una realización adicional, el comonomero está presente en una cantidad de 0,5 a 10 % en peso de comonomero, sobre la base del peso del copolímero.

5 En una realización, el polímero basado en etileno comprende menos de 30 partes molares por millón (ppm) de un agente de reticulación (capaz de formar una unión o un enlace covalente entre dos moléculas de polímero) o un comonomero con capacidad de reticulación (capaz de formar una unión o un enlace covalente entre dos moléculas de polímero), sobre la base de los moles totales de unidades monoméricas en el polímero basado en etileno. En una realización adicional, el polímero basado en etileno comprende menos de 30 ppm de un comonomero que contiene múltiples insaturaciones o que contiene una funcionalidad acetilénica.

10 Se entiende que pueden incorporarse trazas de impurezas en la estructura del polímero; por ejemplo, puede haber componentes acetilénicos de bajo nivel de trazas (menos de 20 mol ppm en polímero) en el material de alimentación de etileno, según las especificaciones típicas para el etileno (por ejemplo, acetileno a un máximo de 5 mol ppm en el suministro de etileno).

15 Convenientemente, el polímero basado en etileno de la invención tiene bajo nivel de geles. Por lo tanto, la adición directa de agentes de reticulación o comonomeros con capacidad de reticulación no resulta deseable en las polimerizaciones de los polímeros basados en etileno de la invención, descritos en el presente documento.

En una realización, el polímero basado en etileno tiene un nivel de materiales extraíbles de n-hexano menor o igual que ( $\leq$ ) 4,0 % en peso, o 3,5 % en peso, o 3,0 % en peso, o 2,6 % en peso, o 2,0 % en peso.

20 En una realización, el polímero basado en etileno tiene una relación de nivel de materiales extraíbles de n-hexano versus índice en estado fundido: materiales extraíbles con n-hexano  $<A+B \cdot \log(I_2)$ , donde  $A = 3,00$  % en peso y  $B = 1,66$  % en peso/log (dg/min).

En una realización, el polímero basado en etileno tiene una relación de nivel de materiales extraíbles de n-hexano versus índice en estado fundido: extraíbles de n-hexano  $<A+B \cdot \log(I_2)$ , donde  $A = 2,30$  % en peso y  $B = 1,66$  % en peso/log (dg/min). El hexano extraíble se determina mediante el método de prueba estándar descrito aquí.

25 Los materiales extraíbles en n-hexano del polímero basado en etileno son  $<X$  % en peso +  $Y \cdot \log(I_2)$ , donde  $X = 2,3$  % en peso e  $Y = 1,66$  % en peso/log (dg/min).

En una realización, los materiales extraíbles de n-hexano del polímero basado en etileno son  $<X$  % en peso +  $Y \cdot \log(I_2)$ , donde  $X = 2,3$  % en peso e  $Y = 1,66$  % en peso/log (dg/min), cuando el  $I_2$  es como sigue:  $0,5$  dg/min  $< I_2 < 12$  dg/min, o  $0,6$  dg/min  $< I_2 < 12$  dg/min, o  $0,8$  dg/min  $< I_2 < 12$  dg/min.

30 En una realización, el polímero basado en etileno tiene una fracción en peso (w) de peso molecular superior a  $5 \cdot 10^6$  g/mol, mayor que 0,4 % en peso y menor que 0,7 % en peso.

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

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

En una realización, el polímero basado en etileno tiene una relación  $M_w(\text{abs})$  versus índice en estado fundido ( $I_2$ ):  $M_w(\text{abs}) \leq A+B \cdot \log(I_2)$ , donde  $A = 3,50 \cdot 10^5$  gramos por mol (g/mol) y  $B = -1,20 \cdot 10^5$  (g/mol)/log(dg/min).

En una realización, el polímero basado en etileno tiene un  $M_w(\text{abs}) \leq 250.000$  g/mol.

40 En una realización, el polímero basado en etileno tiene un  $\log M_w(\text{abs}) \geq G + H \cdot \log(I_2)$ , donde  $G = 1,80 \cdot 10^5$  g/mol, o  $G = 2,00 \cdot 10^5$  g/mol, y  $H = -1,20 \cdot 10^5$  (g/mol)/log(dg/min).

En una realización, el polímero basado en etileno tiene un  $M_w(\text{abs}) \geq 140.000$  g/mol.

El polímero basado en etileno tiene un  $M_w(\text{abs})/M_n(\text{abs})$  de 17,0 a 24,0.

En una realización, el polímero basado en etileno tiene una relación  $G'$  frente a  $I_2$ :  $G' > D - E \cdot \log(I_2)$ , donde  $D = 167$  Pa y  $E = 52$  Pa/log(dg/min).

45 En una realización, el polímero basado en etileno tiene un  $I_2 \geq 0,5$  dg/min o  $\geq 0,8$  dg/min o  $\leq 20$  dg/min, o  $\leq 16$  dg/min, o  $\leq 12$  dg/min o  $\leq 10$  dg/min.

En una realización, el polímero basado en etileno tiene una densidad de 0,910 a 0,940 g/cc (1 cc = 1 cm<sup>3</sup>).

En una realización, el polímero basado en etileno tiene una densidad mayor que, o igual a, 0,9160 g/cc, o superior o igual a 0,9180 g/cc.

En una realización, el polímero basado en etileno tiene una densidad inferior o igual a 0,9250 g/cc, o inferior o igual a 0,920 g/cc.

En una realización, el polímero basado en etileno se prepara en una configuración de reactor que comprende al menos un reactor tubular.

- 5 En una realización, el polímero basado en etileno se prepara en una configuración de reactor que comprende al menos un reactor tubular, con tres zonas de reactor como mínimo.

En una realización, el polímero basado en etileno se prepara en una configuración de reactor que comprende al menos un reactor tubular con al menos cuatro zonas de reactor.

- 10 Un polímero basado en etileno de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones, como se describe en el presente documento.

La invención también proporciona una composición que comprende un polímero basado en etileno de la invención, como se describe en el presente documento.

En una realización, la composición comprende, además, otro polímero basado en etileno. En una realización, el otro polímero basado en etileno es un homopolímero de polietileno o LDPE.

- 15 Una composición de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones, como se describen en el presente documento.

La invención también proporciona un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de una composición de la invención.

En una realización, el artículo es un recubrimiento por extrusión. En otra realización, el artículo es una película.

- 20 Un artículo de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones, como se describe en el presente documento.

#### Polimerizaciones

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

La presión en cada zona del reactor, tanto autoclave como tubular, del proceso varía típicamente de 100 a 400 megapascales (MPa), más típicamente, de 120 a 360 MPa, e incluso más típicamente, de 150 a 320 MPa.

La temperatura de polimerización en cada zona del reactor tubular del proceso por lo general varía de 100 a 400 °C, más comúnmente, de 130 a 360 °C, e incluso más comúnmente, de 140 a 340 °C.

- 30 La temperatura de polimerización en cada zona del reactor de autoclave del proceso por lo general varía de 150 a 300 °C, más comúnmente de 160 a 290 °C, e incluso más comúnmente de 170 a 280 °C. Un experto en la técnica entiende que las temperaturas en el autoclave son considerablemente más bajas y menos diferenciadas que las del reactor tubular y, por lo tanto, se observan niveles de materiales extraíbles más favorables en los polímeros producidos en un sistema de reactor basado en autoclave.

- 35 El proceso de alta presión de la presente invención para producir homopolímeros o interpolímeros de polietileno que tienen las propiedades ventajosas que se encuentran de acuerdo con la invención, se lleva a cabo, con preferencia en un reactor tubular que tiene al menos tres zonas de reacción.

#### Iniciadores

- 40 El proceso de la presente invención es un proceso de polimerización por radicales libres. El tipo de iniciador de radicales libres que se utilizará en el presente proceso no es crítico, aunque con preferencia, uno de los iniciadores aplicados debería permitir la operación a altas temperaturas, comprendidas en el intervalo de 300 °C a 350 °C. Los iniciadores de radicales libres que se usan, por lo general, incluyen peróxidos orgánicos, tales como perésteres, policetales, peroxicetonas, percarbonatos y peróxidos multifuncionales cíclicos.

- 45 Estos iniciadores peroxi orgánicos se utilizan en cantidades convencionales, típicamente de 0,005 a 0,2 % en peso, sobre la base del peso de monómeros polimerizables. Los peróxidos se inyectan por lo general como soluciones diluidas en un disolvente adecuado, por ejemplo, en un disolvente de hidrocarburo.

Otros iniciadores adecuados incluyen ésteres azodicarboxílicos, dinitrilos azodicarboxílicos y derivados de 1,1,2,2-tetrametiletano, así como también, otros componentes capaces de formar radicales libres en el intervalo de temperatura de operación deseado.

En una realización, se agrega un iniciador por lo menos a una zona de reacción de la polimerización, y en donde el iniciador tiene una temperatura de semivida en un segundo mayor que 255 °C, con preferencia, mayor que 260 °C. En una realización adicional, tales iniciadores se usan a una temperatura de polimerización máxima variable entre 320 °C y 350 °C. En una realización adicional, el iniciador comprende al menos un grupo peróxido incorporado en una estructura anular.

5

Los ejemplos de dichos iniciadores incluyen, aunque de manera no taxativa, TRIGONOX 301 (3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxonaano) y TRIGONOX 311 (3,3,5,7,7-pentametil-1,2,4-trioxepano), ambos disponibles en Akzo Nobel, y HMCH-4-AL (3,3,6,6,9,9-hexametil-1,2,4,5-tetroxonano), comercializado por United Initiators. Véanse también los documentos de patente números WO 02/14379 y WO 01/68723.

#### 10 Agentes de transferencia de cadenas (CTA)

Los agentes de transferencia de cadenas o telógenos se utilizan para controlar el índice en estado fundido ( $MI$  [ $melt\ index$ ] o  $I_2$ ) en un proceso de polimerización. La transferencia de cadenas implica la terminación de las cadenas poliméricas en crecimiento, lo que limita el peso molecular final del material polimérico. Los agentes de transferencia de cadenas suelen ser donantes de átomos de hidrógeno, que reaccionan con una cadena de polímero en crecimiento, detienen la reacción de polimerización de la cadena e inician el crecimiento de una nueva molécula de polímero. Estos agentes pueden ser de muchos tipos diferentes y pueden incluir aldehídos, cetonas, alcoholes e hidrocarburos saturados o hidrocarburos insaturados. Al controlar la concentración del agente de transferencia de cadenas seleccionado, se puede controlar la longitud de las cadenas poliméricas y, por lo tanto, el peso molecular, por ejemplo, el peso molecular promedio en número,  $M_n$ . El índice en estado fundido de un polímero, que está relacionado con el  $M_n$ , se controla de la misma manera.

15

20

Los agentes de transferencia de cadenas utilizados en el proceso de esta invención incluyen, aunque de manera no taxativa, hidrocarburos alifáticos, tales como, por ejemplo, pentano, hexano, ciclohexano, propeno, penteno o hexano; cetonas, tales como acetona, dietil-cetona o diamil-cetona; aldehídos tales como formaldehído o acetaldehído y alcoholes alifáticos saturados tales como metanol, etanol, propanol o butanol.

25

Otra forma de influir en el índice en estado fundido incluye la acumulación y el control, en las corrientes de reciclaje del etileno, de las impurezas de etileno entrantes, como el metano y el etano, los productos de disociación de peróxido, como el terc-butanol, la acetona, etc. y los componentes disolventes utilizados para diluir los iniciadores. Estas impurezas de etileno, productos de disociación de peróxido y/o componentes disolventes de dilución pueden actuar como agentes de transferencia de cadenas.

30

La distribución del agente de transferencia de cadenas sobre y en las zonas de reacción constituye un parámetro importante para ampliar la distribución de peso molecular (MWD) y para aumentar la resistencia en estado fundido, mientras que todas las demás condiciones del proceso son constantes. Véase la publicación internacional de patente número WO2013/059042 para obtener descripciones de cómo usar la distribución del material de alimentación de etileno y/o CTA fresca, para influir sobre la distribución del agente de transferencia de cadenas sobre y en las zonas de reacción.

35

#### Polímeros

En una realización, los polímeros basados en etileno de esta invención tienen una densidad de 0,914 a 0,940, más comúnmente de 0,916 a 0,930 e incluso más comúnmente de 0,918 a 0,926, gramos por centímetro cúbico ( $g/cc$  o  $g/cm^3$ ). En una realización, los polímeros basados en etileno de esta invención tienen un índice en estado fundido ( $I_2$ ) de 0,3 a 16, o de 0,4 a 16, o de 0,5 a 16, o de 0,8 a 14, o de 0,8 a 12, gramos por 10 minutos ( $g/10\ min$ ) a 190 °C/2,16 kg.

40

Los polímeros basados en etileno incluyen homopolímero LDPE y copolímeros de alta presión, que incluyen etileno/acetato de vinilo (EVA), etileno etil acrilato (EEA), etileno butil acrilato (EBA), ácido acrílico de etileno (EAA) y monóxido de carbono etilénico (ECO) [todos ellos por sus siglas en inglés]. Otros comonómeros adecuados se describen en Ehrlich, P.; Mortimer, G.A.; Adv. Adv. Polymer Science; *Fundamentals of Free-radical Polymerization of Ethylene*, vol. 7, pp. 386-448 (1970). En una realización, los comonómeros excluyen comonómeros capaces de reticular cadenas de polímeros, por ejemplo, que contienen múltiples insaturaciones o una funcionalidad acetilénica.

45

#### Monómero y comonómeros

La frase interpolímero de etileno, como se usa en la presente descripción, y las reivindicaciones, se refieren a polímeros de etileno y a uno o más comonómeros. Los comonómeros adecuados para usar en los polímeros de etileno de la presente invención incluyen, aunque de manera no taxativa, monómeros etilénicamente insaturados y en especial, alfa-olefinas  $C_{3-20}$ , monóxido de carbono, acetato de vinilo y acrilatos de alquilo  $C_{2-6}$ . En una realización, el polímero basado en etileno no contiene comonómeros capaces de reticular cadenas poliméricas, por ejemplo, comonómeros que contienen múltiples insaturaciones o que contienen una funcionalidad acetilénica.

50

55

## Mezclas

Los polímeros de la invención pueden mezclarse con uno o más polímeros adicionales, tales como, aunque de manera no taxativa, polietileno lineal de baja densidad (LLDPE, *linear low density polyethylene*); copolímeros de etileno con una o más alfa-olefinas, tales como, aunque de manera no taxativa, propileno, buteno-1, penteno-1, 4-metil-penteno-1, penteno-1, hexeno-1 y octeno-1; polietileno de alta densidad (HDPE, *high density polyethylene*), como los grados HDPE HD 940-970, comercializados por The Dow Chemical Company. La cantidad de polímero de la invención en la mezcla puede variar en gran medida, pero por lo general, es de 10 a 90, o de 15 a 85, o de 20 a 80, por ciento en peso (% en peso), sobre la base del peso de los polímeros presentes en la mezcla. Las mezclas de LDPE (de la invención)/LLDPE, suelen proporcionar buenas características ópticas y de procesamiento, y/o son útiles en la preparación de laminaciones y/o son útiles en aplicaciones tales como películas, recubrimientos de extrusión, espumas y alambres y cables.

En una realización, la invención es una composición que comprende una mezcla de un polímero basado en etileno de esta invención y un polímero basado en etileno ajeno a esta invención, por ejemplo, un LDPE que se diferencia de los polímeros basados en etileno de esta invención en una o más propiedades, tales como los materiales extraíbles de n-hexano, o (w) una fracción de peso de peso molecular superior a  $5 \times 10^6$  g/mol,  $w > A \cdot B \cdot I_2$ , donde A = 0,4 % en peso, y B es 0,02 % en peso/(dg/min), y  $w < C \cdot B \cdot I_2$  %, donde C = 0,9 % en peso, etc.

## Aditivos

Se pueden agregar uno o más aditivos a una composición que comprenda un polímero de la invención. Los aditivos adecuados incluyen estabilizantes; cargas, como partículas orgánicas o inorgánicas, incluso arcillas, talco, dióxido de titanio, zeolitas, metales en polvo, fibras orgánicas o inorgánicas, incluidas las fibras de carbono, fibras de nitrato de silicio, alambre o malla de acero y cuerdas de nylon o poliéster, partículas de tamaño nanométrico, arcillas y así sucesivamente; agentes de pegajosidad y diluyentes de aceite, incluidos los aceites parafínicos o nafténicos.

## Aplicaciones

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

## Definiciones

A menos que se indique lo contrario, implícito en el contexto, o 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 descripción.

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

Expresiones tales como "mezcla" o "mezcla de polímeros", según se emplean, se refieren a una mezcla física íntima (es decir, sin reacción) de dos o más polímeros. Una mezcla puede o no ser miscible (no separada en fases a nivel molecular). Una mezcla puede o no estar separada en fases. Una mezcla 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 mezcla puede efectuarse combinando físicamente los dos polímeros o más en el nivel macro (por ejemplo, resinas de mezcla fundida o formación de compuestos) o en el nivel micro (por ejemplo, formación simultánea dentro del mismo reactor).

El término "polímero" se refiere a un compuesto preparado polimerizando monómeros, ya sea del mismo tipo o de un tipo diferente. El término genérico polímero abarca así el término homopolímero (que se refiere a los polímeros preparados a partir de un solo tipo de monómero, entendiéndose que pueden incorporarse cantidades mínimas de impurezas a la estructura del polímero) y el término "interpolímero", como se define a continuación. Pueden incorporarse cantidades traza de impurezas en el polímero y/o dentro de él.

El término "interpolímero" se refiere a polímeros preparados polimerizando al menos dos tipos diferentes de monómeros. El término genérico interpolímero incluye copolímeros (lo cual se refiere a polímeros preparados a partir de dos monómeros diferentes) y polímeros preparados a partir de más de dos tipos diferentes de monómeros.

La frase "polímero basado en etileno" o "polímero de etileno/etilénico" se refiere a un polímero que comprende una cantidad mayoritaria de etileno polimerizado, sobre la base del peso del polímero y, opcionalmente, puede comprender al menos un comonómero.

La expresión "interpolímero basado en etileno" o "interpolímero de etileno" se refiere a un interpolímero que comprende una cantidad mayoritaria de etileno polimerizado, sobre la base del peso del interpolímero, y comprende

al menos un comonomero.

La frase "copolímero basado en etileno" o "copolímero de etileno" se refiere a un interpolímero que comprende una cantidad mayoritaria de etileno polimerizado, sobre la base del peso del copolímero, y solo un comonomero (por lo tanto, solo dos tipos de monómeros).

5 La expresión "zona de reacción" se refiere a una vasija, por ejemplo, un reactor, o a una sección de una vasija, en donde la reacción de polimerización se inicia mediante la adición de radicales o componentes que se disocian en radicales y/o los generan. Las vasijas o los reactores ejemplares incluyen, entre otros, autoclaves, reactores tubulares, reactores extrusores, etc. El medio de reacción se puede calentar y/o enfriar mediante un medio de transferencia de calor que fluye a través de la camisa alrededor de la zona de reacción.

10 La frase "primera zona de reacción", como se usa en este documento, se refiere a la zona del reactor donde la polimerización se inicia primero mediante la adición de radicales o componentes que se disocian en radicales y/o los generan. La primera zona de reacción termina en el punto donde hay un nuevo material de alimentación de etileno fresco y/o reciclado y/o de radicales y/o componentes que se disocian en radicales y/o los generan.

15 Las expresiones "zona de reacción subsiguiente" o "zona de reacción secuencial", como se usan en este documento, se refieren a una zona del reactor que recibe etileno y polímero de una zona del reactor anterior, y donde los radicales o componentes, que se disocian en radicales y/o los generan, se añaden en la entrada de la zona del reactor subsiguiente (o secuencial). La zona de reacción subsiguiente (o secuencial) termina en el punto donde hay un nuevo material alimentación de etileno fresco y/o reciclado y/o de radicales y/o componentes que se disocian en radicales y/o los generan; sin embargo, la enésima zona de reacción termina en la posición de un dispositivo de control de presión del sistema del reactor. El número de zonas de reacción subsiguientes (o secuenciales) es (n-1), donde n es el número total de zonas de reacción. La segunda zona de reacción es la zona de reacción subsiguiente o secuencial de la primera zona de reacción, y así sucesivamente.

25 Las frases "que comprende/n", "que incluye/n", "que tiene/n" y sus derivados, no pretenden excluir la presencia de ningún componente, etapa o procedimiento adicional, independientemente de que se expliquen específicamente o no. Para evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas mediante el uso de la frase "que comprende/n" pueden incluir cualquier aditivo, adyuvante o compuesto adicional, ya sea polimérico o de otro tipo, a menos que se indique lo contrario. En contraposición, la expresión "que consiste/n esencialmente en" excluye del alcance de cualquier enumeración posterior a cualquier otro componente, etapa o procedimiento, excepto aquellos que no sean esenciales para la operabilidad. La frase "que consiste/n en" excluye cualquier componente, etapa o procedimiento que no esté específicamente delineado o listado.

#### Métodos de prueba

35 *Densidad:* las muestras para la medición de la densidad se preparan de acuerdo con la norma ASTM D 1928. Las muestras de polímero se comprimen a 190 °C y 210 MPa (30,000 psi) durante tres minutos, y luego a 21 °C y 207 MPa durante un minuto. Las mediciones se realizan en el transcurso de una hora después de haber comprimido la muestra, utilizando la norma ASTM D792, Método B.

Índice en estado fundido: el índice en estado fundido o  $I_2$ , (g/10 min o dg/min) se mide de acuerdo con la norma ASTM D 1238, condiciones: 190 °C/2,16 kg. El  $I_{10}$  se mide con la norma ASTM D 1238, en condiciones de 190 °C/10 kg.

#### *Cromatografía de permeación en gel con dispersión de luz (LS-GPC):*

40 Cromatografía de permeación de gel de triple detector (TD-GPC, *Triple Detector Gel Permeation Chromatography*): el análisis por TD-GPC a alta temperatura se realiza en un instrumento ALLIANCE GPCV2000 (Waters Corp.) configurado a 145 °C. La velocidad de flujo para el GPC es de 1 mililitro por minuto (ml/min). El volumen de inyección es de 218,5 microlitros ( $\mu$ l). El conjunto de columnas consta de cuatro columnas Mixed-A (partículas de 20  $\mu$ m (micrones); 7,5 x 300 mm; Polymer Laboratories Ltd).

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

55 La calibración GPC convencional se realiza con 20 estándares de poliestireno estrecho (PS) (Polymer Laboratories Ltd.) con pesos moleculares comprendidos en el intervalo 580-7.500.000 g/mol. Los pesos moleculares máximos estándar de poliestireno se convierten en pesos moleculares de polietileno usando la siguiente ecuación:  $M_{\text{polietileno}} = A \cdot (M_{\text{poliestireno}})^B$ , en donde  $A = 0,39$ , y  $B = 1$ . El valor de A se determina utilizando un homopolímero de polietileno de alta densidad (HDPE) lineal, con un Mw de 115.000 g/mol. Este material de referencia de HDPE también se utiliza



para calibrar el detector de IR y el viscosímetro, suponiendo una recuperación de masa del 100 % y una viscosidad intrínseca de 1,873 dl/g.

5 Como disolvente para la preparación de muestras, así como para el experimento 3Det-GPC, se utiliza TCB de grado "Baker Analyzed", destilado (JT Baker, Deventer, Países Bajos), que contiene 200 ppm de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (Merck, Hohenbrunn, Alemania). El HDPE SRM 1483 se obtiene del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología de los EE. UU. (Gaithersburg, MD, EE. UU.).

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

10 Un detector MALS mide la señal dispersa de polímeros o partículas en una muestra, con diferentes ángulos de dispersión  $\theta$ . La ecuación básica de dispersión de luz (de M. Anderson, B. Wittgren, K.-G. Wahlund, Anal. Chem. 75, 4279 (2003)) se puede escribir de la siguiente manera:

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

15 donde  $R_{\theta}$  es la relación de Rayleigh excedente;  $K$  es una constante óptica que, entre otras cosas, depende del índice de refracción específico ( $dn/dc$ );  $c$  es la concentración del soluto;  $M$  es el peso molecular;  $R_g$  es la radio de giro y  $\lambda$  es la longitud de onda de la luz incidente. El cálculo del peso molecular y del radio de giro a partir de los datos de dispersión de la luz requiere la extrapolación a ángulo cero (véase también P. J. Wyatt, Anal. Chim. Acta 272, 1 (1993)). Esto se hace graficando  $(Kc/R_{\theta})^{1/2}$  como una función de  $\sin^2(\theta/2)$  en el llamado gráfico de Debye. El peso molecular se puede calcular a partir de la intersección con la ordenada y el radio de giro, a partir de la pendiente inicial de la curva. Se supone que el segundo coeficiente virial es despreciable. Los números de la viscosidad intrínseca se calculan a partir de las señales del detector de la viscosidad y la concentración, teniendo en cuenta la relación de la viscosidad específica y la concentración de cada segmento de elución.

20

El *software* ASTRA 4.72 (Wyatt Technology Corp.) está disponible para recopilar las señales del detector IR, el viscosímetro y el detector MALS, y para ejecutar los cálculos.

25 Los pesos moleculares calculados, por ejemplo, el peso molecular promedio absoluto en peso  $M_w(\text{abs})$  y las distribuciones de peso molecular absoluto (por ejemplo,  $M_w(\text{abs})/M_n(\text{abs})$ ) se obtienen usando una constante de dispersión de luz derivada de uno o más de los estándares 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 la luz deben determinarse a partir de un estándar lineal, con un peso molecular superior a 50,000 Daltons aproximadamente. La calibración del viscosímetro puede la calibración del viscosímetro puede lograrse utilizando los métodos descritos por el fabricante o, alternativamente, utilizando los valores publicados de estándares lineales adecuados, tales como los Materiales de Referencia Estándar (SRM, *Standard Reference Materials*) 1475a, 1482a, 1483 o 1484a. Se supone que las concentraciones cromatográficas son lo suficientemente bajas para eliminar el tratamiento de los efectos del segundo coeficiente virial (efectos de la concentración en el peso molecular).

30

35 La curva MWD (abs) obtenida a partir de TD-GPC se resume con tres parámetros característicos: el peso molecular promedio en peso absoluto  $M_w(\text{abs})$ , el peso molecular promedio en número absoluto  $M_n(\text{abs})$  y  $w$ , donde  $w$  se define como "una fracción de peso de peso molecular mayor que  $5 \times 10^6$  g/mol, sobre la base del peso total del polímero, y según lo determinado por GPC(abs)".

40 En forma de ecuación, los parámetros se determinan de la siguiente manera. La integración numérica de la tabla de "logM" y "dw/dlogM" normalmente se realiza con la regla trapezoidal:

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

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

$$w = \int_{\log(5 \times 10^6)}^{\infty} \frac{dw}{d \log M} d \log M .$$

#### G' reológico

45 La muestra utilizada en la medición del G' se prepara a partir de una placa de moldeo por compresión. Un trozo de papel de aluminio se coloca en una placa posterior, y una plantilla o molde se sitúa sobre la placa posterior. Se colocan aproximadamente 12 gramos de resina en el molde, y se ubica un segundo trozo de papel de aluminio sobre la resina y el molde. Luego se sitúa una segunda placa posterior sobre el papel de aluminio. Todo este ensamblaje

se coloca en una prensa de moldeo por compresión, que se pone en funcionamiento en las siguientes condiciones: 3 min a 150 °C, a 1 MPa (10 bar) de presión, seguido por 1 min a 150 °C, a 15 MPa (150 bar), seguido por un enfriamiento rápido de "1,5 min" a temperatura ambiente, a 15 MPa (150 bar). Se estampa un disco de 25 mm de la placa moldeada por compresión. El grosor de este disco es de aproximadamente 2,0 mm.

- 5 La medición de la reología para determinar  $G'$  se realiza en un ambiente de nitrógeno, a 170 °C, y con una tensión del 10 %. El disco estampado se coloca entre las dos placas paralelas de "25 mm", ubicadas en un horno reométrico ARES-1 (Rheometrics SC), que se precalienta, durante al menos 30 minutos, a 170 °C, y la separación de las placas paralelas de "25 mm" se reduce lentamente, a 1,65 mm. Luego se permite que la muestra permanezca por 5 minutos exactamente en estas condiciones. Con posterioridad, el horno se abre, el exceso de muestra se recorta cuidadosamente alrededor del borde de las placas y el horno se cierra. El módulo de almacenamiento y el módulo de pérdida de la muestra se miden a través de un cizallamiento oscilatorio, de pequeña amplitud, de acuerdo con un barrido de frecuencia decreciente de 100 a 0,1 rad/s (cuando se puede obtener un valor  $G''$  inferior a 500 Pa a 0,1 rad/s), o de 100 a 0,01 rad/s. Para cada barrido de frecuencia, se utilizan 10 puntos (espaciados logarítmicamente) por década de frecuencia.
- 10
- 15 Los datos se representan ( $G'$  (eje Y) frente a  $G''$  (eje X)) en una escala log-log. La escala del eje Y cubre el intervalo de 10 a 1000 Pa, mientras que la escala del eje X cubre el intervalo de 100 a 1000 Pa. El *software* Orchestrator se utiliza para seleccionar los datos en la región en donde  $G''$  está entre 200 y 800 Pa (o utilizando al menos 4 puntos de datos). Los datos se ajustan a un modelo de registro polinomial logarítmico utilizando la ecuación de ajuste  $Y = C1 + C2 \ln(x)$ . Mediante el empleo del *software* Orchestrator,  $G'$  en  $G''$  igual a 500 Pa se determina por interpolación.

#### 20 *Método estándar para el material extraíble de hexano*

- Unos gránulos de polímero (de la polimerización, el proceso de granulación sin modificación adicional de aproximadamente 2,2 gramos de gránulos prensados para formar una película) se comprimen en una prensa Carver, con un espesor de 76 a 102  $\mu\text{m}$  (3,0 - 4,0 mils). Los gránulos se prensan a 190 °C, durante tres minutos, a 13345 N (3000 lbf), y luego a 190 °C, durante tres minutos, a 177929 N (40.000 lbf). Se usan guantes sin residuos (PIP \* CleanTeam \* Cotton Lisle Inspection Gloves, número de pieza: 97-501), para no contaminar las películas con aceites residuales de las manos del operador. Las películas se cortan en cuadrados de "2,54 cm x 2,54 cm (1 pulgada x 1 pulgada)" y se pesan. Se utilizan suficientes muestras de película, de modo que se empleen 2,5 g de muestras de película para cada extracción. Luego, las películas se extraen durante dos horas, en un vasija de hexano que contiene aproximadamente 1000 ml de hexano, a "49,5  $\pm$  0,5 °C" en un baño de agua caliente.
- 25
- 30 El hexano utilizado es una mezcla de hexanos isoméricos (por ejemplo, hexanos (Optima), Fisher Chemical, fase móvil de alta pureza para HPLC y/o disolvente de extracción para aplicaciones de GC, 99.9 % min por GC). Después de dos horas, las películas se retiran, se enjuagan en hexano limpio, se secan inicialmente con nitrógeno y luego se secan nuevamente en un horno de vacío (80  $\pm$  5 °C), al vacío total (horno de vacío ISOTEMP, modelo 281A a aproximadamente 76 cm (30 pulgadas) Hg) durante dos horas. Luego, las películas se colocan en un desecador y se dejan enfriar a temperatura ambiente, durante un mínimo de una hora. Las películas se vuelven a pesar y se calcula la cantidad de pérdida de masa debido a la extracción en hexano.
- 35

#### Ejemplos

Ejemplo comparativo (A, B y C)

#### *Esquema de reacción*

- 40 Los ejemplos comparativos A, B, C se fabricaron utilizando el esquema de flujo de una planta de polimerización a alta presión, que se muestra en la figura 1. La corriente (1) es la composición de etileno fresco, que se comprime junto con la salida del compresor de refuerzo (Booster), por los dos compresores primarios (primario A y primario B) en la corriente (2) y la corriente 3, respectivamente. La corriente (2) se combina con la corriente de reciclaje de alta presión (18) y se distribuye en la corriente (4) y la corriente (19). La corriente (4) se introduce en el lado de succión del compresor secundario (Hyper), que introduce etileno comprimido en la corriente de alimentación lateral (8). La corriente 3 se combina con la corriente (19) y se introduce en el lado de succión del compresor secundario (Hyper), que introduce etileno comprimido a través de la corriente 9 (frontal), hacia la parte frontal del reactor. La corriente (8) se distribuye sobre las corrientes de alimentación laterales (20) y (21), que están alineadas respectivamente a la entrada de las zonas de reacción 2 y 3.
- 45
- 50 Las corrientes (6) y (7) representan los materiales de alimentación de compensación del sistema de agentes de transferencia de cadenas (CTA). El compresor secundario (Hyper) presuriza las corrientes de alimentación de etileno, que contienen un sistema de agentes de transferencia de cadenas, a un nivel suficiente como para alimentar el reactor tubular de alta presión (Reactor).

- El reactor tubular (Reactor) está equipado con tres zonas de reacción. La corriente 9 se precalienta a una temperatura de inicio suficientemente alta, antes de que comience la polimerización en la zona de reacción 1. En el reactor, la polimerización comienza con la ayuda de sistemas de inicio de radicales libres inyectados y/o activados en la entrada de cada zona de reacción. La temperatura máxima en cada zona de reacción se controla en un punto
- 55

establecido, regulando la concentración y/o la cantidad de material de alimentación del sistema de inicio, al comienzo de cada zona de reacción. Después de terminar la reacción, y después de haber aplicado varias etapas de enfriamiento, la mezcla de reacción se despresuriza y/o se enfría en (10), y se separó en el separador de alta presión (HPS, *high pressure separator*). El separador de alta presión separa la mezcla de reacción en una corriente rica en etileno (15), que contiene CTA sin convertir y pequeñas cantidades de ceras y/o polímero atrapado, y una corriente rica en polímero (11), que se envía para una posterior separación, al separador de baja presión (LPS, *low pressure separator*). La corriente de etileno (15) se enfría y se limpia en la corriente (17). La corriente (16) es una corriente de purga, para eliminar impurezas y/o materiales inertes.

El polímero separado en el LPS se procesa adicionalmente en (12). El etileno retirado en el LPS se introduce en el compresor de refuerzo (Booster), donde durante la compresión, los elementos condensables, como el disolvente, el aceite lubricante y otros componentes, se recogen y retiran a través de la corriente (14). La salida del compresor de refuerzo se combina con la corriente de etileno compensadora (1) y se comprime aún más por los compresores primarios.

*Protocolo de reacción*

La polimerización se llevó a cabo en el reactor tubular con tres zonas de reacción. En cada zona de reacción, se usó agua presurizada para enfriar y/o calentar el medio de reacción, haciendo circular esta agua a través de la camisa del reactor. La presión de entrada era de 210 MPa (2100 bar) y la caída de presión en todo el sistema del reactor tubular era de aproximadamente 30 MPa (300 bares).

Cada zona de reacción tenía una entrada y una salida. Cada corriente de entrada consistía en la corriente de salida proveniente de la zona de reacción anterior y/o en una corriente de alimentación adicional, rica en etileno. El etileno se suministró de acuerdo con una especificación, lo que permitió la presencia de una cantidad traza (máximo de 5 mol ppm) de acetileno en el etileno. Por lo tanto, la cantidad máxima y potencial de acetileno incorporado en el polímero es inferior o igual a 16 ppm en moles, sobre la base de los moles totales de las unidades monoméricas presentes en el polímero basado en etileno (véase el nivel de conversión en la tabla 3). El etileno no convertido y otros componentes gaseosos en la salida del reactor se reciclaron a través de los reciclados de alta presión y baja presión, y se comprimieron y distribuyeron a través del compresor de refuerzo, los compresores primario e hiper (secundario), de acuerdo con el flujo esquema mostrado en la figura 1 (los números de referencia en los párrafos siguientes aluden a los diversos elementos de la figura 1). Los peróxidos orgánicos (véase la tabla 1) se introdujeron en cada zona de reacción.

Se usó acetona como agente de transferencia de cadenas, y estuvo presente en cada entrada de la zona de reacción originada por los flujos de reciclaje de baja presión y alta presión (n.º 13 y n.º 15), así como de la corriente compensadora de CTA n.º 7 recién inyectada y/o la corriente n.º 6. En este ejemplo comparativo, la relación de peso entre las corrientes "compensadoras de CTA" n.º 7 y n.º 6 fue, respectivamente, de 3,6 (para A), de 3,6 (para B) y de 3,3 (para C).

Después de alcanzar la primera temperatura pico (temperatura máxima) en la zona de reacción 1, el medio de reacción se enfrió con la ayuda de agua presurizada. A la salida de la zona de reacción 1, el medio de reacción se enfrió adicionalmente inyectando una corriente de alimentación fresca, fría y rica en etileno (n.º 20), y la reacción se reinició mediante la introducción de un peróxido orgánico. Este proceso se repitió al final de la segunda zona de reacción, para permitir una mayor polimerización en la tercera zona de reacción. El polímero se extruyó y se granuló (aproximadamente 30 gránulos por gramo), utilizando un diseño de extrusora de un solo tornillo, a una temperatura de fusión de 230-250 °C. La relación en peso de las corrientes de alimentación ricas en etileno a las tres zonas de reacción fue de 1,00:0,75:0,25. Los valores de R2 y R3 fueron, cada uno, de 2,16 en todos los ejemplos. Los valores de R se calculan de acuerdo con la Solicitud Provisional de patente de los EE. UU. No. 61/548996 (Solicitud Internacional No. PCT/US12/059469). La velocidad del proceso interno fue de alrededor de 12,5; 9 y 11 m/s para las zonas de reacción 1, 2 y 3, respectivamente. Se puede encontrar información adicional en las tablas 2 y 3.

Tabla 1. Iniciadores de los ejemplos comparativos

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

Tabla 2. Condiciones de presión y temperatura de los ejemplos comparativos

	Tipo	Presión de entrada/MPa(bar)	Temp. de inicio/°C	Temp. de reinicio 2ª zona/°C	Temp. de reinicio 3ª zona/°C	1ª Temp. pico/°C	2ª Temp. pico/°C	3ª Temp. pico/°C
A	Inv.	210 (2100)	140	155	242	335	331	312
B	Inv.	210 (2100)	140	159	246	330	330	312
C	Inv.	210 (2100)	140	159	241	331	326	311

Tabla 3. Información adicional de los ejemplos comparativos

	Peróxidos	CTA	l2 dg/min	Valor R2 y R3	Conversión %
A	TBPO/DTBP/TETMP	Acetona	6,5	2,16	33,7
B	TBPO/DTBP/TETMP	Acetona	3,3	2,16	33,6
C	TBPO/DTBP/TETMP	Acetona	2,0	2,16	33,4

## 5 Ejemplos de la invención (IE 1,2, 3)

La polimerización se llevó a cabo en un reactor tubular con cuatro zonas de reacción. En cada zona de reacción, se usó agua presurizada para enfriar y/o calentar el medio de reacción, haciendo circular esta agua en contracorriente, a través de la camisa del reactor. La presión de entrada era de 215 MPa (2150 bar). El rendimiento de etileno fue de aproximadamente 45 t/h. Cada zona de reacción tenía una entrada y una salida. Cada corriente de entrada consistía en la corriente de salida de la zona de reacción anterior y/o una corriente de alimentación adicional, rica en etileno. El etileno se suministró de acuerdo con una especificación, lo que permitió la presencia de una cantidad traza (máximo de 5 mol ppm) de acetileno en el etileno. Así, la cantidad máxima, potencial de acetileno incorporado en el polímero es inferior o igual a 16 ppm en moles, sobre la base de los moles totales de unidades monoméricas en el polímero basado en etileno. El etileno no convertido y otros componentes gaseosos en la salida del reactor se reciclaron a través de una alta presión y un reciclado de baja presión, y se comprimieron a través de un compresor de refuerzo (*booster*), un primario y un compresor hiper (secundario). Los peróxidos orgánicos (véase la tabla 4) se introdujeron en cada zona de reacción. Para cada polimerización, se utilizaron tanto propionaldehído (PA) como n-butano como agente de transferencia de cadenas, y estuvieron presentes en cada zona de reacción. Las corrientes de alimentación del reactor ricas en etileno contienen concentraciones uniformes de los agentes de transferencia de cadenas aplicados.

Después de alcanzar la primera temperatura pico (temperatura máxima) en la zona de reacción 1, el medio de reacción se enfrió con la ayuda de agua presurizada. A la salida de la zona de reacción 1, el medio de reacción se enfrió adicionalmente inyectando una corriente de alimentación fresca, fría y rica en etileno, que contenía peróxido orgánico para el reinicio. Al final de la segunda zona de reacción, para permitir una mayor polimerización en la tercera zona de reacción, se introdujeron los peróxidos orgánicos. Este proceso se repitió al final de la tercera zona de reacción, para permitir una mayor polimerización en la cuarta zona de reacción. El polímero se extruyó y se granuló (aproximadamente 30 gránulos por gramo), utilizando un diseño de extrusora de un solo tornillo, a una temperatura de fusión de 230-250 °C. La relación en peso de las corrientes de alimentación ricas en etileno a las cuatro zonas de reacción fue de X:(1,00-X):0,00:0,00, donde X es la fracción en peso del total de la corriente de alimentación rica en etileno. X se especifica en la tabla 6 como "Etileno al frente/% en peso". La velocidad del proceso interno fue de aproximadamente 15, 13, 12 y 12 m/s para las zonas de reacción 1, 2, 3 y 4, respectivamente. Se puede encontrar información adicional en las tablas 5 y 6.

Tabla 4: Iniciadores para los ejemplos de la invención

Iniciador	Abreviatura
Peroxi-2-etil-hexanoato de terc-butilo	TBPO
Peróxido de di-terc-butilo	DTBP

Tabla 5: Condiciones de presión y temperatura para los ejemplos de la invención

	Tipo	Presión de entrada/MPa(bar)	Temp. de inicio/°C	Temp. de reinicio 2ª zona/°C	Temp. de reinicio 3ª zona/°C	Temp. de reinicio 4ª zona/°C	1ª Temp. pico/°C	2ª Temp. pico/°C	3ª Temp. pico/°C	4ª Temp. pico/°C
1	Inv.	215 (2150)	151	180	251	247	319	313	311	301
2	Inv.	215 (2150)	150	184	248	253	319	314	316	301
3	Inv.	215 (2150)	152	183	248	253	319	314	314	301

Tabla 6: Información adicional de los ejemplos de la invención

	Peróxidos	CTA	Relación de flujo de compensación por peso PA/n-butano	I <sub>2</sub> dg/min	Etileno al frente/% en peso
1	TBPO/DTBP	PA /n-butano	2,1	4,2	46
2	TBPO/DTBP	PA/n-butano	1,4	5,9	47
3	TBPO/DTBP	PA/n-butano	1,0	8,3	47

5 Las propiedades del polímero se muestran en las tablas 7 y 8.

Tabla 7. Polímeros de la invención y comparativos

LDPE	Tipo**	I <sub>2</sub> dg/min	Densidad (g/cc)	Mw(abs) (kg/mol)	Mw(abs)/Mn (abs)	G' (Pa) en G" = 500 Pa	Mat. ext. de hexano.(% en peso)	(% en peso)
PG7004* <sup>1</sup>	CE, AC	4,1	0,9215	321	22,6	146	-	0,90
PT7009* <sup>1</sup>	CE, AC	8,7	0,9188	346	23,5	120	1,8	0,98
LDPE 160C***	CE, tub	6,4	0,9175	289	25,9	110	4,8	0,84
SABIC nExCoat 5*	CE, tub X-Link	4,6	0,9170	217	"	149	3,3	0,09
A	CE, tub	6,5	0,9184	162	13,6	125	4,0	0,10
B	CE, tub	3,3	0,9191	188	14,4	142	3,6	0,13
C	CE, tub	2,0	0,9193	196	14,3	153	3,0	0,09
1	IE, tub	3,9	0,9177	260	22,4	140	3,0	0,64
2	IE, tub	5,8	0,9174	245	20,4	133	3,3	0,53
3	IE, tub	8,0	0,9179	221	19,2	126	3,4	0,46

\* Polímeros comerciales

\*\* CE: Ejemplo comparativo; IE: Ejemplo de la invención; AC: basado en autoclave; tub X-Link: reticulado tubular; tub: tubular. [Todas estas referencias por sus siglas en inglés]

10 \*\*\* Ex Dow LDPE 160C

t) Disponible por medio de The Dow Chemical Company.

Tabla 8. Propiedades de los polímeros en las reivindicaciones

LDPE	$I_2$ dg/min	(% en peso)	$G'$ (Pa)	Mat. ext. de hexano. (% en peso)	Mw(abs) (kg/mol)	A-B*( $I_2$ ) <sup>a</sup> (% en peso)	C-B*( $I_2$ ) <sup>b</sup> (% en peso)	D-E*log( $I_2$ ) <sup>c</sup> (Pa)	X+Y*log( $I_2$ ) <sup>d</sup>
PG7004	4,1	0,90	146	-	321	0,32	0,82	130	3,3
PT7009	8,7	0,98	120	1,8	346	0,23	0,73	113	3,9
LDPE 160C	6,4	0,84	110	4,8	289	0,27	0,77	120	3,6
SABIC nExCoat 5	4,6	0,09	149	3,3	217	0,31	0,81	128	3,4
A	6,5	0,10	125	4,0	162	0,27	0,77	120	3,6
B	3,3	0,13	142	3,6	188	0,33	0,83	135	3,2
C	2,0	0,09	153	3,0	196	0,36	0,86	146	2,8
1	3,9	0,64	140	3,0	260	0,32	0,82	131	3,3
2	5,8	0,53	133	3,3	245	0,28	0,78	122	3,6
3	8,0	0,46	126	3,4	221	0,24	0,74	115	3,8

a)  $w > A \cdot B \cdot I_2$ , donde A = 0,4 % en peso y B es 0,02 % en peso/(dg/mm).

b)  $w < C \cdot B \cdot I_2$ , donde A = 0,9 % en peso y B es 0,02 % en peso/(dg/min).

c)  $G' > D \cdot E \cdot \log(I_2)$ , donde D = 162 Pa y E = 52 Pa/log(dg/min).

5 d) un material extraíble de hexano  $\leq X + Y \cdot \log(I_2)$ , donde X = 2,3 % en peso e Y = 1,66 % en peso/log(dg/min).

Los ejemplos de la invención tienen un excelente equilibrio de propiedades del polímero. Nivel medio de la cola de peso molecular ultraalto relacionado con el pre-pico, expresado en w (siendo la fracción en peso de moléculas con una masa molar mayor que  $5 \times 10^6$  g/mol); ventajoso bajo nivel de materiales extraíbles y alta elasticidad  $G'$ .

10 Los ejemplos comparativos, PG7004 y PT7009, son LDPE de autoclave. Estos ejemplos tienen bajo nivel de materiales extraíbles, pero tienen una fracción de peso molecular ultraalto significativamente mayor para el mismo nivel de G, en comparación con las muestras de la invención,

15 El ejemplo comparativo LDPE 160C es una resina tubular, que tiene valores de  $G'$  moderados a altos; está acompañado de un alto nivel de materiales y tiene una fracción de peso molecular ultraalto significativamente mayor, en comparación con las muestras de la invención. Esta muestra es un ejemplo de una clase de polímeros que adquieren su  $G'$  de una ampliación no diseñada específicamente, que puede dar un alto w, pero al mismo tiempo, muchas especies de baja masa molar (Mw(abs)/Mn(abs elevado), lo cual afectan de un modo negativo a los materiales extraíbles (es decir, conducen a una mayor cantidad de ellos)). Por otra parte, su  $G'$  tampoco es tan alto como se logra en los polímeros de la presente invención.

20 El ejemplo comparativo SABIC NEXCOAT5 (modificado con un agente de reticulación) es una resina tubular, que tiene un alto valor de  $G'$ , pero que carece del pre-pico, y por lo tanto tiene un bajo w. Los ejemplos comparativos A a C son resinas tubulares con alto  $G'$ , pero sin el pre-pico, y por lo tanto tienen un bajo w. También tienen un mayor nivel de materiales extraíbles a un  $I_2$  dado, que las muestras de la invención.

La figura 2 muestra la MWD de tres resinas seleccionadas, PT7009, CE B e IE 1. Está claro que la IE 1 tiene una cola de alto peso molecular diferente de estos dos productos comparativos.

25 Todas las propiedades se consideran en relación con el índice en estado fundido, que se muestra en las figuras 2-4. Los polímeros de la invención tienen un compuesto intermedio w (figura 3), un alto  $G'$  (figura 4) y bajo nivel de materiales extraíbles (figura 5) para su MI y Mw y Mw/Mn.

30 El alto  $G'$  de los polímeros de la invención es bueno para el recubrimiento por extrusión y otras aplicaciones de flujo fuerte, como la película y la espuma por soplado y colada. Se requiere una amplia MWD para el recubrimiento por extrusión y aplicaciones relacionadas. Los productos tubulares suelen tener una MWD más estrecha que los productos de autoclave. La MWD del LDPE tubular se puede ampliar, mediante la aplicación de agentes de acoplamiento y/o ramificación, y/o recurriendo a condiciones optimizadas de proceso, tales como temperatura pico, presión (lo que lleva a niveles mejorados de LCB) y la aplicación específica de CTA. Dentro de la opción de condiciones del proceso, los ejemplos de la presente invención constituyen un caso especial en el que la ampliación de la de MWD se mejora aún más mediante la inducción o la presencia de un flujo segmentado, lo que conduce a la introducción de una fracción de peso molecular ultraalto en el polímero. Se espera que este tipo de ampliación sea especialmente bueno para el flujo de extensión de menor índice de deformación, en comparación con las muestras que carecen de esta fracción. El bajo nivel de materiales extraíbles de los polímeros de la invención es bueno para el procesamiento de alta calidad, por ejemplo, porque se reduce la formación de humo en las operaciones de extrusión y por su relevancia para aplicaciones de contacto con alimentos.

40

**REIVINDICACIONES**

1. Un polímero basado en etileno que comprende las siguientes propiedades:
  - a) una fracción en peso, como un porcentaje ( $w$ ) de pesos moleculares superiores a  $5 \cdot 10^6$  g/mol,  $w > A \cdot B \cdot l_2$ , donde  $A = 0,4$  % en peso, y  $B$  es  $0,02$  % en peso/(dg/min), y  $w < C \cdot B \cdot l_2$  %, donde  $C = 0,9$  % en peso;
  - 5 b)  $G'$  (en  $G''$  igual a  $500$  Pa)  $> D - E \cdot \log(l_2)$ , donde  $D = 162$  Pa y  $E = 52$  Pa/log (dg/min),
  - c) un  $M_w(\text{abs})/M_n(\text{abs})$  de  $17,0$  a  $24,0$  y
  - d) materiales extraíbles de n-hexano  $< X$  % en peso +  $Y \cdot \log(l_2)$ , donde  $X = 2,3$  % en peso e  $Y = 1,66$  % en peso/log (dg/min).
- 10 2. El polímero basado en etileno según la reivindicación 1, en el que el polímero tiene un índice en estado fundido ( $l_2$ ) de  $0,3$  a  $16$  dg/min.
3. El polímero según la reivindicación 1 o 2, en el que el polímero tiene un nivel de materiales extraíbles de n-hexano inferior o igual a  $3,5$  % en peso.
4. El polímero según la reivindicación 1 o 2, en el que los materiales extraíbles de n-hexano son los siguientes:
  - 15  $< X$  % en peso -  $Y \cdot \log(l_2)$ , donde  $X = 2,3$  % en peso e  $Y = 1,66$  % en peso/log(dg/min) cuando  $l_2$  es como sigue:  $0,5$  dg/min  $< l_2 < 12$  dg/min.
5. El polímero según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el polímero basado en etileno tiene una fracción en peso, como un porcentaje ( $w$ ) de pesos moleculares superiores a  $5 \cdot 10^6$  g/mol, mayor que  $0,4$  % en peso y menor que  $0,7$  % en peso.
- 20 6. El polímero según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el polímero basado en etileno tiene una densidad de  $0,916$  a  $0,925$  g/cc.
7. El polímero según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el polímero basado en etileno tiene un índice en estado fundido ( $l_2$ ) de  $0,8$  a  $10$  dg/min.
8. El polímero según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el polímero basado en etileno es un homopolímero de polietileno.
- 25 9. El polímero según la reivindicación 8, en el que el polímero basado en etileno es LDPE.
10. El polímero según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el polímero basado en etileno se prepara en una configuración de reactor que comprende al menos un reactor tubular.
11. El polímero según la reivindicación 10, en el que el reactor tubular comprende al menos tres zonas de reacción.
- 30 12. Una composición que comprende el polímero que contiene etileno, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes.
13. Un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de la composición según la reivindicación 12.

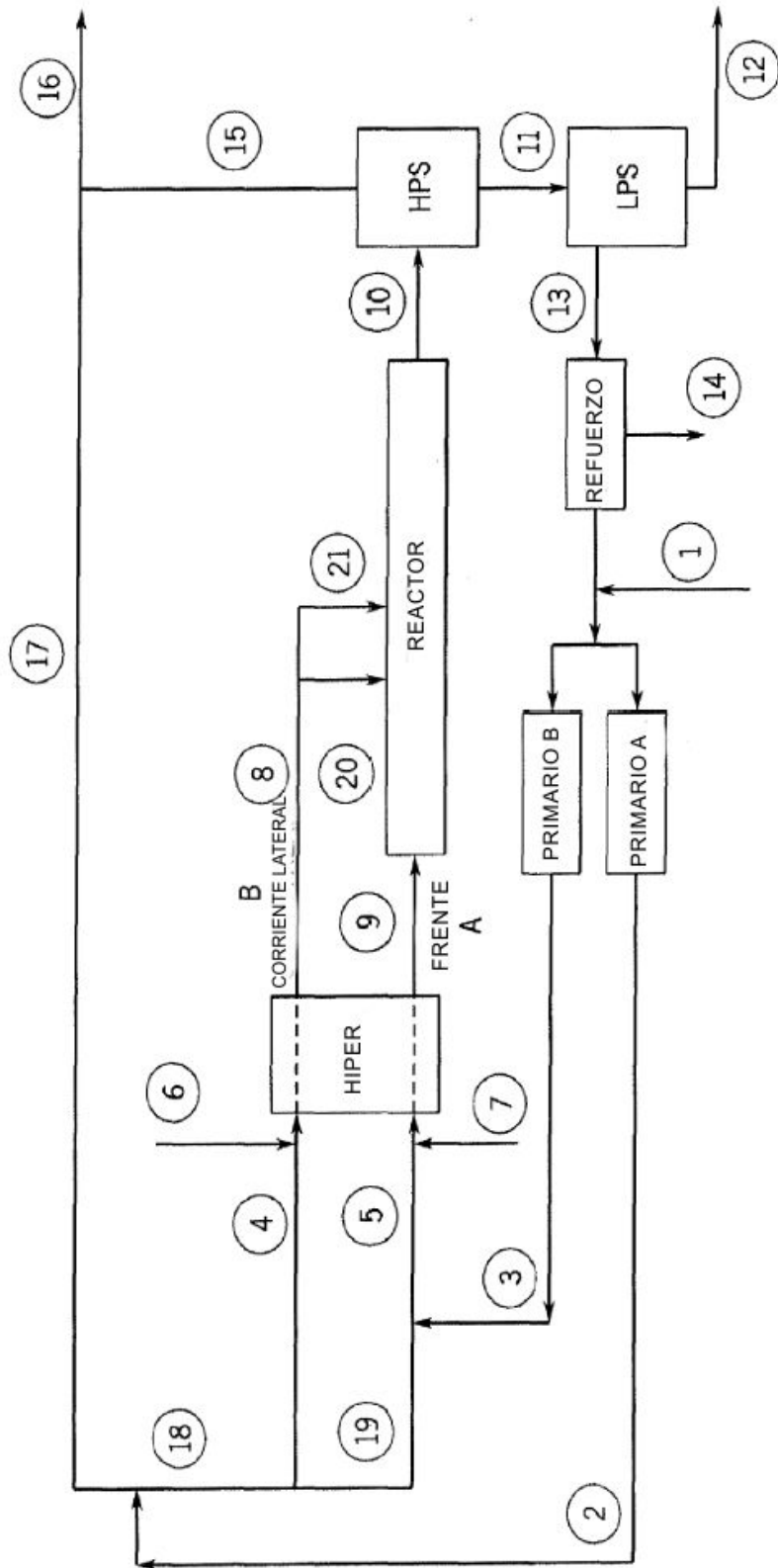


FIGURA 1



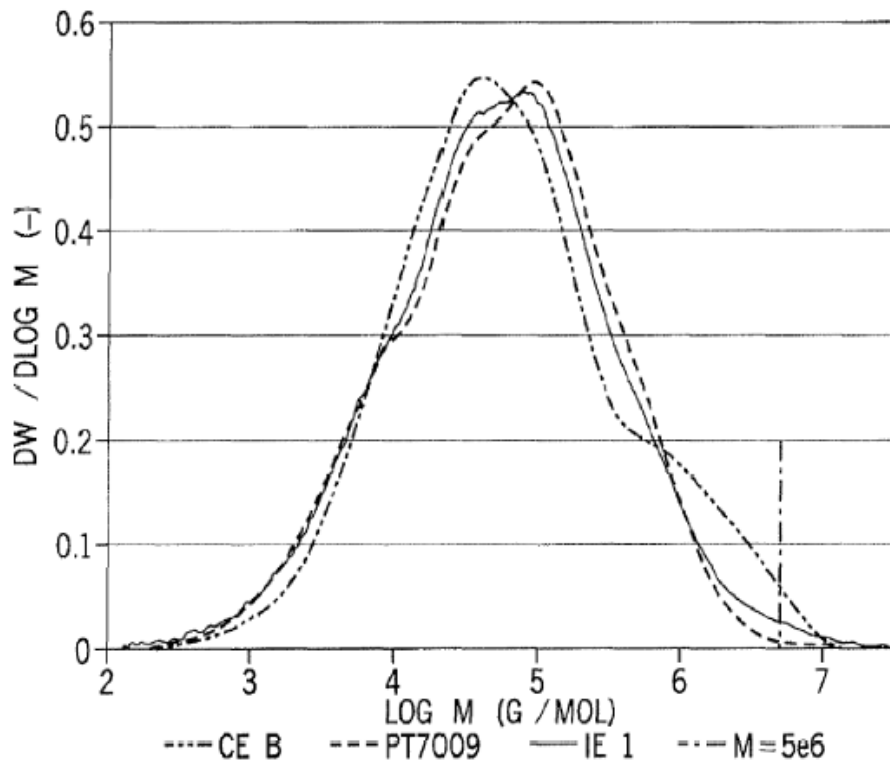


FIGURA 2

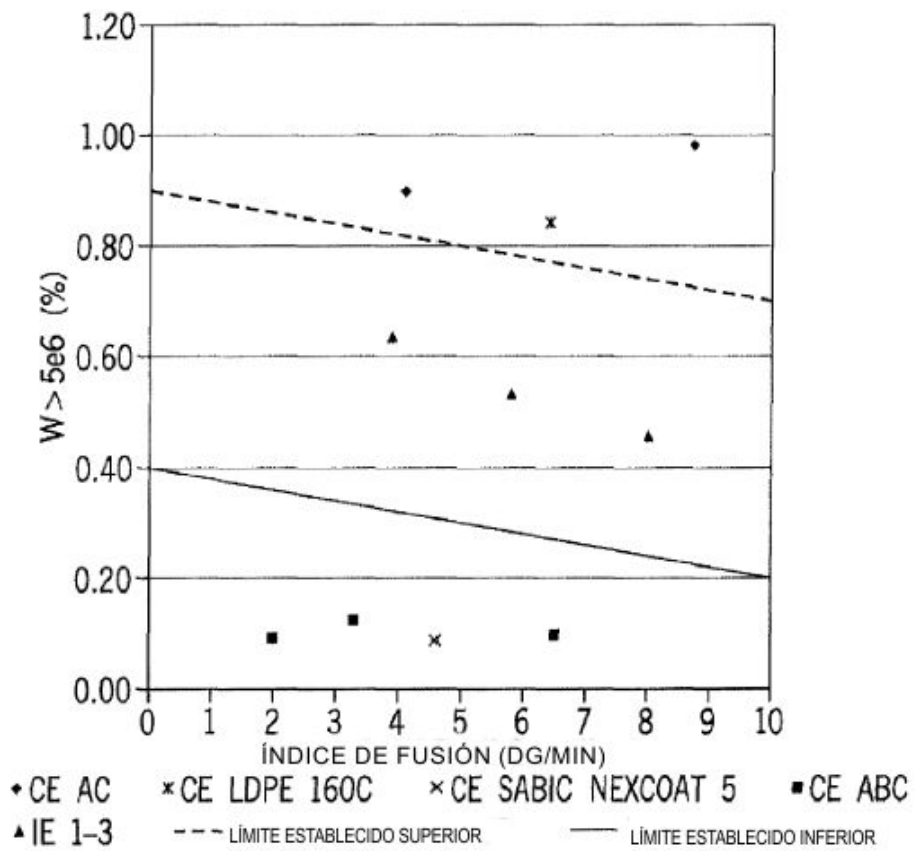


FIGURA 3

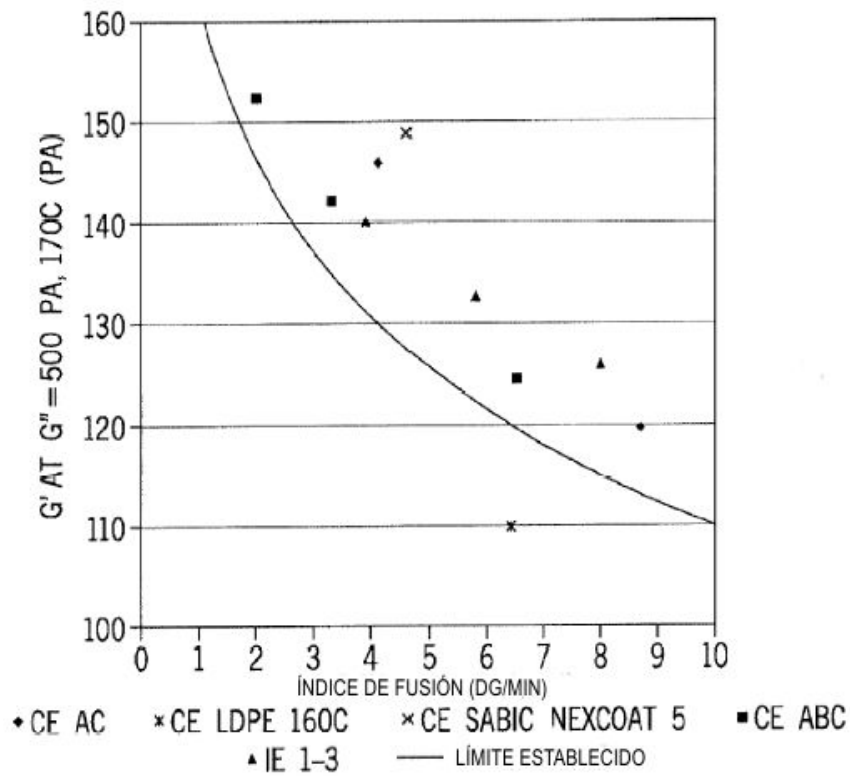


FIGURA 4

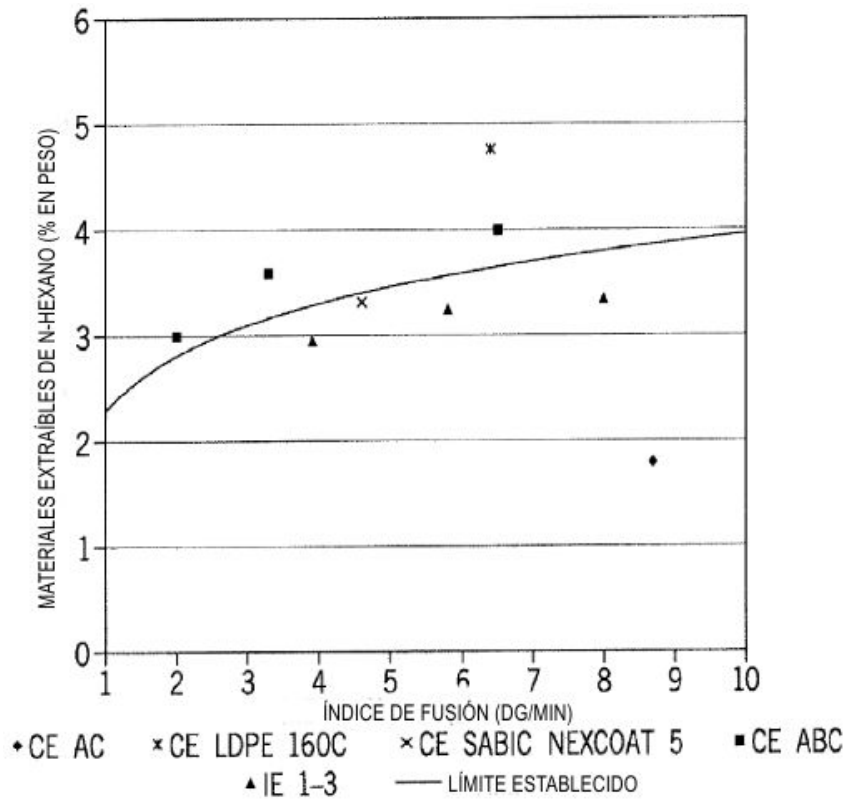


FIGURA 5