

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 739 181**

51 Int. Cl.:

C08F 110/02 (2006.01)

C08F 210/02 (2006.01)

C08F 10/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.05.2015 PCT/US2015/029867**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.11.2015 WO15172009**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.05.2015 E 15723107 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.06.2019 EP 3140327**

54 Título: **Procedimiento para preparar polímeros a base de etileno utilizando iniciadores hidrocarbonados**

30 Prioridad:

09.05.2014 US 201461990847 P
06.08.2014 US 201462033729 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.01.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

EWART, SEAN, W.;
KARJALA, TERESA, P.;
DEMIRORS, MEHMET y
EDDY, CHRISTOPHER, R.

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones:

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

ES 2 739 181 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

Procedimiento para preparar polímeros a base de etileno utilizando iniciadores hidrocarbonados

Campo de la invención

5 Esta invención se refiere a polímeros a base de etileno. En un aspecto, la invención se refiere a un procedimiento para producir polímeros a base de etileno utilizando un iniciador hidrocarbonado, mientras que en otro aspecto, la invención se refiere a polímeros a base de etileno con un factor de disipación muy bajo.

Antecedentes de la invención

10 El polietileno se usa en los negocios eléctricos y de telecomunicaciones como aislante para cables y alambres eléctricos debido a su conductividad eléctrica muy baja. Por ejemplo, el polietileno de baja densidad (LDPE, por sus siglas en inglés) en espuma, solo o mezclado con otro polímero, se usa de forma habitual para aislar cables de comunicación, tal como cable coaxial y/o cable de radiofrecuencia. El polietileno es especialmente adecuado para cables de alto voltaje debido a su bajo factor de disipación a alto voltaje y a sus excelentes propiedades mecánicas.

15 Los rápidos avances en la industria de las telecomunicaciones implican una mayor demanda de una calidad de señal más alta en los cables de comunicación. Una manera de obtener una mayor calidad de señal en los cables de comunicación es disminuir la atenuación de señal. Niveles bajos (por ejemplo, 1-10 partes por millón (ppm) en moles) de impurezas polares en el polietileno aumentan la conductividad eléctrica haciéndolo, de este modo, menos adecuado para aplicaciones eléctricas de alto voltaje, por ejemplo, de aproximadamente 65 kV. Estas impurezas polares se generan típicamente a partir de los agentes de transferencia de cadena polares que se usan para controlar el peso molecular del polímero y/o que son los productos de descomposición de los peróxidos que se usan para iniciar la polimerización.

20 Típicamente, el LDPE se produce polimerizando etileno en un reactor de alta presión utilizando un iniciador de tipo peróxido. Los diferentes iniciadores de tipo peróxido funcionan a diferentes temperaturas del reactor dependiendo de su temperatura de semi-descomposición o de vida media. Los iniciadores que tienen temperaturas de semi-descomposición más bajas se usan para temperaturas de reactor inferiores que pueden ser ventajosas para producir LDPE de densidad más alta. La descomposición de los peróxidos es un hecho altamente exotérmico que hace que el almacenamiento y transporte de estos peróxidos sea muy difícil, en particular en el caso de los iniciadores que tienen temperaturas de semi-descomposición bajas.

25 En consecuencia, la técnica identifica y admite la necesidad de polietileno con bajas cantidades de impurezas, grupos polares e insaturación, con el fin de conseguir atenuación de señal más baja y factores de disipación más bajos en aislamientos para cables. Además, la técnica admite la necesidad de un material LDPE para aislamiento eléctrico con un factor de disipación bajo que no ponga en peligro las propiedades físicas y las propiedades de capacidad de procesamiento del LDPE. Asimismo, la técnica identifica la necesidad de una clase de iniciadores que se descompongan a la misma temperatura que los peróxidos comerciales pero que se descompongan o bien endotérmicamente o bien con una liberación de calor mucho menor que las de los peróxidos estándar. La cantidad de calor más baja desarrollada en tal descomposición hace que el iniciador sea inherentemente mucho más estable y aumenta la temperatura de descomposición auto-acelerada, en comparación con los peróxidos estándar.

30 El documento de la patente WO-A-2012/177299 describe un procedimiento para producir polietileno de baja densidad con un factor de disipación igual o menor de $1,48 \times 10^{-4}$ radián a 2,47 GHz. El procedimiento incluye la polimerización de etileno a alta presión mediante radicales libres y la separación de las especies que no han reaccionado del polietileno resultante para formar una corriente de reciclado. El procedimiento incluye además purgar los componentes disipativos de la corriente de reciclado. La corriente de reciclado purgada se introduce luego en el reactor de polimerización.

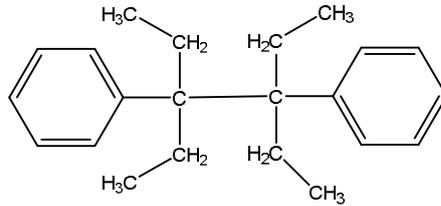
35 El documento de la patente de Estados Unidos US-A-5.268.440 describe un procedimiento de polimerización para la preparación de polietilenos que usa un derivado de difeniletano como iniciador de polimerización lábil C-C, de 1 a 40 moles de 3,4-dimetil-3,4-difenilhexano, por cada millón de moles de etileno, a una temperatura de 260 a 400 °C y a una presión de 60.000 a 350.000 kgfa.

El documento de la patente BR 9904066 describe un procedimiento de preparación de resinas de polipropileno con reología controlada, mezcla granulada, aplicación de la misma y resinas de polipropileno degradadas.

Compendio de la invención

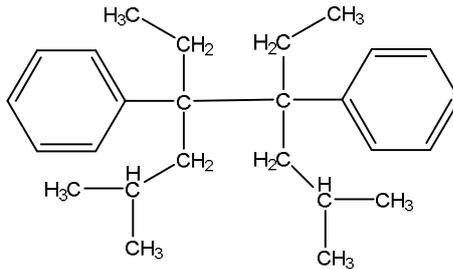
40 En un aspecto, la invención es un procedimiento para producir un polímero a base de etileno, que comprende la etapa de poner en contacto, en condiciones de polimerización, etileno y, opcionalmente, uno o más comonómeros de tipo alfa-olefina, con al menos un iniciador de radicales libres de tipo hidrocarbilo (C-C), escogido en el grupo que consiste en los compuestos de estructuras IV a VIII:

3,4-dietil-3,4-difenil-hexano (estructura IV)



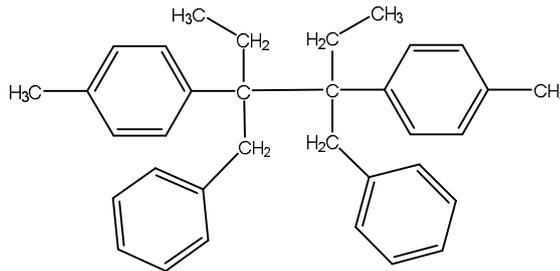
(estructura IV)

2,7-dimetil-4,5-dietil-4,5-difenil-octano (DBuDPH) (estructura V)



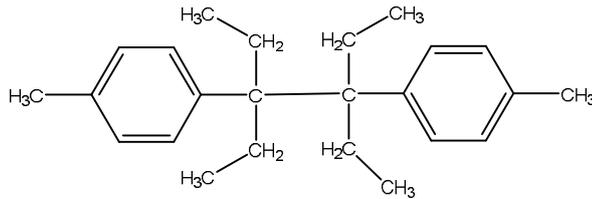
(estructura V)

3,4-dibencil-3,4-ditolilhexano (DBnDTH) (estructura VI)



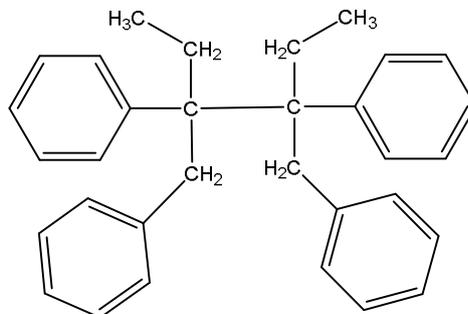
(estructura VI)

3,4-dietil-3,4-di(dimetilfenil)-hexano (estructura VII)



(estructura VII)

y 3,4-dibencil-3,4-difenil-hexano (estructura VIII)



(estructura VIII)

y las condiciones de polimerización incluyen una temperatura de polimerización de 210 °C a 300 °C.

En un aspecto preferido de la invención, el iniciador de radicales libres tiene una temperatura de descomposición DSC igual o menor de 145 °C.

5 En un aspecto, la invención es un polímero a base de etileno producido mediante un procedimiento de esta invención y que tiene: (1) una proporción de grupos carbonilo menor de ($<$) 0,01 tal como se determina mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) como se define en la descripción y (2) un factor de disipación igual o menor (\leq) de $1,55 \times 10^{-4}$ radián tal como se mide sobre placas de 50 milésimas de pulgada (1,27 mm) a una frecuencia de 2,47 GHz utilizando una red parámetro S Agilent 8753- ES con resonador dieléctrico Split-post compatible tal como se define en la descripción.

En un aspecto preferido de la invención, el polímero a base de etileno tiene un factor de disipación no mayor de $1,49 \times 10^{-4}$ radián a 2,47 GHz, o no mayor de 8×10^{-5} radián a 2,0 GHz.

10 En un aspecto preferido de la invención, el polímero a base de etileno tiene al menos una de las siguientes propiedades; (1) una proporción de grupos carbonilo menor de ($<$) 0,01 y (2) un factor de disipación igual o menor (\leq) de $1,50 \times 10^{-4}$ radián a 2,47 GHz o $1,49 \times 10^{-4}$ radián a 2,47 GHz.

15 En un aspecto la invención es un polímero a base de etileno con las dos propiedades siguientes: (1) una proporción de grupos carbonilo menor de ($<$) 0,01 y (2) un factor de disipación igual o menor (\leq) de $1,55 \times 10^{-4}$ radián a 2,47 GHz o $1,50 \times 10^{-4}$ radián a 2,47 GHz o $1,49 \times 10^{-4}$ radián a 2,47 GHz, midiendo el factor de disipación sobre placas de 50 milésimas de pulgada (1,27 mm) a una frecuencia de 2,47 GHz utilizando una red parámetro S Agilent 8753- ES con resonador dieléctrico Split-post compatible tal como se define en la descripción.

Breve descripción de las figuras

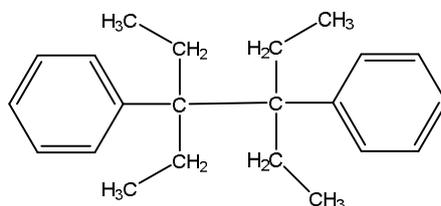
La figura 1 representa el espectro DSC (de calorimetría diferencial de barrido, por sus siglas en inglés) del 3,4-dibencil-3,4-ditolil-hexano.

20 La figura 2 representa el espectro DSC del ter-butil-peroxi-2-etilhexanoato.

Descripción detallada de la realización preferida

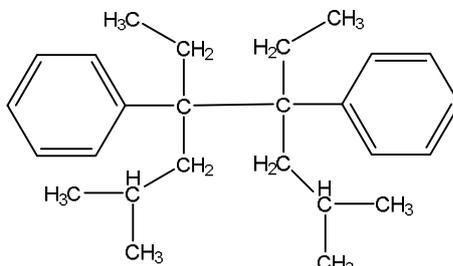
25 En un aspecto, la invención es un procedimiento para producir un polímero a base de etileno que comprende la etapa de poner en contacto, en condiciones de polimerización, etileno y, opcionalmente, uno o más comonómeros de tipo alfa-olefina, con al menos un iniciador de radicales libres de tipo hidrocarbilo carbono-carbono (C-C), escogido en el grupo que consiste en los compuestos de estructuras IV a VIII:

3,4-dietil-3,4-difenil-hexano (estructura IV)



(estructura IV)

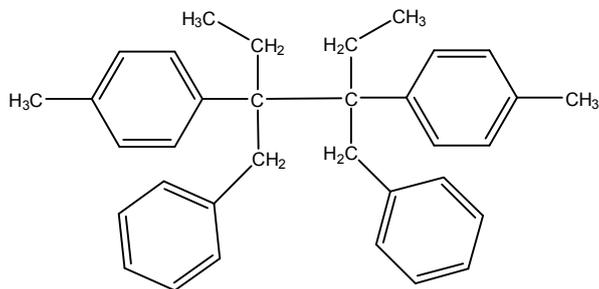
2,7-dimetil-4,5-dietil-4,5-difenil-octano (DBuDPH) (estructura V)



(estructura V)

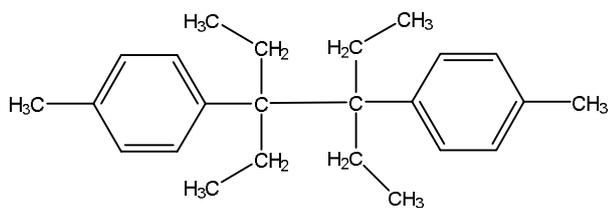
30

3,4-dibencil-3,4-ditolilhexano (DBnDTH) (estructura (VI))



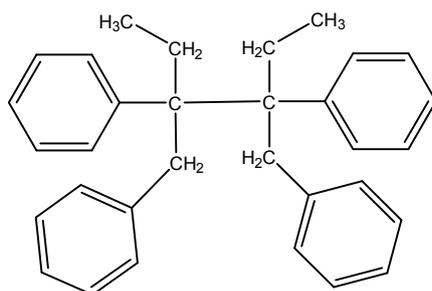
(estructura VI)

3,4-dietil-3,4-di(dimetilfenil)-hexano (estructura VII)



(estructura VII)

y 3,4-dibencil-3,4-difenil-hexano (estructura VIII)



(estructura VIII)

y las condiciones de polimerización incluyen una temperatura de polimerización de 210 °C a 300 °C.

10 En un aspecto preferido de la invención, el iniciador de radicales libres tiene una temperatura de descomposición DSC igual o menor de 145 °C.

En una realización, el proceso de la invención puede comprender una combinación de dos o más aspectos de la invención tal como se describen en este documento.

15 En una realización, el iniciador de radicales libres C-C usado en cualquier aspecto del procedimiento de la invención tal como se describe en este documento está presente en una cantidad igual a o mayor de 0,001 gramos por kilogramo (g/kg), alternativamente mayor de 0,005 gramos por kilogramo, alternativamente mayor de 0,008 gramos por kilogramo, alternativamente mayor de 0,01 gramos por kilogramo, del etileno alimentado a la reacción de polimerización.

20 En una realización, el iniciador de radicales libres C-C usado en cualquier aspecto del procedimiento de la invención tal como se describe en este documento tiene una temperatura de descomposición igual o mayor de (\geq) 125 °C, o \geq 130 °C, o \geq 150 °C, o \geq 180 °C, o \geq 200 °C, o \geq 250 °C, tomando como base las medidas de temperatura por DSC.

En una realización, cualquier aspecto del procedimiento de la invención tal como se describe en este documento comprende poner en contacto etileno y, opcionalmente, uno o más comonómeros de tipo alfa-olefina, con al menos dos iniciadores de radicales libres C-C.

En una realización, el iniciador C-C (al menos uno) es 3,4-dietil-3,4-difenil-hexano.

25 En una realización la invención es un polímero a base de etileno formado mediante el procedimiento de la invención de cualquiera de las realizaciones previas y que tiene (1) una proporción de grupos carbonilo menor de ($<$) 0,01 tal como se determina mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) como se define en la descripción y (2) un factor de disipación igual o menor (\leq) de $1,55 \times 10^{-4}$ radián tal como se mide sobre placas de 50 milésimas de pulgada (1,27 mm) a una frecuencia de 2,47 GHz utilizando una red parámetro S Agilent 8753- ES con

resonador dieléctrico split-post compatible tal como se define en la descripción.

En una realización el polímero a base de etileno de cualquiera de las realizaciones previas es un polietileno de baja densidad (LDPE).

5 En una realización el polímero a base de etileno de cualquiera de las realizaciones previas es un polietileno de baja densidad de alta presión (HP-LDPE, por sus siglas en inglés).

10 En una realización el polímero a base de etileno de cualquiera de las realizaciones previas tiene un factor de disipación no mayor de $1,49 \times 10^{-4}$ radián a 2,47 GHz, preferiblemente no mayor de $1,45 \times 10^{-4}$ radián a 2,47 GHz y más preferiblemente no mayor de $1,43 \times 10^{-4}$ radián a 2,47 GHz, o, alternativamente, no mayor de 8×10^{-5} radián a 2,0 GHz, preferiblemente no mayor de $7,5 \times 10^{-5}$ radián a 2,0 GHz y más preferiblemente no mayor de 7×10^{-5} radián a 2,0 GHz.

En una realización, el índice de fluidez (I_2 , 190°C/2,16 kg) del polímero a base de etileno de cualquiera de las realizaciones previas tiene un valor de 0,1 a 100 g/10 min, o de 0,5 a 50 g/10 min, o de 1 a 20 g/10 min.

En una realización, el polímero a base de etileno de cualquiera de las realizaciones previas tiene una densidad de 0,90 a 0,95 g/cc, preferiblemente de 0,91 a 0,935 g/cc, más preferiblemente de 0,914 a 0,930 g/cc.

15 En una realización, el polímero a base de etileno de cualquiera de las realizaciones previas tiene una distribución de pesos moleculares a partir de la calibración convencional de detector triple GPC (M_w/M_n , convencional) de 3 a 20, o de 4 a 15, o de 5 a 10.

20 En una realización, el polímero a base de etileno de cualquiera de las realizaciones previas comprende igual o más (\geq) de 0,1 ramas de amilo por cada 1000 átomos de carbono, o $\geq 0,5$ ramas de grupos amilo por cada 1000 átomos de carbono, o > 1 ramas de amilo por cada 1000 átomos de carbono, según se determina por RMN de ^{13}C .

En una realización, el polímero a base de etileno de cualquiera de las realizaciones previas comprende menos de ($<$) 100 ppm en peso de oxígeno, preferiblemente < 50 ppm en peso de oxígeno y más preferiblemente < 1 ppm en peso de oxígeno, tal como se determina por el balance de masas de los componentes oxigenados añadidos al procedimiento de polimerización.

25 En una realización, se puede proporcionar una composición que comprende el polímero a base de etileno producido mediante cualquier procedimiento de esta invención.

En una realización, se puede proporcionar una composición que comprende (i) un polímero a base de etileno producido mediante cualquier procedimiento de esta invención y (ii) uno o más aditivos.

30 Una composición puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como las que se describen en este documento.

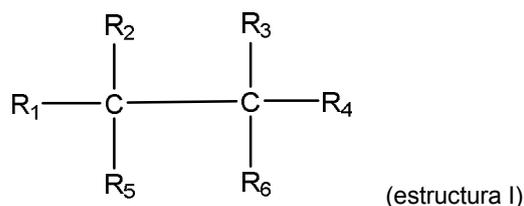
En una realización se puede proporcionar una composición que comprende el polímero a base de etileno de esta invención.

En una realización la composición que comprende el polímero a base de etileno también comprende uno o más polímeros a base de olefinas.

35 Se puede proporcionar un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de una composición de la invención como se describe en este documento. En otra realización, el artículo es una película o un revestimiento.

Un artículo puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describen en este documento.

40 En un aspecto, se puede proporcionar un procedimiento para producir un polímero a base de acetato de vinilo, acrilato o metacrilato, que comprende la etapa de poner en contacto al menos un compuesto entre acetato de vinilo, acrilato o metacrilato y, opcionalmente, uno o más comonómeros, con al menos un iniciador de radicales libres de tipo hidrocarbilo, carbono-carbono (C-C), que tiene la estructura I:



45 donde R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 y R_6 son, cada uno de ellos, de forma independiente, un hidrógeno o un grupo hidrocarbilo y en donde, opcionalmente, dos o más grupos R (R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 y R_6) forman una estructura de tipo anillo, con la condición de que al menos uno entre R_2 y R_5 y al menos uno entre R_3 y R_6 sean un grupo hidrocarbilo de al menos

dos átomos de carbono.

En una realización del procedimiento para producir un polímero a base de acetato de vinilo, acrilato o metacrilato, está presente un comonómero y es una olefina.

5 En una realización del procedimiento para producir un polímero a base de acetato de vinilo, acrilato o metacrilato, el comonómero es etileno.

En una realización del procedimiento para producir un polímero a base de acetato de vinilo, acrilato o metacrilato, el iniciador de radicales libres C-C tiene una temperatura de descomposición de vida media igual o menor de 145 °C, o 140 °C, o 135 °C.

10 En una realización del procedimiento para producir un polímero a base de acetato de vinilo, acrilato o metacrilato, el procedimiento comprende poner en contacto al menos uno de las especies acetato de vinilo, acrilato o metacrilato y, opcionalmente, uno o más comonómeros de tipo alfa-olefina, con al menos dos iniciadores de radicales libres C-C.

En una realización del procedimiento para producir un polímero a base de acetato de vinilo, acrilato o metacrilato, R₁ y R₄ en la estructura I son grupos fenilo.

15 En una realización del procedimiento para producir un polímero a base de acetato de vinilo, acrilato o metacrilato, la estructura I corresponde al 3,4-dibencil-3,4-ditolil-hexano (estructura VI).

En una realización del procedimiento para producir un polímero a base de acetato de vinilo, acrilato o metacrilato, la estructura I corresponde al 3,4-dibencil-3,4-difenil-hexano (estructura VIII).

En una realización el acrilato o acetato de vinilo es acrilato de 2-metilhexilo o dodecanoato de vinilo, respectivamente.

20 En una realización, el polímero a base de acrilato, metacrilato o acetato de vinilo se forma mediante el procedimiento de cualquiera de las realizaciones previas.

En una realización, se puede proporcionar una composición que comprende el polímero a base de acrilato, metacrilato o acetato de vinilo producido mediante el procedimiento de cualquiera de las realizaciones previas.

25 En una realización, se puede proporcionar un homopolímero o copolímero de acrilato de 2-metilhexilo o de dodecanoato de vinilo.

En una realización, se puede proporcionar una composición que comprende (i) un polímero a base de acetato de vinilo, acrilato o metacrilato fabricado mediante el procedimiento de cualquiera de las realizaciones previas y (ii) uno o más aditivos.

30 Una composición puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en este documento.

En una realización se puede proporcionar una composición que comprende un polímero a base de acetato de vinilo, acrilato o metacrilato como se describe en este documento.

En una realización, la composición que comprende el polímero a base de acetato de vinilo, acrilato o metacrilato comprende también uno o más polímeros a base de olefina.

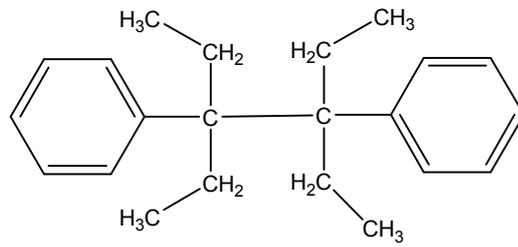
35 Se puede proporcionar un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de una composición como la descrita en este documento. En otra realización, el artículo es una película o un revestimiento.

En un aspecto, la invención es un iniciador de radicales libres, de tipo hidrocarbilo, carbono-carbono (C-C), con una temperatura de descomposición de vida media igual o menor de 145 °C.

Iniciadores C-C

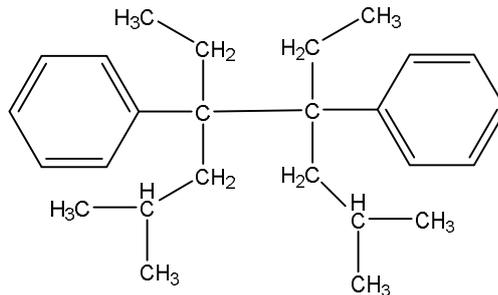
40 Los iniciadores carbono-carbono ("C-C") usados en la práctica de esta invención se escogen en el grupo de compuestos que tienen las estructuras IV a VIII:

3,4-dietil-3,4-difenil-hexano (estructura IV)



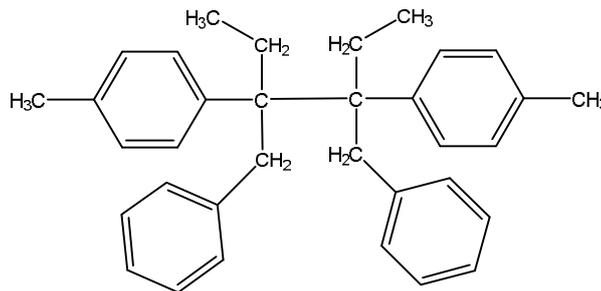
(estructura IV)

2,7-dimetil-4,5-dietil-4,5-difenil-octano (DBuDPH) (estructura V)



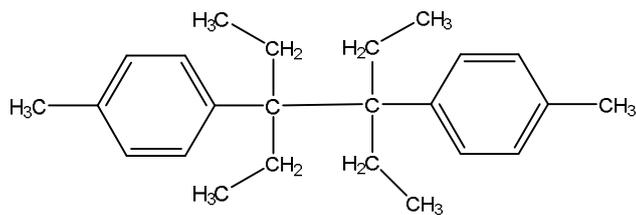
(estructura V)

3,4-dibencil-3,4-ditolilhexano (DBnDTH) (estructura VI)



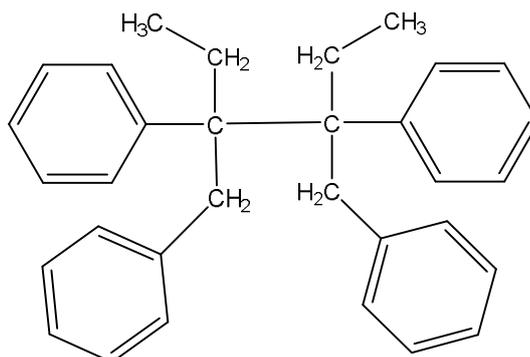
(estructura VI)

3,4-dietil-3,4-di(dimetilfenil)-hexano (estructura VII)



(estructura VII)

y 3,4-dibencil-3,4-difenil-hexano (estructura VIII)



(estructura VIII)

5

10

En una realización, la temperatura de descomposición del iniciador C-C es igual o menor (\leq) de 145 °C, o \leq 140 °C, o \leq 135 °C, de acuerdo con las medidas de DSC.

Los iniciadores C-C se pueden usar solos o combinados entre sí.

5 En una realización, el iniciador de radicales libres C-C está presente en una cantidad igual o mayor de 0,001 gramos por kilogramo (g/kg), alternativamente mayor de 0,005 g/kg, alternativamente mayor de 0,008 g/kg, alternativamente mayor de 0,01 g/kg de etileno alimentado a la reacción de polimerización. Si bien la única limitación para la cantidad máxima de iniciador C-C usada en la práctica de esta invención es función de la economía y de la eficiencia del procedimiento, típicamente, la cantidad máxima de iniciador C-C usada en la práctica de esta invención no supera 1 g/kg, más típicamente no supera 0,1 g/kg e incluso más típicamente no supera 0,05 g/kg de la alimentación de etileno a la reacción de polimerización.

10 El iniciador C-C puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describen en este documento.

15 En tales realizaciones, el iniciador C-C comprende al menos 25 % en peso, preferiblemente al menos 50 % en peso, más preferiblemente más del 50 % en peso e incluso más preferiblemente al menos 75 % en peso de la cantidad total de iniciador C-C usada en el proceso.

20 En una realización, los iniciadores C-C de esta invención se caracterizan no solo por sus bajas temperaturas de descomposición sino también por su baja liberación de calor cuando se descomponen, que en algunos casos se absorbe de hecho haciendo que la descomposición sea endotérmica en lugar de exotérmica. Estas características de bajas temperaturas de descomposición y cantidades liberadas de calor hacen que sea más estable el almacenamiento de las composiciones polimerizables que contienen estos iniciadores, sin necesidad de refrigeración, que el de la mayoría de las que contienen iniciadores de tipo peróxido o iniciadores C-C que tienen temperaturas de descomposición relativamente altas.

25 La figura 1 presenta el diagrama DSC del 3,4-dibencil-3,4-ditolilhexano que es representativo de un iniciador C-C que tiene tanto una temperatura de descomposición baja (129 °C) como también una baja liberación de calor cuando se descompone (3.34 J/g). La temperatura de descomposición es la temperatura del pico de la exoterma (como se muestra en la figura 1) y la misma y el calor producido (en julios por gramo, J/g) están marcados en la curva DSC. En contraste con el anterior, el (2-etil-hexanoil)(ter-butil)peróxido es un iniciador de tipo peróxido comercial típico que tiene también una temperatura de descomposición baja (131 °C) pero un desprendimiento de calor relativamente alto (1193 J/g) (véase la curva DSC de este compuesto en la figura 2).

30 En una realización, la invención son iniciadores de tipo C-C de las estructuras IV a VIII con una temperatura de descomposición de vida media igual o menor de 145 °C, o 140 °C, o 135 °C.

En una realización, la invención es el iniciador de tipo C-C de estructura VI u VIII.

35 La invención proporciona un procedimiento. En una realización, la invención proporciona un procedimiento para producir un polietileno de baja densidad, que incluye poner en contacto, en un reactor de polimerización bajo condiciones de polimerización de alta presión, etileno con un iniciador de radicales libres C-C en presencia de un disolvente para formar un efluente del reactor. El efluente del reactor contiene un polietileno de baja densidad (LDPE) y especies sin reaccionar. El procedimiento incluye separar las especies sin reaccionar del LDPE para formar una corriente de reciclado. El procedimiento incluye producir un LDPE que tiene un factor de disipación igual o menor de $1,49 \times 10^{-4}$ radián a 2,47 GHz.

40 Tal como se usa en este documento, la expresión "condiciones de reacción" para la fabricación de un polímero a base de etileno se refiere a la temperatura, la presión, las concentraciones de reactivos, la selección del disolvente, el agente de transferencia de cadena (CTA por sus siglas en inglés), los parámetros de mezcla/adición de los reactivos, y otras condiciones dentro de un reactor de polimerización que fomentan la reacción entre los reactivos y la formación del producto resultante, a saber LDPE. La expresión "condiciones de polimerización de alta presión",
45 tal como se usa en este documento, se refiere a condiciones de reacción que incluyen una presión de 1021 a 3403 atmósferas (atm) (15.000 a 50.000 libras por pulgada cuadrada manométricas o relativas, psig) y una temperatura de reacción de 150 °C a 350 °C para favorecer la polimerización por radicales libres del etileno.

50 Típicamente, la polimerización a alta presión del etileno se lleva a cabo en un reactor tubular, en un autoclave con agitación, o en una combinación de un reactor tubular y un autoclave con agitación. Ejemplos no limitadores de reactores de polimerización de alta presión adecuados son un autoclave único o autoclaves múltiples, una combinación de uno o más autoclaves y un reactor tubular que funcionan en serie o en orden secuencial, o un reactor tubular individual. El orden de la serie de reactores puede ser un reactor de autoclave seguido de un reactor tubular. Adicionalmente, el reactor de tipo autoclave puede tener una o más zonas de reactor. Cada una de las zonas del reactor puede tener alimentación independiente de etileno, de comonomeros opcionales, de iniciadores de radicales libres, de catalizador y de agentes de transferencia de cadena (CTA). Además, el reactor tubular puede
55 tener uno o más puntos de alimentación a lo largo de la longitud del reactor tubular para facilitar la alimentación independiente de etileno, comonomeros opcionales, iniciadores de radicales libres, catalizadores y CTA.

El presente procedimiento de puede llevar a cabo utilizando un proceso en continuo o un proceso por lotes. El monómero de etileno (y opcionalmente los comonómero(s)) se pueden alimentar al reactor de polimerización totalmente al principio o en la parte delantera o bien se puede analizar y alimentar al reactor en ubicaciones diferentes (en el caso de un proceso de tipo continuo) durante el ciclo de reacción.

- 5 Cuando se emplea un reactor de tipo autoclave con agitación, la presión puede estar en el intervalo de 1000 a 4000 bar absolutos (bar a) (100 a 400 megapascales absolutos (MPa a), o de 2000 a 3000 bar a (200 a 300 MPa a), y la temperatura puede estar en el intervalo de 210 °C a 300 °C, preferiblemente de 210 °C a 290 °C, preferiblemente de 210 °C a 280 °C, preferiblemente de 260 °C a 280 °C.

- 10 Cuando se emplea un reactor tubular la presión puede estar en el intervalo de 1000 a 4000 bar a (100 a 400 MPa a) y la temperatura puede estar en el intervalo de 210 °C a 350 °C o a 320 °C, preferiblemente de 230 °C a 330 °C, preferiblemente de 230 °C a 320 °C. La polimerización en un reactor tubular bajo condiciones de polimerización de alta presión se produce en un flujo de fluidos de proceso turbulento. En ciertos puntos a lo largo del tubo, una parte del calor producido durante la polimerización por radicales libres se puede eliminar a través de la pared del tubo.

- 15 En una realización, la temperatura de reacción para al menos una parte de la polimerización es de 200 °C, o 225 °C, o 250 °C, o de 260 °C a 360 °C, o 340 °C, o 320 °C, o 300 °C, o 280 °C. En otra realización, la temperatura de reacción se mantiene durante al menos el 25 % de la polimerización, o al menos el 50 % de la polimerización, al menos 75 % de la polimerización o durante todo el proceso de polimerización completo.

- 20 En una realización, el presente procedimiento se lleva a cabo en un sistema multi-reactor que incluye un primer reactor que es un reactor de tipo autoclave y un segundo reactor que es un reactor tubular. El primer reactor (autoclave) tiene una, dos o más zonas de reacción. La temperatura en cada zona del reactor es la misma o diferente y es de 180 °C, o 200 °C, o 230 °C, o de 240 °C a 245 °C, o a 250 °C, o 280 °C, o 360 °C. La presión en cada zona del reactor del primer reactor es la misma o diferente y es de 151,7 MPa (22000 psig), o de 165,5 MPa (24000 psig) a 186,2 MPa (27000 psig), o 227,5 MPa (33000 psig).

- 25 El segundo reactor del sistema multi-reactor es un reactor tubular. El segundo reactor (tubular) tiene una, dos o más zonas de reactor. La temperatura en cada zona del reactor tubular es la misma o diferente y es una temperatura de 180 °C, o 200 °C, o 230 °C, o de 240 °C a 245 °C, o a 250 °C, o de 280 °C, o de 360 °C. La presión en cada zona del reactor tubular es la misma o diferente y es de 151,7 MPa (22000 psig), o de 165,5 MPa (24000 psig) a 186,2 MPa (27000 psig), o 227,5 MPa (33000 psig).

- 30 En una realización, la etapa de poner en contacto los compuestos se realiza en presencia de un agente de transferencia de cadena (CTA) que es un hidrocarburo saturado. Tras la cesión de un átomo de hidrógeno, el CTA puede formar un radical que puede reaccionar con un monómero, un oligómero, o un comonómero y empezar una nueva cadena polimérica. El resultado es que el CTA original se incorpora a una cadena polimérica nueva o ya existente, introduciendo de esta forma una nueva funcionalidad en la cadena polimérica asociada con el CTA original. El CTA puede introducir una funcionalidad nueva en la cadena polimérica que normalmente no es el resultado de la polimerización monómero/comonómero.

En una realización, se pueden usar dos o más agentes de transferencia de cadena. Al menos uno de los agentes de transferencia de cadena puede ser una alfa-olefina. Otros componentes opcionales para iniciar y mantener la reacción de radicales libres que se pueden alimentar al reactor de polimerización son iniciadores de reacción y catalizadores.

- 40 En una realización, se usa solamente un CTA. El único CTA que se usa es un hidrocarburo saturado. El CTA es isobutano. El CTA está presente durante la polimerización en una cantidad de 0,05 % en peso o de 0,1 % en peso a 0,2 por ciento en peso, o de 0,5 % en peso, estando basado el % en peso en el peso combinado del CTA, el monómero de etileno y cualquier comonómero opcional (si está presente).

- 45 El disolvente es un líquido (en condiciones ambiente). El disolvente sirve como disolvente iniciador de radicales libres, como producto de complemento o saldo para el flujo de bombeo, o como ambas cosas. En una realización, el disolvente es un disolvente fluido de tipo isoparafina no polar. Un ejemplo no limitador de un disolvente fluido de tipo isoparafina adecuado es ISOPAR™ H. El presente procedimiento usa un disolvente fluido de tipo isoparafina no polar para reemplazar los alcoholes polares de complemento de flujo habituales como isopropanol, butanol, t-butanol y cualquier combinación de los mismos.

- 50 El procedimiento incluye la polimerización por radicales libres a alta presión de etileno que produce un efluente de reactor. El efluente del reactor incluye un polietileno de baja densidad (LDPE) y especies sin reaccionar. Entre las especies sin reaccionar se incluyen una, dos o más de las siguientes: disolvente, monómero sin reaccionar (etileno), comonómero opcional sin reaccionar, iniciador de radicales libres sin reaccionar, CTA sin reaccionar, catalizador (opcional) sin reaccionar, productos de descomposición del iniciador de radicales libres, impurezas procedentes de los sistemas de alimentación, lubricantes usados en las máquinas, y cualquier combinación de todos ellos.
- 55 Típicamente, la mayor parte de las especies sin reaccionar la constituye etileno (más del 95 % en peso, o más del 97 % en peso de las especies sin reaccionar), estando presentes los otros componentes en una cantidad entre todos desde menos de 5 % en peso o menos de 3 % en peso (respecto del peso total de las especies sin reaccionar).

El procedimiento incluye separar las especies sin reaccionar del LDPE para formar una corriente de reciclado. Tal como se usa en este documento, la expresión "corriente de reciclado" se refiere a las especies en exceso sin reaccionar recuperadas durante la fase de separación primaria. Las especies sin reaccionar se recuperan durante una fase de separación primaria que reduce la presión del primer reactor de polimerización (corriente de reciclado de alta presión) hasta aproximadamente 20,7 MPa (3000 psig) y posteriormente reduce la presión hasta aproximadamente la presión ambiente (corriente de reciclado de baja presión) en un separador o depósito posterior. Los gases separados se recogen para formar la corriente de reciclado. Una parte de la corriente de reciclado se introduce en el reactor de polimerización para mejorar la eficiencia del monómero de las unidades de producción.

En una realización, el procedimiento se lleva a cabo en presencia de uno o más peróxidos. En una realización la proporción molar de peróxido(s) al iniciador de radicales libres de tipo hidrocarbilo carbono-carbono es menor de o igual a 1:1, o 2:1, o 3:1, o 4:1, o 5:1. En una realización la proporción molar de peróxido(s) al iniciador de radicales libres de tipo hidrocarbilo carbono-carbono es igual a o mayor de 100:1, o 50:1, o 20:1, o 10:1.

En una realización, el procedimiento se lleva a cabo en ausencia de (o libre de) peróxidos u otras formas de oxígeno. "En ausencia de" o "libre de" significa que se toman medidas de orden práctico para realizar el procedimiento de tal manera que no se introduzcan peróxidos u otras formas de oxígeno en la reacción, a través de cualquiera de los reactivos, del equipo o de las condiciones del proceso, sabiendo que puede estar presente alguna cantidad mínima de oxígeno como contaminante. Ausencia de o libre de peróxidos u otras formas de oxígeno quiere decir que el polímero a base de etileno producido mediante el procedimiento comprende menos de 50 partes por millón (ppm) de oxígeno y tiene un factor de disipación no mayor de $1,49 \times 10^{-4}$ radián a 2,47 GHz.

Polímero a base de etileno y composición

En una realización, se proporciona una composición polimérica e incluye un polímero a base de etileno. En una realización, el polímero a base de etileno es LDPE. El polímero a base de etileno se produce según cualquiera de los procedimientos precedentes. En una realización, el polímero a base de etileno presenta una proporción de grupos carbonilo menor de (<) 0,01 y un factor de disipación menor o igual de $1,55 \times 10^{-4}$ radián a 2,47 GHz.

La presente composición polimérica puede comprender dos o más realizaciones descritas en este documento.

Conductor revestido

En una realización, se proporciona un conductor revestido que incluye un conductor y el revestimiento del conductor. El revestimiento se hace a partir de una mezcla que comprende (A) el polímero a base de etileno de esta invención y (B) polietileno de alta densidad (HDPE) producido mediante un procedimiento distinto del procedimiento de la invención. La mezcla se puede expandir para formar una composición en espuma. El polímero a base de etileno puede ser cualquier polímero a base de etileno producido mediante el procedimiento de esta invención. En una realización, el polímero a base de etileno es LDPE. El polímero a base de etileno tiene un factor de disipación menor o igual de $1,55 \times 10^{-4}$ radián a 2,47 GHz.

Tal como se usa en este documento, el término "conductor" quiere decir al menos un alambre metálico y/o al menos un cable de metal. El conductor puede ser de un único alambre o de múltiples alambres y puede estar en forma de hilo o en forma tubular. Ejemplos no limitadores de materiales conductores adecuados son plata, oro, cobre, carbono y aluminio. El conductor puede ser también una fibra óptica hecha de vidrio o de plástico.

El conductor revestido puede ser flexible, semi-rígido o rígido. El revestimiento (denominado también "camisa" o "vaina" o "aislamiento") se dispone sobre el conductor o sobre otra capa polimérica alrededor del conductor. El revestimiento incluye la presente composición polimérica. La composición polimérica puede ser cualquier composición polimérica tal como se describen en este documento. En una realización, la presente composición polimérica es una capa de aislamiento sobre el conductor.

El revestimiento está sobre el conductor. Tal como se usa en este documento, "sobre" incluye contacto directo o contacto indirecto entre el revestimiento y el conductor metálico. "Contacto directo" es una configuración mediante la cual el revestimiento contacta de manera inmediata el conductor, sin que intervengan capa(s) y/o materiales situados entre el revestimiento y el conductor. "Contacto indirecto" es una configuración en la cual una capa intermedia (o más de una) y/o una estructura intermedia (o más de una) y/o un material intermedio (o más de uno) están situados entre el conductor y el revestimiento. El revestimiento puede cubrir parcial o totalmente el conductor o bien, de otra manera, rodearlo o revestirlo por completo. El revestimiento puede ser el único componente que rodee el conductor. De manera alternativa, el revestimiento puede ser una capa de una camisa o vaina multicapa que encierra al conductor. El objetivo primario de la capa intermedia es mejorar la adherencia entre el revestimiento y el conductor.

El conductor revestido presente tal como se describe en este documento se puede usar para transmitir una señal de radiofrecuencia, ya sea digital o analógica. Ejemplos no limitadores de aplicaciones adecuadas son cables CATV (para televisión por cable) para entrega, distribución y elementos troncales; cables para telefonía; cables de radiofrecuencia para teléfonos móviles y radio de dos bandas; estaciones base de teléfonos celulares; redes de televisión por cable, líneas de abonados para sistemas telefónicos; y diversos otros cables de comunicación.

Definiciones

A menos que se indique lo contrario, que esté implícito en el contexto o que sea habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes se dan en peso y todos los métodos de ensayo son los habituales a la fecha de presentación de esta descripción. Para los fines de la costumbre en el ámbito de las patentes en Estados Unidos de América, el contenido de cualquier patente referenciada, solicitud de patente o publicación se incorpora haciendo referencia a ella por entero (o a su versión equivalente de Estados Unidos si se incorpora como referencia) especialmente en relación con la descripción de las definiciones (en un grado no inconsistente con cualesquiera definiciones proporcionadas específicamente en la descripción) y el conocimiento general de la técnica.

“Que comprende”, “que incluye”, “que tiene” y términos o expresiones similares significan que la composición, procedimiento, etc no están limitados a los componentes, etapas, etc descritos, sino más bien al contrario, que pueden incluir otros componentes o etapas, etc. no descritos. Por el contrario, la expresión “que consiste esencialmente en” excluye del alcance de cualquier composición, procedimiento, etc., cualquier otro componente, etapa, etc., excepto aquellos que no son esenciales para el rendimiento, funcionamiento o similares de la composición, procedimiento, etc. La expresión “que consiste en” excluye de la composición, procedimiento, etc. cualquier componente, etapa, etc. que no se describa específicamente. El término “o”, a menos que se establezca otra cosa, se refiere a los elementos descritos individualmente, así como a cualquier combinación de ellos.

Tal como se usa en este documento, el término “polímero” se refiere a un compuesto polimérico preparado polimerizando monómeros, sean del mismo tipo o de diferentes tipos. De este modo, el término genérico polímero abarca e incluye el término homopolímero (empleado para referirse a los polímeros preparados a partir de un único tipo de monómero, entendiéndose que se pueden incorporar a la estructura del polímero cantidades traza de impurezas) y el término interpolímero tal como se define a más adelante. Se pueden incorporar cantidades traza de impurezas (por ejemplo, restos de catalizador) en y/o dentro del polímero.

El término “interpolímero”, tal como se usa en este documento, se refiere a los polímeros preparados mediante la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. El término genérico interpolímero incluye a los copolímeros (que son los polímeros preparados a partir de dos tipos diferentes de monómeros) y a los polímeros preparados a partir de más de dos tipos diferentes de monómeros.

La expresión “polímeros a base de olefinas”, tal como se usa en este documento, se refiere a un polímero que comprende una cantidad mayoritaria de un monómero de olefina polimerizado, por ejemplo, etileno, o propileno (respecto del peso del polímero) y que, opcionalmente, puede contener al menos un comonómero.

La expresión “polímero a base de etileno”, tal como se usa en este documento, se refiere a un polímero que comprende una cantidad mayoritaria de monómero de etileno polimerizado (respecto del peso del polímero) y que, opcionalmente, puede contener al menos un comonómero.

“Hidrocarbilo” y términos similares se refieren a un radical que consiste en átomos de carbono e hidrógeno. Entre los ejemplos no limitadores de radicales hidrocarbilo se incluyen radicales alquilo (de cadena recta, ramificada o cíclicos), arilo (por ejemplo, fenilo, naftilo, antraceno, bifenilo), arilalquilo (por ejemplo, bencilo) y similares.

Los términos “hidrocarburos alifáticos” y similares se refieren a radicales hidrocarbonados ramificados o no ramificados o cíclicos, saturados o no saturados. Ejemplos no limitadores de radicales alifáticos adecuados son los radicales metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, 2-propenilo (o alilo), vinilo, n-butilo, terbutilo, isobutilo (o 2-metilpropilo), ciclopentilo, ciclohexilo y similares. En una realización, los radicales alifáticos son radicales alquílicos que tienen de 1 a 24 átomos de carbono.

El término “arilo” y similares se refieren a radicales aromáticos que pueden ser un anillo aromático sencillo o múltiples anillos aromáticos fusionados entre sí, unidos covalentemente o unidos a un grupo común tal como un grupo metileno o etileno. Ejemplos no limitadores de anillo(s) aromáticos son, entre otros, los grupos fenilo, naftilo, antraceno, bifenilo. En una realización, los radicales arilo comprenden típicamente de 6 a 20 átomos de carbono.

“Arlalquilo”, “alquilarilo” y términos similares se refieren a un radical que consiste en un grupo alquilo y un grupo arilo. Ejemplos no limitadores de los mismos son los radicales bencilo y tolilo.

Métodos de ensayo

La proporción de grupos carbonilo se determina mediante espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR por sus siglas en inglés). Se presionan películas de 0,254-0,508 mm (10-20 milésimas de pulgada) de espesor entre dos láminas de polímero TEFLON™ calentando a baja presión (de contacto) a 120-130 °C durante 1 minuto y a alta presión (137,9 MPa, 20.000 psi) durante 1 minuto. Las muestras se retiran de la prensa y se enfrían hasta temperatura ambiente (23 °C). La obtención del espectro FTIR se lleva a cabo utilizando los siguientes instrumento y parámetros:

Espectrómetro: Nicolet 6700

Programa: OMNIC 8.1.11

Modo: transmisión

Fuente: IR

5 Detector: DTGS KBr

Número de barridos de la muestra: 64

Resolución: 4 cm

Se encontró el nivel relativo de grupos carbonilo mediante la proporción de absorbancia a 1722 cm^{-1} a absorbancia a 2019 cm^{-1} (espesor de polietileno (PE) interno).

10 La densidad se determina según la norma ASTM D 1928. Las muestras se presionan a 190 °C (374 °F) y $206,8\text{ MPa}$ (30.000 psi) durante 3 minutos y luego a 21 °C (70 °F) y $206,8\text{ MPa}$ (30.000 psi) durante un minuto. Las medidas de densidad se hacen en el plazo máximo de una hora después del prensado, utilizando la norma ASTM D792, método B.

15 El factor de disipación es la energía perdida de un campo eléctrico aplicado debido al movimiento interno de un material colocado en el campo. El factor de disipación se mide sobre placas de $1,27\text{ mm}$ (50 milésimas de pulgada) a una frecuencia de $2,47\text{ GHz}$ utilizando un analizador de redes de parámetros de dispersión o parámetros S Agilent 8753 ES con resonador dieléctrico de split-post compatible. En el moldeo por compresión de las placas se usan los parámetros siguientes:

5 minutos a baja presión ($3,45\text{ MPa}$ (500 psi)) y 120 °C ;

5 minutos a alta presión ($17,2\text{ MPa}$ (2500 psi)) y 120 °C y

20 enfriamiento con agua hasta temperatura ambiente.

El índice de fluidez, I_2 , se mide según la norma ASTM D 1238, condición 190 °C / $2,16\text{ kg}$, método B, y se reporta en gramos eluidos por cada 10 minutos.

25 Para las técnicas de cromatografía por permeación en gel (GPC, por sus siglas en inglés) (GPC convencional, GPC de dispersión de luz y GPC BR) se usa un detector triple de cromatografía de permeación en gel (3D-GPC, o TDGPC). Este sistema consiste en un cromatógrafo Waters (Milford, Massachusetts, Estados Unidos) modelo 150C de alta temperatura equipado con un detector de dispersión de luz láser (LS) a dos ángulos de Precisión Detectors (Amherst, Massachusetts, Estados Unidos), un detector de infrarrojos IR4 o IR5 de Polymer ChAR (Valencia, España) y un viscosímetro en disolución de 4 capilares 150 R de Viscotek (Houston, Texas, Estados Unidos) (otros instrumentos GPC de altas temperaturas adecuadas son los modelos 210 y 220 de Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido) o el GPC-IR de PolymerChAR (Valencia, España).

30 Un GPC con estos últimos dos detectores independientes y al menos uno de los primeros detectores se denomina a veces "3D-GPC" O TDGPC", mientras que el término "GPC" solo se refiere generalmente a la GPC convencional. La recogida de datos se realiza utilizando el programa Viscotek TriSEC, versión 3, y un Viscotek Data Manager DM400 de 4 canales. El sistema está equipado también con un dispositivo desgasificador de disolvente en línea de Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido).

35 El eluyente de la columna GPC fluye a través cada detector dispuesto en serie, en el orden siguiente: detector de dispersión de luz (LS), detector IR4 y luego detector DP. El enfoque sistemático para la determinación de las compensaciones multi-detector se realiza de forma coherente con lo publicado 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 del registro del triple detector (peso molecular y viscosidad intrínseca) utilizando un estándar de polietileno de distribución ancha, como se describe en la sección dedicada a la GPC LS (GPC por dispersión de luz, por sus siglas en inglés) que va más adelante, en el párrafo que sigue a la ecuación (5).

45 Se pueden usar columnas GPC de alta temperatura adecuadas, tales como cuatro columnas Shodex HT803 de 13 micrómetros de 30 cm de longitud, cuatro columnas de Polymer Labs de 30 micrómetros de 30 cm de empaquetamiento de tamaños de poros mezclados (MixA LS, Polymer Labs), o cuatro columnas de 30 cm Olexis-LS de 13 micrómetros de empaquetamiento de tamaños de poros mezclados (Polymer Labs). En este caso concreto, se usan columnas Olexis -LS. El compartimento del carrusel de las muestras se hace funcionar a 140 °C y el de la columna a 150 °C . Las muestras se preparan con una concentración de "0,1 gramos de polímero en 50 mililitros de disolvente". El disolvente cromatográfico y el disolvente de preparación de muestras es 1,2,4-triclorobenceno (TCB) que contiene "200 ppm de 2,6-di-terbutil-4metilfenol (BHT)". El disolvente se burbujea con nitrógeno. Las muestras de polímero se agitan suavemente a 160 °C durante cuatro horas. El volumen de inyección es de 200 microlitros . Se

fija el caudal a través del GPC en 1 ml/minuto.

Para la GPC convencional, se usa el detector IR4 y el conjunto de la columna GPC se calibra pasando 21 patrones estándar de poliestireno de distribución de peso molecular estrecha. El peso molecular (MW) de los estándares o patrones varía de 580 g/mol a 8.400.000 g/mol y los estándares están contenidos en seis mezclas "cóctel". Cada mezcla estándar tiene al menos una potencia de diez de separación entre los pesos moleculares individuales. Las mezclas estándar se compran a la compañía Polymer Laboratories. Los estándares de poliestireno se preparan en concentraciones de 0,025 g en 50 ml de disolvente para pesos moleculares iguales a o mayores de 1.000.000 g/mol y a concentraciones de 0,05 g en 50 ml de disolvente para pesos moleculares menores de 1.000.000 g/mol. Los estándares de poliestireno se disuelven a 80 °C, con agitación suave, durante 30 minutos. Las mezclas estándar de distribución estrecha se pasan en primer lugar y en orden decreciente de componente de peso molecular más alto, para minimizar la degradación. Los pesos moleculares estándar de poliestireno se convierten en pesos moleculares de polietileno utilizando la ecuación (1) (tal como se describe en Williams y Ward, J. Polym. Sci. Polym. Letters, 6, 621 (1968)):

$$M_{\text{polietileno}} = A \times (M_{\text{poliestireno}})^B \quad (\text{ecuación 1})$$

donde M es el peso molecular del polietileno o el poliestireno (según se señale) y B es igual a 1,0. Las personas conocedoras de la técnica saben que A puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,38 a aproximadamente 0,44 y que se determina en el momento de la calibración utilizando un estándar de polietileno de distribución ancha, como se describe en la sección sobre GPC de dispersión de luz (LS) más adelante en el párrafo que sigue a la ecuación (5). En este documento se denomina método modificado de Williams y Ward al uso de este método de calibración de polietileno para obtener los valores de peso molecular tal como la distribución de pesos moleculares (MWD por sus siglas en inglés o Mw/Mn) y estadísticas relacionadas. El peso molecular promedio en número, el peso molecular promedio en peso y el peso molecular promedio z se calculan a partir de las ecuaciones siguientes:

$$M_{w,cc} = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) M_i = \sum_i w_i M_{cc,i} \quad (\text{ecuación 2})$$

$$M_{n,cc} = \sum w_i / \sum (w_i / M_{cc,i}) \quad (\text{ecuación 3})$$

$$M_{z,cc} = \sum (w_i M_{cc,i}^2) / \sum (w_i M_{cc,i}) \quad (\text{ecuación 4})$$

Para la GPC LS se usa el detector modelo 2040 de Precision Detector PDI2040. Dependiendo de la muestra, para los cálculos se usa o bien el ángulo de 15° o el ángulo de 90° del detector de dispersión de luz. En este caso, se usa el ángulo de 15°.

Los datos de peso molecular se obtienen de acuerdo con lo publicado por Zimm (B.H. Zimm, J. Chem. Phys., 16, 1099 (1948)) y Kratochvil (P. Kratochvil, Classical Light Scattering from Polymer Solutions ("Dispersión de luz clásica de disoluciones de polímeros"), Elsevier, Oxford, NY (1987)). La concentración inyectada global, usada en la determinación del peso molecular, se obtiene a partir del área del detector de masas y la constante del detector de masas, derivada de un homopolímero de polietileno lineal adecuado o uno de los estándares de polietileno de peso molecular promedio en peso conocido. Los pesos moleculares calculados se obtienen usando la constante de dispersión de luz, derivada de uno o más de los estándares de polietileno mencionados más adelante y un coeficiente de concentración del índice de refracción, dn/dc, de 0,104. Generalmente, la respuesta del detector de masas y la constante de dispersión de luz se deberían determinar a partir de un estándar lineal con un peso molecular superior a aproximadamente 50.000 g/mol. La calibración del viscosímetro se puede llevar a cabo usando los métodos descritos por el fabricante o, alternativamente, usando los valores publicados para estándares lineales adecuados tales como los Materiales de Referencia Estándar (SRM por sus siglas en inglés) 1475a (que se pueden obtener en el Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST, por sus siglas en inglés). Se supone que las concentraciones cromatográficas son lo suficientemente bajas como para que no sea necesario tener en cuenta los efectos del segundo coeficiente del virial (efectos de la concentración sobre el peso molecular).

Con la GPC 3D se determinan pesos moleculares promedio en peso absolutos (Mw,abs) utilizando la ecuación 5 que va a continuación, utilizando el método del "área del pico" para una mayor precisión. Las áreas "LS" y "Conc" se obtienen mediante la combinación detectores/cromatógrafo. En las áreas LS y Conc están implícitas las constantes de calibración respectivas, con el fin de recuperar la masa molar tal como se describe en los párrafos previos.

$$M_w = \sum_i w_i M_i = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) M_i = \frac{\sum_i C_i M_i}{\sum_i C_i} = \frac{\sum_i LS_i}{\sum_i C_i} = \frac{Area_{LS}}{Area_{Conc.}} \quad (\text{ecuación 5})$$

Para cada perfil LS se determina el eje X (log MW_{cc}-GPC), donde cc se refiere a la curva de calibración convencional, como sigue. En primer lugar, se usan estándares de poliestireno (véase previamente) para calibrar el volumen de retención en "log MW_{PS}". A continuación, se usa la ecuación 1 (Mpolietileno = A x (Mpoliestireno)^B) para convertir log MW_{PS} en log MW_{PE}, con B = 1,0. La escala de log MW_{PE} sirve como eje X de los perfiles LS de la sección experimental (log MW_{PE} se equipara a log MW(cc-GPC)). El eje Y para cada perfil LS es la respuesta del detector LS normalizada con la masa de muestra inyectada. Inicialmente se determinan el peso molecular y la viscosidad intrínseca para una muestra estándar de polietileno lineal, tal como la SRM 1475a o una equivalente, utilizando las calibraciones convencionales ("cc") para tanto el peso molecular como la viscosidad intrínseca como una función del volumen de elución utilizando un valor A arbitrario (típicamente alrededor de 0,4). El valor "A" de calibración se itera cuando el valor de Mw(cc) de la ecuación 2 coincide con el valor de Mw(LS) de la ecuación 5. Las compensaciones de volumen LS y del detector del viscosímetro (respecto del IR) se iteran hasta que la pendiente de LogM(PE-LS) y LogIV(PE-Visc) son congruentes con las predichas por la GPC convencional para LogM (ecuación 1) y LogIV (utilizando una pendiente de 0,725 para la transformación de Mark-Houwink de LogM(CC) en Log(IV)) en un estándar de polietileno homopolímero lineal de distribución ancha.

El contenido de oxígeno del polímero a base de etileno se determina mediante el balance de masa de moles de oxígeno alimentados al reactor dividido por los moles de monómero convertidos en el reactor (mol ppm).

La calorimetría diferencial de barrido (DSC por sus siglas en inglés) se realiza con un calorímetro TA Instruments Q200 a una velocidad de rampa de 10 °C de 0 a 400 °C bajo atmósfera de nitrógeno con un tamaño de muestra de 7 a 10 miligramos (mg).

El contenido de grupos amilo del polímero a base de etileno se determina mediante RMN de ¹³C.

Se preparan muestras para el análisis por resonancia magnética nuclear (RMN de ¹³C) añadiendo aproximadamente 3 g de una mezcla 50/50 de tetracloroetano-d₂ / ortodichlorobenceno que contiene 0,025 M Cr(AcAc)₃ a una muestra de polímero de 0,25 a 0,40 g en un tubo RMN de 10 mm. Se elimina el oxígeno de la muestra colocando los tubos abiertos en un medio ambiente de nitrógeno durante al menos 45 minutos. Luego, se disuelven las muestras, y se homogeneizan, calentando el tubo y su contenido hasta 150 °C, utilizando una placa de calentamiento y una pistola de calor. Cada muestra disuelta se inspecciona visualmente, con el fin de asegurar su homogeneidad. Se mezclan las muestras a fondo, minuciosamente, inmediatamente antes del análisis y no se deja que se enfrien antes de su inserción en los soportes calentados de las muestras de RMN.

Todos los datos se recogen utilizando un espectrómetro Bruker de 400 MHz. Los datos se obtienen usando un retardo de repetición de pulso de seis segundos, a ángulos de giro de 90 grados y desacoplamiento cerrado inverso, con una temperatura de la muestra de 120 °C. Todas las medidas se hacen con muestras que no giran y en modo bloqueado. Se deja que las muestras se equilibren térmicamente durante siete minutos, antes de la toma de datos. Los desplazamientos químicos RMN de ¹³C se referencian internamente a la triada EEE a 30,0 ppm. El valor de C6+ es una medida directa de las ramas C6+ en el LPDE, en el que las ramas largas no se distinguen de los "finales de cadena". El pico a 32,2 ppm que representa el tercer carbono desde el extremo de todas las cadenas o ramas de seis o más carbonos se usa para determinar el valor C6+.

La polimerización de acrilatos o vinilacetatos se lleva a cabo utilizando el siguiente procedimiento. La muestra se prepara dentro de una caja de guantes o caja seca. En un vial de 40 ml con una tapa con tabique (septum) se añaden 12 ml de acrilato de 2-etilhexilo (Aldrich, estabilizado con monometiléter de hidroquinona (MEHQ), no se usa ningún método de tratamiento para eliminar el MEHQ). A esta disolución se añaden 50 μmol de iniciador C-C. Toda la disolución de iniciador y acrilato se retira de la caja seca y se coloca en un bloque calefactor y agitador a 40 °C. Se coloca un termopar a través del tabique para registrar la temperatura de la disolución. A continuación, se calienta la placa lentamente hasta 150 °C/min a 1 °C/min y se registra la temperatura de reacción. Se registra entonces la temperatura a la cual se produce una reacción exotérmica asociada con la polimerización del acrilato como temperatura de formación del poliácrlato.

Resonancia magnética nuclear (RMN ¹H)

Preparación de la muestra

Las muestras se preparan añadiendo aproximadamente 130 mg de muestra a 3,25 g de una mezcla 50/50, en peso, de tetracloroetano-d₂/percloroetileno con una concentración 0,001 molar de Cr(AcAc)₃ en un tubo de RMN de 10 mm NORELL 1001-7. Las muestras se purgan haciendo burbujear N₂ a través del disolvente, a través de una pipeta insertada en el tubo, durante aproximadamente 5 minutos, para evitar la oxidación. Cada tubo se tapa, se sella con cinta de TEFLON y luego se sumerge, a temperatura ambiente, durante toda la noche, para facilitar la disolución de la muestra. Las muestras se mantienen en una caja con purga de N₂, durante el almacenamiento, antes y después de la preparación, para minimizar la exposición al O₂. Las muestras se calientan y se agitan hasta generar vórtices a 115 °C para asegurar su homogeneidad.

Parámetros de adquisición de datos

La RMN 1H se realiza con un espectrómetro Bruker AVANCE de 400 MHz equipado con una sonda CryoProbe de

5 alta temperatura Bruker Dual DUL y a una temperatura de muestra de 120°C. Para obtener los espectros, se realizan dos experimentos, un espectro de control para cuantificar el total de protones del polímero y un experimento de presaturación doble con los intensos picos de la columna vertebral del polímero suprimidos y que permite un espectro de alta sensibilidad para la cuantificación de los grupos de los extremos. El control se registra con pulso ZG, 4 barridos, SWH 10.000 Hz, AQ 1,64 s, D1 14 s. El experimento de doble presaturación se realiza con una secuencia de pulsos modificada, TD 32768, 100 barridos, DS 4, SWH 10.000 Hz, AQ 1,64 s, D1 1 s, D13 13 s.

Análisis de datos – Cálculos RMN ¹H

10 Se integra la señal procedente del ¹H residual en TCE (tetracloroetano)-d2 (a 6,0 ppm) y se fija a un valor de 100, y la integral de 3 a -0,5 ppm se usa como señal del polímero completo en el experimento de control. Para el experimento de presaturación, se fija la señal TCE también en 100 y se obtienen las correspondientes integrales para la insaturación (vinileno a aproximadamente 5,40 a 5,60 ppm, trisustituida a aproximadamente 5,16 a 5,35 ppm, vinilo a aproximadamente 4,95 a 5,15 ppm y vinilideno a aproximadamente 4,70 a 4,90 ppm).

15 En el espectro del experimento de presaturación, se integran las regiones para los grupos cis y trans-vinileno, trisustituidos, vinilo y vinilideno. La integral del polímero total del experimento de control se divide por dos para obtener un valor que representa X miles de carbonos (por ejemplo, si la integral del polímero es igual a 28.000, esto representa 14.000 carbonos y X = 14).

20 Las integrales de los grupos insaturados, dividida por el correspondiente número de protones que contribuyen a esa integral, representan los moles de cada tipo de insaturación por cada X miles de carbonos. Dividiendo los moles de cada tipo de insaturación por X, se obtienen entonces los moles de grupos insaturados por cada 1000 moles de átomos de carbono.

25 La resistencia en estado fundido se mide a 190 °C usando un equipo Göettfert Rheotens 71.97 (Göettfert Inc.; Rock Hill, SC); el fundido se alimenta con un reómetro capilar Göettfert Rheotester 2000 equipado con un ángulo de entrada plano (180 grados) de longitud 30 mm y diámetro de 2 mm. Los gránulos se alimentan al tambor (longitud de 300 mm, diámetro de 12 m), se comprimen y se deja que se fundan durante 10 minutos antes de extruirlos a una velocidad de pistón constante de 0,265 mm/s, la cual corresponde a una tasa de cizallamiento en la pared de 38,2 s⁻¹ al diámetro del molde dado. El material extruido pasa a través de las ruedas del Rheotens situadas 100 mm por debajo de la salida del molde y es arrastrado por las ruedas hacia abajo con una aceleración de 2,4 mm/s². Se registra la fuerza ejercida sobre las ruedas (en cN) en función de la velocidad de las mismas (en mm/s). La resistencia del fundido se toma como la fuerza estable (cN) antes de que el hilo se rompa y se mide la velocidad correspondiente al valor de la resistencia del fundido.

30 Para la polimerización del decanoato de vinilo, el protocolo es el mismo que el protocolo para la polimerización del acrilato, excepto por el hecho de que en vez de acrilato de 2-etilhexilo se emplea decanoato de vinilo (de TCI, estabilizado con MEHQ, no se usa ningún método de tratamiento para eliminar el MEHQ).

Ejemplos

35 *Producción de polietileno (reactor pequeño)*

Se llena un reactor de alta presión de 100 mililitros (ml) con etileno a una presión de 1500 bar. Se hace fluir etileno de manera continua a través del reactor con un caudal de 69,78 moles por hora (mol/h). Se añade heptano al reactor para controlar el peso molecular. El reactor se calienta con una camisa externa hasta 240 °C y se añade como iniciador 3,4-dietil-3,4-difenil-hexano o peróxido de di-ter-butilo a un caudal de 0,088 milimoles por hora (mmol/h) para iniciar la polimerización. En el caso de los ejemplos de la invención, la concentración de iniciador en este caso es de 0,013 g de iniciador por kg de etileno. Se recoge el polímero en la salida del reactor, para determinar la tasa de conversión. La polimerización se lleva a cabo con:

45 (1) 0,4 moles por ciento (mol %) de t-butanol y acetona añadidos al etileno para simular los productos de descomposición del peróxido en la corriente de reciclado de etileno de un reactor comercial y usando peróxido de di-ter-butilo como iniciador (CE 4).

(2) Una corriente de etileno limpia usando peróxido de di-ter-butilo como iniciador (CE 3).

(3) Una corriente de etileno limpia usando dietil-difenil-hexano como iniciador (IE 1).

Para estos experimentos se mide el factor de disipación a 2,47 GHz.

Producción de polietileno (reactor grande)

50 Se llena un reactor de alta presión de 300 mililitros (ml) con etileno a una presión de 1930,5 bar (28.000 psi). Se hace fluir etileno de manera continua a través del reactor con un caudal de 194 moles por hora (mol/h). Para controlar el peso molecular o el índice de fluidez del polímero final se añade al reactor o propileno o ISOPARTM-E. El reactor se calienta con una camisa externa a 240 °C y se añade el iniciador con un caudal de 0,49 milimoles por hora (mmol/h), para iniciar la polimerización. En el caso de los ejemplos de la invención la concentración de iniciador

es de 0,026 g de iniciador por kg de etileno. Se recoge el polímero en la salida del reactor, para determinar la tasa de conversión. La polimerización se lleva a cabo con:

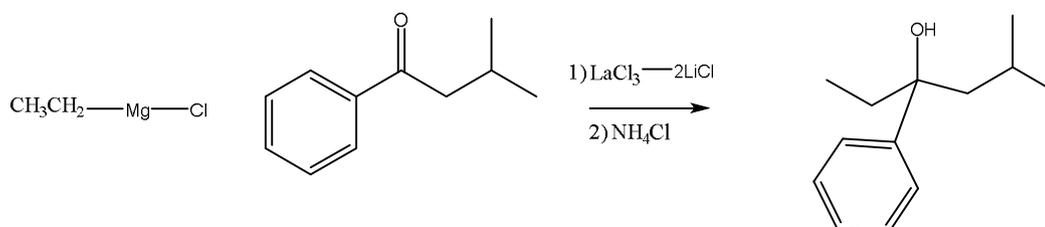
- (1) Una corriente limpia de etileno que usa dietil-difenil-hexano como iniciador e Isopar-E como agente de transferencia de cadena (IE 2).
- 5 (2) Una corriente limpia de etileno que usa dietil-difenil-hexano como iniciador y propileno como agente de transferencia de cadena (IE 3).
- (3) Una corriente de etileno que contiene 2000 ppm en peso de acetona y 2000 ppm en peso de t-butanol para simular una corriente de etileno simulada, usando peróxido de di-ter-butilo como iniciador e Isopar-E como agente de transferencia de cadena (CE 5).
- 10 (4) Una corriente de etileno que contiene 2000 ppm en peso de acetona y 2000 ppm en peso de t-butanol para simular una corriente de etileno simulada, usando peróxido de di-ter-butilo como iniciador y propileno como agente de transferencia de cadena (CE 6).

Para estos experimentos se mide el factor de disipación a 2,0 GHz.

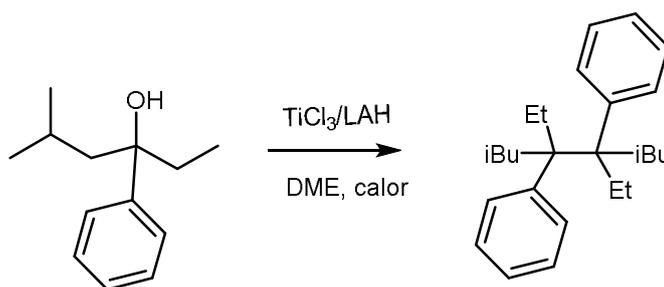
Síntesis de iniciadores de radicales libres C-C

- 15 Se muestra una preparación representativa, para el compuesto 2,7-dimetil-4,5-dietil-4,5-difenil-octano (estructura 5). Se puede usar un procedimiento similar para producir los otros iniciadores C-C sustituyendo el compuesto de fenona usado en la preparación del alcohol. Por ejemplo, se pueden usar acetofenona o propiofenona para producir la estructura III y la estructura IV, respectivamente.

20 Preparación representativa de alcoholes terciarios: dentro de una caja de guantes o caja seca llenada con nitrógeno, se pone en un frasco una disolución de cloruro de etilmagnesio (3,0 M en éter, 32,05 ml, 96,2 mmol). A continuación, se añaden al frasco cien (100) ml de THF burbujeado y seco y después una disolución 0,6 M de $\text{LaCl}_3 \cdot 2(\text{LiCl})$ en THF (12,3 ml, 7,40 mmol) gota a gota a la disolución de magnesio (se puede formar un precipitado, dependiendo de la elección del reactivo de magnesio), Una vez que se ha completado la adición, se agita durante 30 minutos a temperatura ambiente (23 °C). Se añade isovalerofenona (12,0 g, 74,0 mmol) gota a gota con agitación mientras se enfría el recipiente de reacción con un ventilador. Después de 1 hora, se retira la mezcla de la atmósfera de nitrógeno, se enfría en un baño de hielo y se detiene la reacción mediante adición lenta de NH_4Cl acuoso frío. El producto se extrae con éter y las capas orgánicas se lavan con bicarbonato de sodio acuoso, salmuera y se secan con MgSO_4 . Tras eliminación de los volátiles, se registra el RMN en C_6D_6 .



- 30 Preparación representativa de estructuras de difeniletano: Dentro de una caja de guantes llena de nitrógeno, se añade a un frasco TiCl_3 (5,75 g, 37,3 mmol). Al mismo se añaden 70 ml de 1,2-dimetoxietano anhidro. Luego se añade lentamente, durante 20 min, hidruro de litio y aluminio (6,2 ml, 12,4 mmol) en forma de disolución 2,0 molar en THF, mientras se enfría el recipiente de reacción con un ventilador. Se aprecian calor y evolución de gas. Tras agitar durante 20 minutos a temperatura ambiente (aproximadamente 23 °C), se añade gota a gota 2-metil-4-fenil-4-hexanol (2,39 g, 12,4 mmol). Tras la adición, la mezcla se calienta a 65 °C. Después de 3 horas, se retira la mezcla de la atmósfera de nitrógeno, se enfría en un baño de hielo y se para la reacción mediante adición lenta de NH_4Cl acuoso frío. El producto se extrae con éter y las capas orgánicas se lavan con bicarbonato de sodio acuoso, salmuera y se secan con MgSO_4 . Tras eliminación de los volátiles, se registra el RMN en C_6D_6 . El producto tiene una temperatura de descomposición de 139 °C tal como se mide por DSC. Otras temperaturas de descomposición representativas son 129 °C para el 3,4-dibencil-3,4-ditolil-hexano (estructura VI) y 202 °C para el 3,4-dietil-3,4-difenil-hexano (estructura IV).
- 35
- 40



5 La tabla 1 presenta los resultados para LDPE 722 de Dow, una muestra de la patente WO 2012/177299 A1 (DFDB 1258 NT que presenta una proporción de carbonilo reducida y DF reducida) y el ejemplo de la invención (DEDPH, dietil-difenil-hexano) con una proporción de 0 carbonilo e incluso un factor de disipación más bajo. El polímero DTBP (por peróxido de di-ter-butilo por sus siglas en inglés) es una mezcla hecha en el mismo equipo que el DEDPH, pero usando un peróxido habitual, DTBP. La última muestra se prepara con DTBP para simular los niveles de acetona y butanol típicos en una corriente de reciclado de una planta comercial (DTBP e impurezas de reciclado).

10 La tabla 2 presenta resultados similares en un reactor más grande mostrando que el polímero producido con iniciadores C-C da un factor de disipación mucho más bajo que el polímero producido con los peróxidos típicos y los niveles de impureza en el etileno típicos producidos a partir de la descomposición de estos peróxidos.

Tabla 1

Valores de las proporciones de grupos carbonilo y de los factores de disipación (FD) de polímeros a base de etileno escogidos de la invención y de comparación producidos en el reactor pequeño

Nombre	Tipo	Proporción de grupos carbonilo	Factor de disipación (FD) (radián) a 2,47 GHz
LDPE 722 de Dow	CE 1	0,1	$2,14 \times 10^{-4}$
DFDB 1258NT	CE 2	0,04	$1,51 \times 10^{-4}$
DEDPH	IE 1	0	$1,49 \times 10^{-4}$
DTBP	CE 3	0,39	$1,60 \times 10^{-4}$
DTBP e impurezas del reciclado	CE 4	> 0,4	$3,72 \times 10^{-4}$

15

Tabla 2

Valores de los factores de disipación (FD) de polímeros a base de etileno escogidos de la invención y de comparación producidos en el reactor grande

	Iniciador	Agente de transferencia de cadena	Impurezas del etileno	Factor de disipación (FD) (radián) a 2,0 GHz
IE 2	DEDPH	Isopar-E	Ninguna	$5,14 \times 10^{-5}$
IE 3	DEDPH	Propileno	Ninguna	$5,54 \times 10^{-5}$
CE 5	DTBP	Isopar-E	Acetona / butanol	$1,31 \times 10^{-4}$
CE 6	DTBP	Propileno	Acetona / butanol	$1,38 \times 10^{-4}$

20

Tabla 3

Índice de fluidez, densidad y resistencia del fundido de polímeros a base de etileno escogidos de la invención y de comparación producidos en el reactor grande

Muestra	Índice de fluidez, MI (g/10 min)	Densidad (g/cc)	Velocidad de resistencia del fundido (mm/s)	Resistencia del fundido (cN)
IE 2	4,41	0,9212	251	6,0
IE 3	2,60	0,9200	318	7,4
CE 5	4,09	0,9219	276	8,9
CE 6	1,88	0,9214	141	11,9

5

Tabla 4

GPC TD de polímeros a base de etileno escogidos de la invención y de comparación producidos en el reactor grande

Muestra	Mn, conv (g/mol)	Mw, conv (g/mol)	Mz, conv (g/mol)	Mw/Mn conv.	Mw, abs. (g/mol)	Mz, abs (g/mol)	Mz/Mw, abs
IE 2	17.486	114.537	588.803	6,55	373.183	5.802.190	15,55
IE 3	18.323	102.441	551.320	5,59	297.176	5.461.427	18,38
CE 5	16.899	122.687	672.628	7,26	439.100	5.928.991	13,50
CE 6	18.781	139.086	788.085	7,41	550.320	6.633.344	12,05

Tabla 5

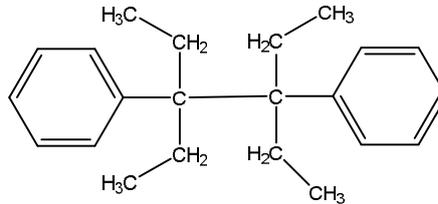
10 RMN de ^1H de polímeros a base de etileno escogidos de la invención y de comparación producidos en el reactor grande

Muestra	Grupos vinilo / 1000 C	Grupos cis y trans / 1000 C	Grupos trisustituídos / 1000 C	Grupos vinilideno / 1000 C	Insaturaciones totales / 1000 C
IE 2	0,031	0,02	0,044	0,13	0,22
IE 3	0,275	0,042	0,049	0,105	0,47
CE 5	0,032	0,02	0,048	0,122	0,22
CE 6	0,118	0,027	0,04	0,105	0,29

REIVINDICACIONES

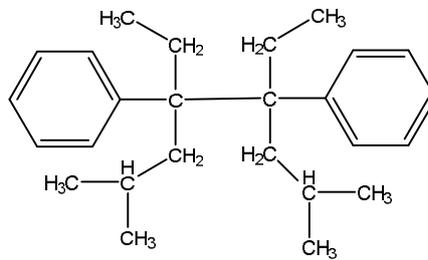
1. Un procedimiento para preparar un polímero a base de etileno, que comprende la etapa de poner en contacto, en condiciones de polimerización, etileno y, opcionalmente, uno o más comonómeros de tipo alfa-olefina, con al menos un iniciador de radicales libres de tipo hidrocarbilo carbono-carbono (C-C), escogido en el grupo que consiste en los compuestos de estructuras IV a VIII:

3,4-dietil-3,4-difenil-hexano (estructura IV)



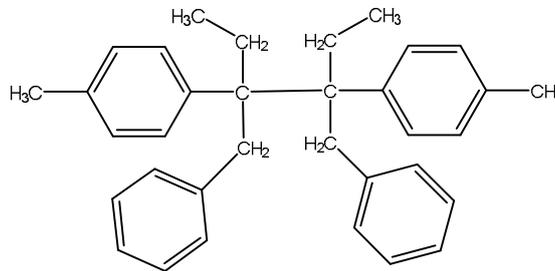
(estructura IV)

2,7-dimetil-4,5-dietil-4,5-difenil-octano (DBuDPH) (estructura V)



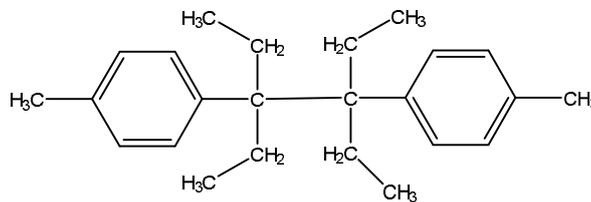
(estructura V)

3,4-dibencil-3,4-ditolilhexano (DBnDTH) (estructura VI)



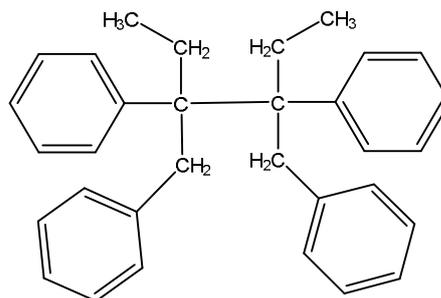
(estructura VI)

3,4-dietil-3,4-di(dimetilfenil)-hexano (estructura VII)



(estructura VII)

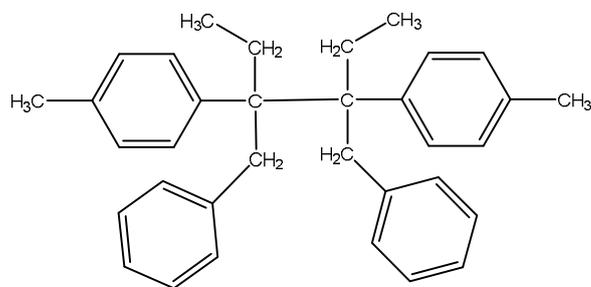
y 3,4-dibencil-3,4-difenil-hexano (estructura VIII)



(estructura VIII)

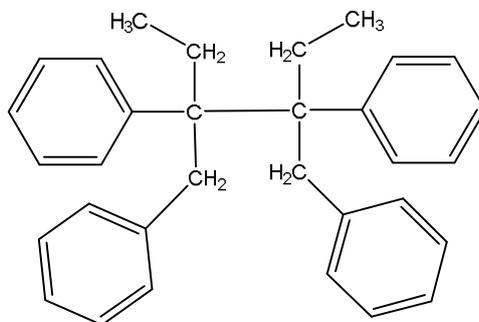
y las condiciones de polimerización incluyen una temperatura de polimerización de 210 °C a 300 °C.

2. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que los iniciadores de radicales libres, hidrocarbilo C-C, escogidos en el grupo que consiste en las estructuras IV a VIII están presentes en una cantidad igual o mayor de 0,001 gramos por kilogramo (g/kg) de etileno alimentado a la reacción de polimerización.
- 5 3. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que el iniciador de radicales libres, hidrocarbilo C-C, tiene una temperatura de descomposición igual o mayor de (\geq) 125 °C, según la medida DSC de la misma.
4. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que dos o más iniciadores de radicales libres, hidrocarbilo C-C, escogidos en el grupo que consiste en las estructuras IV a VIII se ponen en contacto con etileno y, opcionalmente, con uno o más comonómeros de tipo alfa-olefina.
- 10 5. Un polímero a base de etileno producido mediante el procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes y que tiene (1) una proporción de grupos carbonilo menor de ($<$) 0,01 tal como se determina mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) como se define en la descripción y (2) un factor de disipación igual o menor (\leq) de $1,55 \times 10^{-4}$ radián tal como se mide sobre placas de 1,27 mm (50 milésimas de pulgada) a una frecuencia de 2,47 GHz utilizando una red parámetro S Agilent 8753- ES con resonador dieléctrico split-post compatible tal como se define en la descripción.
- 15 6. Un polímero a base de etileno que tiene (1) una proporción de grupos carbonilo menor de ($<$) 0,01 tal como se determina mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) como se define en la descripción y (2) un factor de disipación igual o menor (\leq) de $1,55 \times 10^{-4}$ radián tal como se mide sobre placas de 1,27 mm (50 milésimas de pulgada) a una frecuencia de 2,47 GHz utilizando una red parámetro S Agilent 8753- ES con resonador dieléctrico split-post compatible tal como se define en la descripción.
- 20 7. El polímero a base de etileno de la reivindicación 6 que es un polietileno de baja densidad (LDPE).
8. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que el iniciador de radicales libres tiene una temperatura de descomposición medida por DSC igual o menor de 145 °C.
9. El procedimiento de la reivindicación 8 en el que está presente un comonómero y el comonómero es al menos uno entre una alfa-olefina, un acrilato o un metacrilato.
- 25 10. El procedimiento de la reivindicación 9 en el cual el iniciador se escoge en el grupo que consiste en 3,4-dibencil-3,4-ditolil-hexano (estructura VI)



(estructura VI)

y 3,4-dibencil-3,4-difenil-hexano (estructura VIII)



(estructura VIII).

11. El procedimiento de la reivindicación 9 en el que el etileno y, opcionalmente, uno o más comonómeros, se ponen en contacto con al menos un iniciador de radicales libres, de tipo hidrocarbilo carbono-carbono (C-C), en ausencia de un peróxido u otra forma de oxígeno.
12. El procedimiento de la reivindicación 9 en el que el etileno y, opcionalmente, uno o más comonómeros, se

ponen en contacto con al menos un iniciador de radicales libres, de tipo hidrocarbilo carbono-carbono (C-C), en presencia de un peróxido u otra forma de oxígeno.

13. El procedimiento de la reivindicación 9 en el que el acrilato es acrilato de 2-metilhexilo.

Figura 1

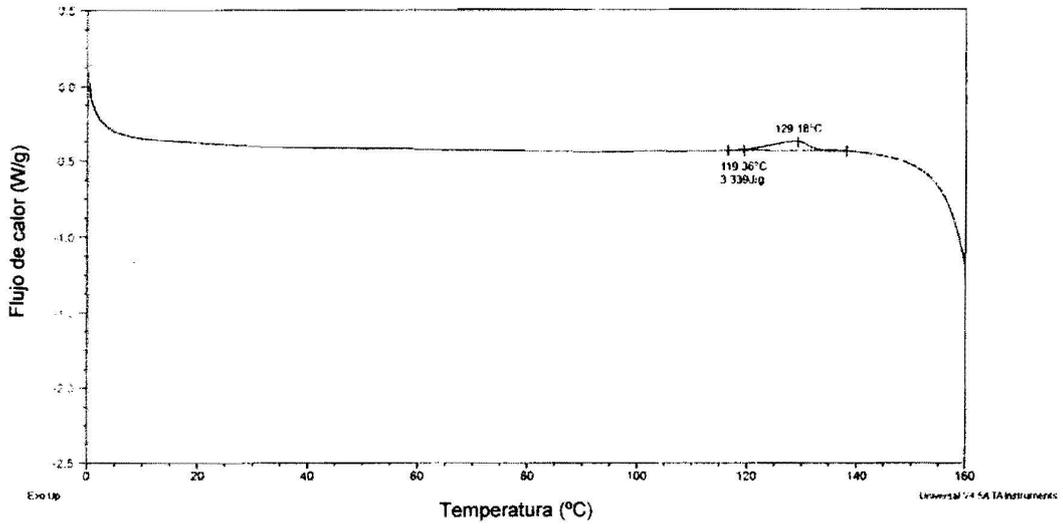


Figura 2

