(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 769 297**

(51) Int. Cl.:
C08F 210/16 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.06.2012** **E 17196928 (0)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.12.2019** **EP 3290450**

(54) Título: **Composición que comprende al menos un polímero a base de etileno, preparado a partir de polimerización por radicales libres**

(30) Prioridad:

05.07.2011 US 201161504379 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.06.2020

(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.;
MUNJAL, SARAT y
DEMIRORS, MEHMET

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 769 297 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

Composición que comprende al menos un polímero a base de etileno, preparado a partir de polimerización por radicales libres

Antecedentes

Los agentes de transferencia de cadena se usan para controlar el peso molecular del polietileno de baja densidad. Los agentes de transferencia de cadena altamente activos (Cs> 1) son deseables en una polimerización por radicales libres, por ejemplo, un proceso tubular de radicales libres, para producir polietileno de baja densidad (LDPE) con una distribución estrecha de peso molecular. El LDPE con una distribución estrecha de peso molecular transmite ópticas mejoradas en películas preparadas a partir de dichos polímeros. Sin embargo, tales agentes de transferencia de cadena convencionales típicamente dan como resultado subproductos indeseables en el producto polimérico final. Por lo tanto, esta es una necesidad de nuevos procesos de polimerización por radicales-libres, usando nuevos agentes de transferencia de cadena, para formar polímeros a base de etileno, tales como LDPE, con distribuciones de peso molecular estrechas. Existe una necesidad adicional para tales procesos, en los que pequeñas cantidades (niveles de ppm) de agentes de transferencia de cadena actúen como agentes de "tipo catalítico" para minimizar los subproductos indeseables en el polímero final.

Huff et al., *Reaction of Polymeric Radicals with Organoaluminum Compounds*, Journal of Polymer Science: Part A, 1963, 1, 1553-1572, describe las reactividades de los radicales poliestiril, polimetilmetacrilo, y poliacrilonitrilo, con trece sustratos organometálicos, elegidos entre los grupos 2b, 3a, 4a y 5a de la Tabla Periódica.

Huff et al., *The Reaction ofStyryl Radicals with Organoaluminum Compounds*, J. Am. Chern. Soc., 1960,82,4277-4281, describe la reacción de radicales estirilo con compuestos de organoaluminio.

Grotewold et al., *Triethylaluminum as a Concentrate-Dependent Coinitiator and Chain-Transfer Agent o fFree-Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in the Presence of Benzoquinone*, Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 1977, 15,393-404, describe la polimerización de metacrilato de metilo (MMA) en presencia de trietilaluminio (TEA) y benzoquinona (BQ).

Milovskaya et al., *Synthesis and Characteristics of Polystyryl Aluminum Derivatives and Their Reaction with Benzoyl Peroxide*, Polymer, 1982,23,891-896, describe la polimerización de estireno en presencia de trietilaluminio como un agente de transferencia de cadena.

Gotz et al., *Influence of Aluminum Alkyl Compounds on the High-Pressure Polymerization ofEthylene with Ternary Metallocene-Based Catalysts. Investigation of Chain Transfer to Aluminum*, Macromol. Mater. Eng., 2002, 287, 16-22, describe la influencia de compuestos de alquilaluminio en la polimerización de etileno a alta presión catalizada por metaloceno.

La patente de EE.UU. 6.521.734 describe una resina de polietileno de baja densidad para laminados. La resina de polietileno de baja densidad se obtiene por polimerización de radicales a alta presión, y tiene una densidad de 0,910 a 0,935 g/cc, una tasa de flujo de fusión de 0,1 a 300 g/10 min, y un número de grupo vinilo terminal de "0,4 o más por 1.000 átomos de carbono". Esta patente también describe que se puede obtener un laminado con una alta resistencia a la adherencia de la capa intermedia mediante moldeo a alta velocidad y baja temperatura, de manera que se pueda evitar la aparición de humo y olor. El laminado es adecuado para materiales y recipientes de envasado de alimentos.

La patente de EE.UU. 5.539.075 describe un copolímero de etileno insaturado, un método para producir este copolímero de etileno, y el uso del copolímero de etileno en composiciones para producir estructuras reticuladas, tales como materiales para cables eléctricos. El etileno y al menos un monómero se polimerizan a una presión de aproximadamente 100-300 MPa, y a una temperatura de aproximadamente 80°C-300°C, bajo la acción de un iniciador de radicales. El al menos un monómero es copolimerizable con etileno, e incluye un comonómero poliinsaturado que tiene una cadena de al menos ocho átomos de carbono y al menos dos dobles enlaces no conjugados, de los cuales al menos uno es terminal. El comonómero poliinsaturado preferiblemente es un α,ω-alcadieno con 8-16 átomos de carbono, el más preferido 1,9-decadieno. La polimerización también puede implicar otro monómero de vinilo insaturado, que contenga preferiblemente al menos un grupo funcional seleccionado de entre los grupos hidroxilo, grupos alcoxi, grupos carbonilo, grupos carboxilo y grupos éster. Los copolímeros de etileno se presentan con un mayor grado de insaturación, lo que se puede usar para reticular el copolímero de etileno o injertar grupos reactivos.

La Publicación de EEUU. 2010/0108357 describe una composición de polímero reticulable que comprende las siguientes propiedades (a) una poliolefina insaturada con una cantidad total de "dobles enlaces carbono-carbono por 1.000 átomos de carbono" de al menos 0,38, y (b) al menos un agente de reticulación. El agente de reticulación es un iniciador de carbono-carbono que está libre de grupos peróxido, y es capaz de descomponerse térmicamente en radicales libres a base de carbono mediante la ruptura de al menos un enlace sencillo carbono-carbono (por ejemplo, 3,4-dimetil-3,4-difenilhexano).

La patente europea EP-A-1.944.326 describe un método para preparar un copolímero de etileno-dieno insaturado mediante polimerización iniciada por radicales a alta presión, proporcionando dicho método una conversión del dieno añadido en grupos vinilo laterales.

El documento WO-A-02/074817 describe un proceso de fabricación de un polímero de olefina, que comprende: poner en contacto uno o más monómeros de olefina en presencia de al menos un catalizador de elevado peso molecular y al menos un catalizador de bajo peso molecular en un reactor único; y efectuar la polimerización de los monómeros de olefina en el reactor para obtener un polímero de olefina, en donde el catalizador de elevado peso molecular y el catalizador de bajo peso molecular tienen la capacidad de incorporar una cantidad sustancialmente similar de comonómeros en el polímero, en donde el catalizador de elevado peso molecular es capaz de producir un polímero con un elevado peso molecular M_{WH} a partir de los monómeros en condiciones de polimerización seleccionadas, y el catalizador de bajo peso molecular es capaz de producir un polímero con un bajo peso molecular M_{WL} a partir de los mismos monómeros en sustancialmente las mismas condiciones de polimerización, donde M_{WH}/M_{WL} es mayor que aproximadamente 1,3.

En las siguientes referencias se describen procesos de polimerización y/o productos poliméricos adicionales: Gridnev et al., *Catalytic Chain Transfer in Free-Radical Polymerizations*, Chern. Rev., 2001,101,3611-3659; Mortimer, *Chain Transfer in Ethylene Polymerization. VII. Very Reactive and Depletable Transfer Agents*, Journal of Polymer Science: Part A-I, 1972, 10, 163-168; Publicación Internacional Nos. WO 2010/042390, 2011/019563,1997/45465; las Solicitudes Europeas Nos. EP 2256158A1, EP2256159A1; las Solicitudes de EE.UU. No.12/701859; y la patente de EE.UU. 7.767.613.

Como se discutió anteriormente, sigue existiendo la necesidad de nuevos procesos de polimerización por radicales libres, usando nuevos agentes de transferencia de cadena, para formar polímeros a base de etileno, tales como LDPE, con distribuciones de peso molecular estrechas. Existe una necesidad adicional de minimizar los subproductos indeseables en el polímero final. También existe la necesidad de tales polímeros a base de etileno, tales como LDPEs, que tengan altos niveles de vinilo y niveles más bajos de agentes de transferencia de cadena α-olefina incorporados, en comparación con, por ejemplo, LDPE convencionales con altos niveles de vinilo. Estas necesidades y otras se han cumplido con la siguiente invención.

Resumen de la invención

La invención proporciona una composición que comprende al menos un polímero a base de etileno, preparado a partir de una polimerización por radicales libres, y en donde el polímero a base de etileno tiene las siguientes propiedades:

A) un contenido de vinilo mayor que, o igual a, 0,3 vinilo por 1.000C (carbonos totales), determinado por 1H RMN según lo establecido en la descripción, y

B) un nivel de alfa-olefina polimerizada inferior, o igual a 1,00 por ciento molar, basado en el total de moles de monómeros polimerizados, y en donde el polímero a base de etileno tiene ≥0,1 ramificaciones de amilo (C5) por 1.000 átomos de carbono, determinado por 13C RMN según lo establecido en la descripción.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 representa el espectro 1H RMN, sin presaturación, de un LDPE inventivo (Ejemplo 5).

La Figura 2 representa el espectro 1H RMN, con presaturación, de un LDPE inventivo (Ejemplo 5).

La Figura 3 representa el espectro 13C RMN de un LDPE inventivo (Ejemplo 5).

La Figura 4 representa los efectos de MMAO-3A (ppm) sobre la distribución del peso molecular (Mw/Mn) del producto polimérico.

La Figura 5 representa los efectos de MMAO-3A (ppm) sobre el contenido de vinilo y la insaturación total en el producto polimérico.

La Figura 6 representa los perfiles de distribución del peso molecular (GPC convencional) para varios polietilenos de baja densidad.

La Figura 7 representa los efectos de MMAO-3A (ppm) sobre el índice de fusión (12) del producto polimérico.

La Figura 8 representa el efecto de la concentración de propileno, en ausencia de MMAO-3A, sobre el contenido del grupo vinilo en el producto polimérico.

La Figura 9 representa los "grupos vinilo por 1000 C producidos por el MMAO-3A añadido" frente a los "ppm en moles de MMAO-3A añadido al reactor ".

La Figura 10 representa los "grupos vinilo por 1000C" frente al "porcentaje molar de propileno polimerizado" para

polímeros a base de etileno polimerizados en presencia y ausencia de MMAO-3A.

Descripción detallada

Se ha descubierto que bajos niveles de un "compuesto que contiene alquilo metálico", como se describe en la presente memoria, sirven como agentes de transferencia de cadena altamente activos en la polimerización por radicales libres de polímeros a base de etileno, tales como polietilenos de baja densidad (LDPEs). Los bajos niveles del "compuesto que contiene alquilo metálico" requerido para disminuir el peso molecular de un polímero a base de etileno, sugieren que, en condiciones típicas de polimerización por radicales libres, estos compuestos actúan como agentes catalíticos de transferencia de cadena.

También se ha descubierto que la adición de un "compuesto que contiene alquilo metálico" a un proceso de polimerización de etileno por radicales libres da como resultado un polímero a base de etileno (por ejemplo, LDPE) con una distribución de peso molecular más estrecha y un mayor contenido del grupo vinílico, en comparación con el polímero a base de etileno formado a partir de procesos de radicales libres que usando agentes de transferencia de cadena convencionales. Los polímeros de la invención también tienen niveles más bajos de agentes de transferencia de cadena de α - olefina incorporados.

Como se discutió anteriormente, se puede proporcionar un proceso para formar un polímero a base de etileno, comprendiendo dicho proceso la polimerización de etileno en presencia de al menos un agente de radicales libres, y en presencia de un "compuesto que contiene alquilo metálico" seleccionado de un grupo que consiste de los siguientes:

i) al menos un “compuesto que contiene un alquilo metálico del Grupo II”,

ii) al menos un “compuesto que contiene un alquilo metálico del Grupo III”, o

iii) una combinación de i) e ii)

Un proceso puede comprender una cualquiera de las realizaciones descritas en la presente memoria.

Un proceso puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

En una realización, el "compuesto que contiene alquilo metálico" es i) al menos un “compuesto que contiene un alquilo metálico del Grupo II”.

En una realización, el “compuesto que contiene alquilo metálico” es ii) al menos un “compuesto que contiene un alquilo metálico del Grupo III”.

En una realización, el “compuesto que contiene alquilo metálico” es una combinación de i) al menos un “compuesto que contiene un alquilo metálico del Grupo II”, y un “compuesto que contiene un alquilo metálico del Grupo III”.

En una realización, el “compuesto que contiene alquilo metálico” está presente en una cantidad efectiva menor que, o igual a 100 ppm molar de metal, basado en los moles totales de etileno añadidos a la polimerización.

En una realización, el “compuesto que contiene alquilo metálico” está presente en una cantidad efectiva mayor que cero y menor que o igual a 100 ppm molar de metal, basado en los moles totales de etileno añadidos a la polimerización.

En una realización, el “compuesto que contiene alquilo metálico” comprende al menos un enlace metal-Al.

En una realización, el “compuesto que contiene alquilo metálico” es un “compuesto que contiene un alquilo metálico del Grupo III”. En una realización adicional, el metal es aluminio.

En una realización, el metal del “compuesto que contiene alquilo metálico” es aluminio.

En una realización, el agente de radicales libres es un peróxido.

En una realización, la polimerización tiene lugar en al menos un reactor. En una realización adicional, el reactor es un reactor tubular. En otra realización, el reactor es un autoclave.

En una realización, la polimerización tiene lugar en una combinación de al menos un reactor tubular y al menos un autoclave.

En una realización, el "compuesto que contiene alquilo metálico" está presente en una cantidad efectiva ≤ 80 ppm molar de metal, o ≤70 ppm molar de metal, o ≤60 ppm molar de metal, basado en los moles totales de etileno añadidos a la polimerización. En una realización adicional, el metal es aluminio.

En una realización, el "compuesto que contiene alquilo metálico" está presente en una cantidad efectiva ≤50 ppm

molar de metal, ≤40 ppm molar de metal, ≤30 ppm molar de metal, basado en los moles totales de etileno añadidos a la polimerización. En una realización adicional, el metal es aluminio.

En una realización, el "compuesto que contiene alquilo metálico" está presente en una cantidad efectiva ≤25 ppm molar de metal, o ≤20 ppm molar de metal, o ≤15 ppm molar de metal, basado en los moles totales de etileno agregados a la polimerización. En un realización adicional, el metal es aluminio.

En una realización, el "compuesto que contiene alquilo metálico" está presente en una cantidad > 0 ppm molar de metal, o ≥1 ppm molar de metal, ≥2 ppm molar de metal, basado en los moles totales de etileno añadidos a la polimerización. En una realización adicional, el metal es aluminio.

En una realización, el "compuesto que contiene alquilo metálico" está presente en una cantidad >1 ppm molar de metal, o ≥3 ppm molar de metal, o ≥5 ppm molar de metal, basado en los moles totales de etileno añadidos a la polimerización. En una realización adicional, el metal es aluminio.

En una realización, el "compuesto que contiene alquilo metálico" está presente en una cantidad efectiva de 1 a 100 ppm molar de metal, basado en los moles totales de etileno añadidos a la polimerización. En una realización adicional, el metal es aluminio.

En una realización, el "compuesto que contiene un alquilo metálico" está presente en una cantidad efectiva de 2 a 50 ppm molar de metal, basado en los moles totales de etileno añadidos a la polimerización. En una realización adicional, el metal es aluminio.

En una realización, el "compuesto que contiene alquilo metálico" está presente en una cantidad efectiva de 5 a 20 ppm molar de metal, basado en los moles totales de etileno añadidos a la polimerización. En un realización adicional, el metal es aluminio.

En una realización, la temperatura de polimerización es de 140ºC a 350ºC.

En una realización, la temperatura de polimerización es de 160ºC a 325ºC.

En una realización, la temperatura de polimerización es de 180°C a 300°C.

En una realización, la temperatura de polimerización es mayor, o igual a, 180°C.

En una realización, la presión de polimerización es de 110 MPa (16.000 psi) a 413 MPa (60.000 psi).

En una realización, la presión de polimerización es de 110 MPa (16.000 psi) a 276 MPa (40.000 psi).

En una realización, la presión de polimerización es de 110 MPa (16.000 psi) a 207 MPa (30.000 psi).

En una realización, la presión de polimerización es mayor que, o igual a, 110 MPa (16.000 psi), o mayor que, o igual a, 138 MPa (20.000 psi).

En una realización, no se agrega agente de transferencia de cadena de olefina (por ejemplo, una α-olefina) a la polimerización. En una realización adicional, no se añade ningún propileno y/o ningún 1-buteno a la polimerización. En una realización adicional, no se añade ningún propileno a la polimerización. En otra realización, no se añade ningún 1-buteno a la polimerización.

Se puede proporcionar un polímero a base de etileno formado mediante el proceso. En una realización adicional, el polímero a base de etileno es un homopolímero LDPE.

También se puede proporcionar una composición que comprende el polímero a base de etileno. En una realización adicional, la composición comprende uno o más aditivos.

En una realización, la composición comprende además un interpolímero de etileno/α-olefina heterogéneamente ramificado, y preferiblemente un copolímero de etileno/α-olefina heterogéneamente ramificado. En una realización, el interpolímero de etileno/α-olefina heterogéneamente ramificado, y preferiblemente un copolímero de etileno/α-olefina heterogéneamente ramificado, tiene una densidad de 0,890 a 0,960 g/cc, o de 0,900 a 0,940 g/cc (1 cc = 1 cm^3). En una realización adicional, la composición comprende de 10 a 50 por ciento en peso, o de 20 a 40 por ciento en peso, del polímero a base de etileno de la invención, basado en el peso de la composición.

En una realización, el polímero a base de etileno está presente en una cantidad mayor que, o igual a, 10 por ciento en peso, basado en el peso de la composición.

En una realización, el polímero a base de etileno está presente en una cantidad de 10 a 50 por ciento en peso, o 15 a 40 por ciento en peso, basado en el peso de la composición.

En una realización, la composición comprende además otro polímero a base de etileno que difiere en una o más propiedades, tales como la densidad, índice de fusión, comonómero, contenido de comonómero, etc., del polímero a

base de etileno. Otros polímeros a base de etileno adecuados incluyen, pero no se limitan a, a los siguientes: Resinas de Polietileno DOWLEX, Resinas de Polietileno Lineal de Baja Densidad TUFLIN, Resinas de Polietileno Mejoradas ELITE (todas disponibles de The Dow Chemical Company); polietilenos de alta densidad (d ≥ 0,96 g / cc); polietilenos de densidad media (densidad de 0,935 a 0,960 g/cc); polímeros EXCEED, polímeros EXACT, y polímeros ENABLE (todos de ExxonMobil); polímeros AFFINITY, polímeros ENGAGE, y polímeros INFUSE (todos de The Dow Chemical Company); LDPE; y etileno acetato de vinilo (EVA).

En una realización, la composición comprende además un polímero a base de propileno. Los polímeros a base de propileno adecuados incluyen homopolímeros de polipropileno, interpolímeros de propileno/α-olefina e interpolímeros de propileno/etileno.

Se puede proporcionar un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de la composición. En una realización adicional, el artículo es una película.

Un artículo puede comprender cualquiera de las realizaciones como se describe en la presente memoria.

Un artículo puede comprender dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

Se puede proporcionar también una composición que comprende al menos un polímero a base de etileno, preparado a partir de una polimerización por radicales libres, y en donde el polímero a base de etileno tiene la siguiente propiedad:

$$y > 0{,}28567x - 0{,}00032,$$

en donde y = vinilo/1.000C, determinado por 1H NMR, y x = % molar de α-olefina polimerizada (por ejemplo, propileno), determinado por 13C RMN.

En una realización, el polímero a base de etileno tiene la siguiente propiedad:

$$y > 0{,}28567x - 0{,}04,$$

en donde y = vinilo/1.000C, determinado por 1H NMR, y x = % molar de olefina polimerizada (por ejemplo, propileno), determinado por 13C RMN.

En una realización, el polímero a base de etileno tiene la siguiente propiedad:

$$y > 0{,}28567x - 0{,}13,$$

en donde y = vinilo/1.000C, determinado por 1H RMN, y x = % molar de α-olefina polimerizado (por ejemplo, propileno), determinado por 13C RMN.

En una realización, el polímero a base de etileno tiene la siguiente propiedad:

$$y > 0{,}28567x - 0{,}27,$$

en donde y = vinilo/1.000C, determinado por 1H RMN, y x = % molar de α-olefina polimerizado (por ejemplo, propileno), determinado por 13C RMN.

La invención proporciona una composición que comprende al menos un polímero a base de etileno, preparado a partir de una polimerización por radicales libres, y en donde el polímero a base de etileno tiene las siguientes propiedades:

A) un contenido de vinilo mayor que, o igual a, 0,3 vinilo por 1.000 C (carbonos totales), determinado por 1H RMN según lo establecido en la descripción, y

B) un nivel de agente de alfa-olefina polimerizado menor que, o igual a 1,00 por ciento molar, o menor que, o igual a, 0,90 por ciento molar, o menor que, o igual a, 0,80 por ciento molar, o menor que, o igual a, 0,70 por ciento molar, o menor que, o igual a, 0,60 por ciento molar, basado en el total de moles de monómeros polimerizados, y en donde el polímero a base de etileno tiene ≥0,1 ramificaciones de amilo (C5) por 1.000 átomos de carbono, determinado por 13C RMN según se establece en la descripción.

Una composición de la invención puede comprender cualquiera de las realizaciones descritas en la presente memoria.

Una composición de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

Un polímero a base de etileno (formado mediante el proceso descrito en la presente memoria, o presente en una composición de la invención descrita en la presente memoria) puede comprender cualquiera de las realizaciones descritas en la presente memoria.

Un polímero a base de etileno (formado mediante el proceso descrito en la presente memoria, o presente en una composición de la invención descrita en la presente memoria) puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

En una realización, el polímero a base de etileno tiene un Mw (conv) / Mn (conv) de 2 a 20.

En una realización, el polímero a base de etileno tiene un Mw (conv) / Mn (conv) de 2 a 12.

En una realización, el polímero a base de etileno tiene un Mw (conv) / Mn (conv) de 2 a 6.

En una realización el polímero a base de etileno tiene una densidad de 0,915 a 0,940 g/cc.

En una realización, el polímero a base de etileno tiene un índice de fusión (12) de 0,05 a 100 g/10 min.

En una realización, el polímero a base de etileno tiene un índice de fusión (12) de 0,2 a 70 g/10 min.

En una realización, el polímero a base de etileno tiene un índice de fusión (12) de 1 a 30 g/10 min.

En una realización, el polímero a base de etileno tiene ≥0,3 ramificaciones de amilo por 1.000 átomos de carbono, determinado por 13C RMN.

En una realización, el polímero a base de etileno tiene ≥0,5 ramificaciones de amilo por 1.000 átomos de carbono, determinado por 13C RMN.

En una realización, el polímero a base de etileno no comprende un dieno polimerizado.

En una realización, el polímero a base de etileno se forma en un proceso de polimerización a alta presión, en donde la presión de polimerización es mayor que 100 MPa.

En una realización, el polímero a base de etileno se forma a una temperatura de polimerización de 140ºC a 350ºC.

En una realización, el polímero a base de etileno es un homopolímero de polietileno de baja densidad (LDPE).

En una realización, el polímero a base de etileno tiene una densidad de 0,915 a 0,940 g/m^3.

En una realización, el polímero a base de etileno tiene la siguiente propiedad:

$$y > -0{,}00899x + 0{,}919,$$

en donde y = densidad en g/cc y x = vinilo/1.000C, determinado mediante 1H RMN.

En una realización, el polímero a base de etileno tiene la siguiente propiedad:

$$y > -0{,}00899x + 0{,}9205,$$

en donde y = densidad en g/cc y x = vinilo/1.000C, determinado mediante 1H RMN.

En una realización, el polímero a base de etileno tiene la siguiente propiedad:

$$y > -0{,}00899x + 0{,}9227,$$

en donde y = densidad en g/cc y x = vinilo/1.000C, determinado mediante 1H RMN.

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

En una realización, la composición comprende además un interpolímero de etileno/α-olefina heterogéneamente ramificado, y preferiblemente un copolímero de etileno/α-olefina heterogéneamente ramificado. En una realización, el interpolímero de etileno/α-olefina heterogéneamente ramificado, y preferiblemente un copolímero de etileno/α-olefina heterogéneamente ramificado, tiene una densidad de 0,890 a 0,960 g/cm^3, o de 0,900 a 0,940 g/cm^3. En una realización adicional, la composición comprende de 10 a 50 por ciento en peso, o 20 a 40 por ciento en peso, del polímero a base de etileno de la invención, basado en el peso de la composición.

En una realización, el polímero a base de etileno de la invención está presente en más de, o igual a, un 10 por ciento en peso, basado en el peso de la composición.

En una realización, el polímero a base de etileno de la invención está presente en una cantidad de 10 a 50 por ciento en peso, o de 20 a 40 por ciento en peso, basado en el peso de la composición.

En una realización, la composición comprende además otro polímero a base de etileno que difiere en una o más propiedades, tales como la densidad, índice de fusión, comonómero, contenido de comonómero, etc., del polímero a base de etileno de la invención. Otros polímeros a base de etileno adecuados incluyen, pero no se limitan, a los

siguientes: Resinas de Polietileno DOWLEX, Resinas de Polietileno Lineal de Baja Densidad TUFLIN, Resinas de Polietileno Mejoradas ELITE (todas disponibles de The Dow Chemical Company); polietilenos de alta densidad (d ≥ 0,96 g/cc); polietilenos de densidad media (densidad de 0,935 a 0,960 g/cc); polímeros EXCEED, polímeros EXACT, y polímeros ENABLE (todos de ExxonMobil); Polímeros AFFINITY, polímeros ENGAGE, y polímeros INFUSE (todos de The Dow Chemical Company); LDPE; y etileno acetato de vinilo (EVA).

En una realización, la composición comprende además un polímero a base de propileno. Los polímeros a base de propileno adecuados incluyen homopolímeros de polipropileno, interpolímeros de propileno/α-olefina, e interpolímeros de propileno/etileno.

La invención proporciona también un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de una composición de la invención. En una realización adicional, el artículo es una película.

Un polímero a base de etileno puede comprender dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

Como se discutió anteriormente, un artículo de la invención puede comprender cualquiera de las realizaciones como se describe en la presente memoria.

Como se discutió anteriormente, un artículo de la invención puede comprender dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

Como se discutió anteriormente, una composición de la invención puede comprender cualquiera de las realizaciones descritas en la presente memoria.

Como se discutió anteriormente, una composición de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

Como se discutió anteriormente, un polímero a base de etileno puede comprender cualquiera de las realizaciones descritas en la presente memoria.

Como se discutió anteriormente, un polímero a base de etileno puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

Como se discutió anteriormente, el proceso puede comprender cualquiera de las realizaciones descritas en la presente memoria.

Como se discutió anteriormente, el proceso puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

Compuesto que contiene alquilo metálico

Un “compuesto que contiene alquilo metálico” se selecciona del grupo que consiste de los siguientes:

i) al menos un ”compuesto que contiene un alquilo metálico del Grupo II”

ii) al menos un ”compuesto que contiene un alquilo metálico del Grupo III”, o

iii) una combinación de i) e ii).

Como se usa en la presente memoria, el término "compuesto que contiene alquilo metálico", se refiere a un compuesto que contiene al menos un enlace metal-alquilo.

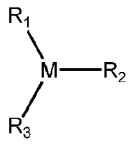
Como se usa en la presente memoria, el término "compuesto que contiene un alquilo metálico del Grupo II", se refiere a un compuesto que contiene al menos un enlace metal-alquilo.

Como se usa en la presente memoria, el término "compuesto que contiene un alquilo metálico del Grupo III", se refiere a un compuesto que contiene al menos un enlace metal-alquilo.

En una realización, el metal del "compuesto que contiene alquilo metálico" es aluminio.

En una realización, el "compuesto que contiene alquilo metálico" comprende al menos un enlace Al-alquilo.

En una realización, el "compuesto que contiene alquilo metálico" se selecciona del siguiente:



(I),

en donde para el Compuesto 1, M es un metal del Grupo II o Grupo III, y en donde R1, R2 y R3 se seleccionan cada uno independientemente entre alquilos, alcóxidos o haluros, y al menos uno de los R_1, R_2 y R_3 es un alquilo. En una realización adicional, R_1, R_2 y R_3 se seleccionan cada uno independientemente de los alquilos C1-C10 o los alquilos C1-C5 o los alquilos C1-C3; los alcóxidos C1-C10 o los alcóxidos C1-C5 o los alcóxidos C1-C3; o entre Cl, Br, F, I o Cl, Br o Cl; y al menos uno de los R_1, R_2 y R_3 es un alquilo. En una realización adicional, R_1, R_2 y R_3 se seleccionan cada uno independientemente de los alquilos C1-C10 o los alquilos C1-C5 o los alquilos C1-C3.

En una realización, para el Compuesto 1, M es un metal del Grupo II o Grupo III, y en donde R1, R2 y R3 se seleccionan cada uno independientemente de alquilos. En una realización adicional, R_1, R_2 y R_3 se seleccionan cada uno independientemente de los alquilos C1-C10 o los alquilos C1-C5 o los alquilos C1-C3.

En una realización, para el Compuesto 1, M es un metal del Grupo II o del Grupo III, y en donde, R_1 y R_2 se seleccionan cada uno independientemente entre alquilos, y R_3 se selecciona entre haluros. En una realización adicional, R_1 y R_2 se seleccionan cada uno independientemente de los alquilos C1-C10 o los alquilos C1-C5 o los alquilos C1-C3; y R_3 se selecciona entre Cl, Br, F, I o Cl, Br o Cl.

En una realización, para el Compuesto 1, M es un metal del Grupo III, y en donde R_1, R_2 y R_3 se seleccionan cada uno independientemente entre alquilos, alcóxidos o haluros, y al menos uno de los R_1, R_2 y R_3 es un alquilo. En una realización adicional, R_1, R_2 y R_3 se seleccionan cada uno independientemente de los alquilos C1-C10 o los alquilos C1-C5 o los alquilos C1-C3; los alcóxidos C1-C10 o los alcóxidos C1-C5 o los alcóxidos C1-C3; o entre Cl, Br, F, I o Cl, Br o Cl; y al menos uno de los R_1, R_2 y R_3 es un alquilo. En una realización adicional, R_1, R_2 y R_3 se seleccionan cada uno independientemente de los alquilos C1-C10 o los alquilos C1-C5 o los alquilos C1-C3.

En una realización, para el Compuesto 1, M es un metal del Grupo III, y en donde R_1, R_2 y R_3 se seleccionan cada uno independientemente entre alquilos. En una realización adicional, R_1, R_2 y R_3 se seleccionan cada uno independientemente de los alquilos C1-C10 o los alquilos C1-C5 o los alquilos C1-C3.

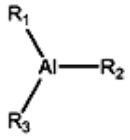
En una realización, para el Compuesto 1, M es un metal del Grupo III, y en donde, R_1 y R_2 se seleccionan cada uno independientemente entre alquilos, y R_3 se selecciona entre haluros. En una realización adicional, R_1 y R_2 se seleccionan cada uno independientemente de los alquilos C1-C10 o los alquilos C1-C5 o los alquilos C1-C3; y R_3 se selecciona entre Cl, Br, F, I o Cl, Br o Cl.

En una realización, para el Compuesto 1, M es un metal del Grupo II, y en donde R_1, R_2 y R_3 se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilos, alcóxidos o haluros, y al menos uno de los R_1, R_2 y R_3 es un alquilo. En una realización adicional, R_1, R_2 y R_3 se seleccionan cada uno independientemente de los alquilo C1-C10 o los alquilos C1-C5 o los alquilos C1-C3; los alcóxidos C1-C10 o los alcóxidos C1-C5 o los alcóxidos C1-C3; o Cl, Br, F, I o Cl, Br o Cl; y al menos uno de los R_1, R_2 y R_3 es un alquilo. En una realización adicional, R_1, R_2 y R3 se seleccionan cada uno independientemente de los alquilos C1-C10 o los alquilos C1-C5 o los alquilos C1-C3.

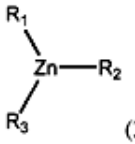
En una realización, para el Compuesto 1, M es un metal del Grupo II, y en donde R_1, R_2 y R_3 se seleccionan cada uno independientemente entre alquilos. En una realización adicional, R_1, R_2 y R_3 se seleccionan cada uno independientemente de los alquilos C1-C10 o los alquilos C1-C5 o los alquilos C1-C3.

En una realización, para el Compuesto 1, M es un metal del Grupo II, y en donde, R_1 y R_2 se seleccionan cada uno independientemente entre alquilos, y R_3 se selecciona entre haluros. En una realización adicional, R_1 y R_2 se seleccionan cada uno independientemente de los alquilos C1-C10 o los alquilos C1-C5 o los alquilos C1-C3; y R_3 se selecciona entre Cl, Br, F, I o Cl, Br o Cl.

En una realización, el "compuesto que contiene alquilo metálico" se selecciona de los siguientes:



(2), o



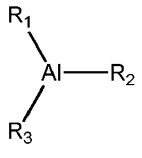
(3),

en donde para cada Compuesto 2 y 3, R_1, R_2 y R_3 se seleccionan cada uno independientemente entre alquilos, alcóxidos o haluros, y al menos uno de los R_1, R_2 y R_3 es un alquilo. En una realización adicional, R_1, R_2 y R_3 se seleccionan cada uno independientemente de los alquilos C1-C10 o los alquilos C1-C5 o los alquilos C1-C3; los alcóxidos C1-C10 o los alcóxidos C1-C5 o los alcóxidos C1-C3; o Cl, Br, F, I o Cl, Br o Cl; y al menos uno de los R_1, R_2 y R_3 es un alquilo. En una realización adicional, R_1, R_2 y R_3 se seleccionan cada uno independientemente de los alquilos C1-C10 o los alquilos C1-C5 o los alquilos C1-C3.

En una realización, para cada Compuesto 2 y 3, R_1,R_2 y R_3 se selecciona cada uno independientemente entre alquilos. En una realización adicional, R_1, R_2 y R_3 se seleccionan cada uno independientemente de los alquilos C1-C10 o los alquilos C1-C5 o los alquilos C1-C3.

En una realización, para cada Compuesto 2 y 3, R_1 y R_2 se selecciona cada uno independientemente entre alquilos, y R_3 se selecciona entre haluros. En una realización adicional, R_1 y R_2 se seleccionan cada uno independientemente de los alquilos C1-C10 o los alquilos C1-C5 o los alquilos C1-C3; y R_3 se selecciona entre Cl, Br, F, I o Cl, Br o Cl.

En una realización, el "compuesto que contiene alquilo metálico" se selecciona del siguiente:



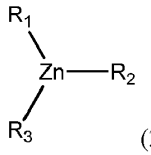
(2),

en donde para el Compuesto 2, R_1, R_2 y R_3 se seleccionan cada uno independientemente entre alquilos, alcóxidos o haluros, y almenos uno de R_1, R_2 y R_3 es un alquilo. En una realización adicional, R_1, R_2 y R_3 se seleccionan cada uno independientemente de los alquilos C1-C10 o los alquilos C1-C5 o los alquilos C1-C3; los alcóxidos C1-C10 o los alcóxidos C1-C5 o los alcóxidos C1-C3; o entre Cl, Br, F, I o Cl, Br o Cl; y al menos uno de los R_1, R_2 y R_3 es un alquilo. En una realización adicional, R_1, R_2 y R_3 se seleccionan cada uno independientemente de los alquilos C1-C10 o los alquilos C1-C5 o los alquilos C1-C3.

En una realización, para el Compuesto 2, R_1, R_2 y R_3 se seleccionan cada uno independientemente de alquilos. En una realización adicional, R_1, R_2 y R_3 se seleccionan cada uno independientemente de los alquilos C1-C10 o los alquilos C1-C5 o los alquilos C1-C3.

En una realización, para el Compuesto 2, R_1 y R_2 se seleccionan cada uno independientemente de alquilos, y R_3 se selecciona de haluros. En una realización adicional, R_1, R_2 se seleccionan cada uno independientemente de los alquilos C1-C10 o los alquilos C1-C5 o los alquilos C1-C3; y R_3 se seleccionan entre Cl, Br, F, I o Cl, Br o Cl.

En una realización, el "compuesto que contiene alquilo metálico" se selecciona del siguiente:



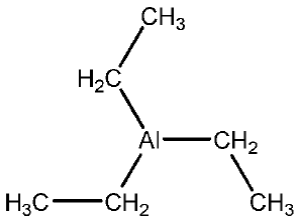
(3),

en donde para el Compuesto 3, R_1, R_2 y R_3 se seleccionan cada uno independientemente entre alquilos, alcóxidos o haluros, y almenos uno de R_1, R_2 y R_3 es un alquilo. En una realización adicional, R_1, R_2 y R_3 se seleccionan cada uno independientemente de los alquilos C1-C10 o los alquilos C1-C5 o los alquilos C1-C3; los alcóxidos C1-C10 o los alcóxidos C1-C5 o los alcóxidos C1-C3; o entre Cl, Br, F, I o Cl, Br o Cl; y al menos uno de los R_1, R_2 y R_3 es un alquilo. En una realización adicional, R_1, R_2 y R_3 se seleccionan cada uno independientemente de los alquilos C1-C10 o los alquilos C1-C5 o los alquilos C1-C3.

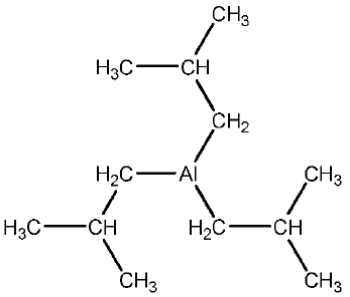
En una realización, para el Compuesto 3, R_1, R_2 y R_3 se seleccionan cada uno independientemente de alquilos. En una realización adicional, R_1, R_2 y R_3 se seleccionan cada uno independientemente de los alquilos C1-C10 o los alquilos C1-C5 o los alquilos C1-C3.

En una realización, para el Compuesto 3, R_1 y R_2 se seleccionan cada uno independientemente de alquilos, y R_3 se selecciona de haluros. En una realización adicional, R_1, R_2 se seleccionan cada uno independientemente de los alquilos C1-C10 o los alquilos C1-C5 o los alquilos C1-C3; y R_3 se seleccionan entre Cl, Br, F, I o Cl, Br o Cl.

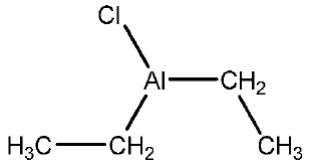
En una realización, el "compuesto que contiene alquilo metálico" se selecciona de los siguientes:



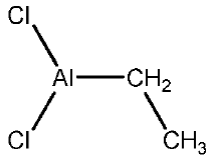
trietilaluminio,



triisobutilaluminio,

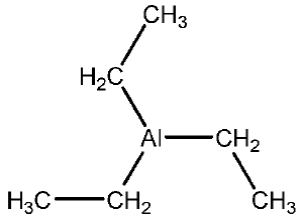


cloruro de dietilaluminio,

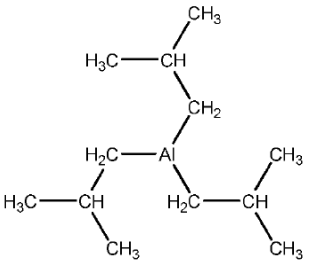


o dicloruro de etilaluminio,

En una realización, el "compuesto que contiene alquilo metálico" se selecciona de los siguientes:



trietilaluminio, o



triisobutilaluminio,

En una realización, el "compuesto que contiene alquilo metálico" se selecciona de los siguientes: aluminoxanos o alquil aluminoxanos. Los alquil aluminoxanos incluyen, pero no se limitan a, metilaluminoxanos e isobutilaluminoxanos.

En una realización, el "compuesto que contiene alquilo metálico" se selecciona de los siguientes: MMAO, MMAO-3A o isobutil aluminoxano, o combinaciones de los mismos; o MMAO; o MMAO-3A.

En una realización, el "compuesto que contiene alquilo metálico" se selecciona de los siguientes: MMAO, o MMAO-3A; o MMAO; o MMAO-3A.

Un "compuesto que contiene alquilo metálico" puede comprender cualquiera de las realizaciones como se describe en la presente memoria.

Un "compuesto que contiene un alquilo metálico" puede comprender dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

Proceso de polimerización

Para producir un polímero a base de etileno, típicamente se usa un proceso de polimerización iniciado por radicales libres a alta presión. Se conocen dos tipos diferentes de procesos de polimerización iniciados por radicales libres a alta presión. En el primer tipo, se usa un recipiente autoclave agitado que tiene una o más zonas de reacción. El autoclave normalmente tiene varios puntos de inyección para la alimentación del iniciador o del monómero, o de ambos. En el segundo tipo, se usa un tubo encamisado como reactor, que tiene una o más zonas de reacción. Las longitudes de reactor adecuadas, pero no limitantes, pueden ser de 100 a 3.000 metros (m), o de 1.000 a 2.000 metros. El comienzo de una zona de reacción para cualquier tipo de reactor se define típicamente por la inyección lateral de cualquiera de los iniciadores de la reacción, etileno, agente de transferencia de cadena, comonómero (s), así como cualquier combinación de los mismos. Un proceso a alta presión se puede llevar a cabo en autoclaves o reactores tubulares que tienen una o más zonas de reacción, o en una combinación de autoclave y reactores tubulares, comprendiendo cada uno de ellos una o más zonas de reacción.

El etileno usado para la producción del polímero a base de etileno puede ser etileno purificado, que se obtiene eliminando componentes polares de una corriente del circuito de recirculación, o usando una configuración del sistema de reacción, de modo que solo se usa etileno fresco para preparar el polímero de la invención. No es típico que se requiera etileno purificado para fabricar el polímero a base de etileno. En tales casos, se puede usar etileno del circuito de recirculación.

En una realización, el polímero a base de etileno es un homopolímero de polietileno.

En otra realización, el polímero a base de etileno comprende etileno y uno o más comonómeros, y preferiblemente un comonómero. Los comonómeros incluyen, pero no se limitan a, comonómeros de α-olefina, que típicamente no tienen más de 20 átomos de carbono. Por ejemplo, los comonómeros de α-olefina pueden tener de 3 a 10 átomos de carbono, o pueden tener de 4 a 8 átomos de carbono. Ejemplos de comonómeros de α-olefina incluyen, pero no se limitan a, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, y 4-metil-1- penteno.

Aditivos

Una composición de la invención puede comprender uno o más aditivos. Los aditivos incluyen, pero no se limitan a, estabilizantes, plastificantes, agentes antiestáticos, pigmentos, tintes, agentes de nucleación, rellenos, agentes de deslizamiento, retardantes de fuego, coadyuvantes de procesado, inhibidores de humo, agentes de control de la viscosidad y agentes antibloqueantes. La composición del polímero puede, por ejemplo, comprender menos del 10 por ciento (en peso combinado) de uno o más aditivos, basado en el peso de la composición de la invención.

En una realización, los polímeros de esta invención se tratan con uno o más estabilizantes, por ejemplo, antioxidantes, tales como IRGANOX 1010, IRGANOX 1076 e IRGAFOS 168 (Ciba Specialty Chemicals; Glattbrugg, Suiza). En general, los polímeros se tratan con uno o más estabilizantes antes de la extrusión u otros procesos de fusión.

Los coadyuvantes de procesado, como los plastificantes, incluyen, pero no se limitan a, los ftalatos, tales como el ftalato de dioctilo y el ftalato de diisobutilo, aceites naturales como la lanolina, y la parafina, los aceites nafténicos y aromáticos obtenidos del refinado de petróleo, y las resinas líquidas de colofonia o de materias primas del petróleo. Ejemplos de clases de aceites, útiles como coadyuvantes de procesado, incluyen el aceite mineral blanco tal como el aceite KAYDOL (Chemtura Corp, Middlebury, Connecticut) y el aceite nafténico SHELLFLEX 371 (Shell Lubricants, Houston, TX). Otro aceite adecuado es el aceite TUFFLO (Lubricantes Lyondell, Houston, Texas).

Se pueden realizar combinaciones y mezclas del polímero con otros polímeros. Polímeros adecuados para mezclar con el polímero incluyen polímeros naturales y sintéticos. Ejemplos de polímeros para combinar incluyen polímeros a base de propileno (ambos polipropileno modificado para impacto, polipropileno isotáctico, polipropileno atáctico, y copolímeros aleatorios de etileno/propileno), varios tipos de polímeros a base de etileno, incluyendo LDPE de radicales libres, de alta presión, LLDPE heterogéneamente ramificado (típicamente mediante catálisis de Ziegler-Natta), PE lineal o sustancialmente lineal homogéneamente ramificado (típicamente mediante catálisis de un solo sitio, incluyendo metaloceno), incluyendo PE de reactor múltiple (composiciones "en el reactor" de PE heterogéneamente ramificado y PE homogéneamente ramificado, tales como los productos descritos en la patente de EE.UU. 6.545.088 (Kolthammer et al.), 6.538.070 (Cardwell, et al.), 6.566.446 (Parikh, et al.), 5.844.045 (Kolthammer et al.), 5.869.575 (Kolthammer et al.) y 6.448.341 (Kolthammer et al.)), etileno-acetato de vinilo (EVA), copolímeros de etileno/alcohol vinílico, poliestireno, poliestireno modificado para impacto, ABS, copolímeros en bloque de estireno-butadieno y derivados hidrogenados de los mismos (SBS y SEBS), y poliuretanos termoplásticos. Otros polímeros basados en etileno incluyen polímeros homogéneos, tales como plastómeros de olefina y elastómeros, a base de etileno (por ejemplo, polímeros disponibles bajo las designaciones comerciales AFFINITY Plastomers y ENGAGE Elastomers (The Dow Chemical Company) y EXACT (ExxonMobil Chemical Co.)). Los copolímeros a base de propileno (por ejemplo, polímeros disponibles bajo la designación comercial VERSIFY Plastomers & Elastomers (The Dow Chemical Company) y VISTAMAXX (ExxonMobil Chemical Co.)) también pueden ser útiles como componentes en combinaciones que comprenden el polímero.

Aplicaciones

Los polímeros se pueden emplear en una variedad de procesos de fabricación de termoplásticos convencionales para producir artículos útiles, que incluyen, pero no se limitan a, películas monocapa y multicapa; artículos moldeados, tales como artículos moldeados por soplado, moldeados por inyección o artículos rotomoldeados; recubrimientos; fibras; y telas tejidas o no tejidas.

El polímero se puede usar en una variedad de películas, que incluyen, pero no se limitan a, películas de laminación, películas retráctiles transparentes, películas retráctiles por colación, películas de estiramiento moldeadas, películas de ensilado, enfundados con película estirable, selladores, y láminas posteriores de pañales.

El polímero también es útil en otras aplicaciones directas de uso final. El polímero se puede usar para operaciones de recubrimiento de alambres y de cables, en extrusión de láminas para operaciones de conformado al vacío y para formar artículos moldeados, incluyendo el uso de procesos de moldeo por inyección, moldeo por soplado o procesos de rotomoldeo.

Otras aplicaciones adecuadas para los polímeros incluyen, pero no se limitan a, películas, fibras; piezas moldeadas, juntas y perfiles; partes interiores y perfiles de automóviles; artículos de espuma (tanto de celda abierta como cerrada); modificadores de impacto para otros polímeros termoplásticos, tales como polietileno de alta densidad, u otros polímeros de olefina; revestimientos de tapas; recubrimientos de cables y alambres, y materiales para suelos. Los altos niveles de vinilo en los polímeros de la invención se pueden usar en aplicaciones que requieren modificación y/o reticulación de polímeros (por ejemplo, ver las patentes europeas EP 2256158A1, EP 2256159A1, y la patente WO 97/45465).

Definiciones

El término "polímero", como se usa en la presente memoria, se refiere a un compuesto polimérico preparado polimerizando monómeros, ya sean del mismo tipo o de tipos diferentes. El término genérico polímero abarca por tanto el término homopolímero (empleado para referirse a polímeros preparados a partir de un solo tipo de

monómero, con la comprensión de que pueden incorporarse trazas de impurezas en la estructura del polímero), y el término interpolímero como se define más adelante.

El término "interpolímero", como se usa en la presente memoria, se refiere a polímeros preparados mediante la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. El término genérico interpolímero incluye copolímeros (empleado para referirse a polímeros preparados a partir de dos monómeros diferentes), y polímeros preparados a partir de más de dos tipos diferentes de monómeros.

El término "polímero a base de etileno", como se usa en la presente memoria, se refiere a un polímero que comprende una cantidad mayoritaria de monómero de etileno polimerizado (basado en el peso del polímero) y, opcionalmente, puede contener al menos un comonómero.

El término "interpolímero de etileno/α-olefina", como se usa en la presente memoria, se refiere a un interpolímero que comprende una cantidad mayoritaria de monómero de etileno polimerizado (basado en el peso del interpolímero) y al menos una α-olefina.

El término "copolímero de etileno/α-olefina", como se usa en la presente memoria, se refiere a un copolímero que comprende una cantidad mayoritaria de monómero de etileno polimerizado (basado en el peso del copolímero) y una α-olefina, como los dos únicos tipos de monómeros.

El término "polímero a base de propileno", como se usa en la presente memoria, se refiere a un polímero que comprende una cantidad mayoritaria de monómero de propileno polimerizado (basado en el peso del polímero) y, opcionalmente, puede comprender al menos un comonómero.

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

Los términos "combinación" o "combinación de polímeros", como se usan, se refieren a una mezcla de dos o más polímeros. Una combinación puede o no ser miscible (no separada por fases a nivel molecular). Una mezcla puede o no estar separada por fases. Una mezcla puede o no contener una o más configuraciones de dominio, determinado por espectroscopía electrónica de transmisión, dispersión de luz, dispersión de rayos X, y otros métodos conocidos en la técnica. La mezcla puede efectuarse mezclando físicamente dos o más polímeros a nivel macro (por ejemplo, resinas de combinado en fusión o compuestos) o a nivel micro (por ejemplo, formación simultánea dentro del mismo reactor).

Los términos "que comprende", "que incluye", "que tiene", y sus derivados, no pretenden excluir la presencia de ningún componente, etapa o procedimiento adicional, ya sea que el mismo se describa específicamente o no. Con el fin de evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas mediante el uso del término "que comprende" pueden incluir cualquier aditivo, adyuvante, o compuesto adicional, ya sea polimérico o de otro tipo, a menos que se indique lo contrario. Por el contrario, el término "que consiste esencialmente en" excluye del alcance de cualquier recitación posterior cualquier otro componente, etapa o procedimiento, excepto aquellos que no son esenciales para la operabilidad. El término "que consiste en" excluye cualquier componente, etapa o procedimiento que no sea específicamente delineado o listado.

Métodos de ensayo

Densidad

Se prepararon muestras para mediciones de densidad de acuerdo con ASTM D 4703-10. Las muestras se prensaron a 190°C (374°F) durante cinco minutos a 68 MPa (10.000 psi). La temperatura se mantuvo a 190°C (374°F) durante los cinco minutos anteriores, y luego la presión se incrementó a 207 MPa (30.000 psi) durante tres minutos. Esto fue seguido por el mantenimiento durante un minuto de 21°C (70°F) y 207 MPa (30.000 psi). Las mediciones se realizan no más tarde de una hora desde el prensado de la muestra usando ASTM D792-08, Método B.

Índice de fusión

El índice de fusión, MI o I2, se mide de acuerdo con ASTM D 1238-10, Condición 190°C / 2,16 kg, y se representa en gramos eluídos por 10 minutos.

GPC convencional

El sistema GPC consiste en un Cromatógrafo de Alta Temperatura modelo 150C de Waters (Milford, Mass), equipado con un detector de infrarrojos IR4 de Polymer Char (Valencia, España). La recopilación de datos se realiza usando el software Viscotek TriSEC, Versión 3, y un Viscotek Data Manager DM400 de 4 canales. El sistema también está equipado con un dispositivo de desgasificación del disolvente en línea de Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido).

Se pueden usar columnas GPC de alta temperatura adecuadas, tales como cuatro columnas Shodex HT803 de 30

cm de longitud de 13 micras, o cuatro columnas de 30 cm de Polymer Labs de 20 micras de empaquetado de tamaño de poro mixto (MixA LS, Polymer Labs). Aquí, se usaron las columnas MixA LS. El compartimiento del carrusel de muestra se opera a 140°C, y el compartimiento de la columna se opera a 150°C. Las muestras se preparan a una concentración de "0,1 gramos de polímero en 50 mililitros de disolvente". El disolvente cromatográfico y el disolvente de preparación de muestra es "1,2,4-triclorobenceno (TCB) que contiene 200 ppm de 2,6-di-terc-butil-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. El caudal a través del GPC se fija en 1 ml/minuto.

El conjunto de columnas de GPC se calibra ensayando 21 patrones de poliestireno de distribución de peso molecular estrecho. El peso molecular (MW) de los patrones oscila entre 580 g/mol y 8.400.000 g/mol, y los patrones están contenidos en seis mezclas "cóctel". Cada mezcla patrón tiene al menos una decena de separación entre los pesos moleculares individuales. Las mezclas patrón se compran en Polymer Laboratories. Los patrones de poliestireno se preparan a "0,025 g en 50 mL de disolvente" para pesos moleculares iguales o superiores a, 1.000.000 g/mol, y a "0.05 g en 50 mL de solvente" para pesos moleculares menores que 1.000.000 g/mol. Los patrones de poliestireno se disuelven a 80°C, con agitación suave, durante 30 minutos. Las mezclas de patrones estrechos se ensayan primero, y en orden de disminuir el componente de "mayor peso molecular" para minimizar la degradación. Los pesos moleculares pico del patrón de poliestireno se convierten en peso molecular de polietileno usando la Ecuación (1) (como se describe en Williams y Ward, J. Polym. Sci., Polym. Letters, 6, 621 (1968)):

$$\text{Mpolietileno} = A \times (\text{Mpoliestireno})^{B} \quad \text{(Eq. 1)},$$

donde M es el peso molecular de polietileno o poliestireno (según se indica), y B es igual a 1,0. Los expertos en la técnica saben que "A" puede estar en un intervalo de aproximadamente 0,38 a aproximadamente 0,44, y se determina en el momento de la calibración usando un patrón de polietileno amplio. El uso de este método de calibración de polietileno para obtener valores de peso molecular, tales como la distribución del peso molecular (MWD o Mw/Mn), y estadísticas relacionadas, se define aquí como el método modificado de Williams y Ward. El peso molecular medio en número, y el peso molecular promedio en peso se calculan a partir de las siguientes ecuaciones.

$$Mw_{CC} = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) M_i = \sum_i w_i M_{cc,i} \quad \text{(Eq.2)}$$

$$M_{n,cc} = \sum w_i \Big/ \sum \left(w_i / M_{cc,i} \right) \quad \text{(Eq.3)}$$

1H RMN

Preparación de la Muestra (1H para grupos terminales / insaturación)

Las muestras se prepararon añadiendo aproximadamente "130 mg de muestra" a "3,25 g de Tetracloroetano-d2/Percloroetileno 50/50 en peso con 0,001 M Cr (AcAc)3" en un tubo de RMN de 10 mm NORELL 1001-7. Las muestras se purgaron burbujeando nitrógeno (N2) a través del disolvente, mediante una pipeta insertada en el tubo, durante aproximadamente cinco minutos, para evitar la oxidación. A continuación, cada tubo se tapó, se selló con cinta de TEFLON, y luego se sumergió a temperatura ambiente, durante la noche, para facilitar la disolución de la muestra. Las muestras se mantuvieron en una caja de purga de N2 durante el almacenamiento antes y después de la preparación para minimizar la exposición al oxígeno (O2). Las muestras se calentaron y agitaron vorticialmente a 115°C para asegurar la homogeneidad.

Parámetros de Adquisición de Datos (1 H para grupos terminales / insaturación)

La 1H RMN se realizó en un espectrómetro Bruker A VANCE de 400 MHz, equipado con un CryoProbe de alta temperatura Bruker Dual DUL, y a una temperatura de muestra de 120°C. Se ensayaron dos experimentos para obtener espectros, un espectro de control para cuantificar los protones de polímero totales, y un experimento de doble presaturación, que suprime los intensos picos de la cadena principal del polímero, y permite espectros de alta sensibilidad para la cuantificación de los grupos terminales. El control se ensayó con pulso ZG, 4 barridos, SWH 10.000 Hz, AQ 1,64s, D1 14s. El experimento de doble presaturación se ensayó con una secuencia de pulsos modificada, TD 32768,100 barridos, DS 4, SWH 10.000 Hz, AQ 1,64s, D1 1s, D13 13s.

Análisis de Datos -Cálculos para "vinilos/1000C"

Se ensayaron dos experimentos para obtener espectros, un espectro de control para cuantificar los protones de polímero totales, y un experimento de doble presaturación, que suprime los intensos picos de la cadena principal del polímero, y permite espectros de alta sensibilidad para la cuantificación de la insaturación. Por ejemplo, ver las

Figuras 1 y 2 (Ejemplo 5).

La señal del 1H residual en TCE-d2 (a 6,0 ppm) está integrada, y ajustada a un valor de 100, y la integral desde 3 hasta -0,5 ppm se usa como la señal del polímero completo en el experimento de control. Para el experimento de presaturación, la señal TCE también se ajusta a 100, y se obtuvieron las integrales correspondientes para la insaturación (vinileno a aproximadamente 5,40 hasta 5,60 ppm, trisustituido a aproximadamente 5,16 hasta 5,35 ppm, vinilo a aproximadamente 4,95 hasta 5,15 ppm, y vinilideno a aproximadamente 4,70 hasta 4,90 ppm).

En el espectro del experimento de presaturación, se integran las regiones para cis y transvinileno, trisustituido, vinilo, y vinilideno.

La integral de todo el polímero del experimento de control se divide por 2 para obtener un valor que representa X miles de carbonos (es decir, si la integral del polímero = 28.000, esto representa 14.000 carbonos, y X=14).

Las integrales de grupos insaturados, divididas por el número correspondiente de protones que contribuyen a esa integral, representan los moles de cada tipo de insaturación por X mil carbonos.

Dividiendo los moles de cada tipo de insaturación por X se obtienen los moles de grupos insaturados por 1000 moles de carbonos.

13C RMN

Preparación de la Muestra

Las muestras se prepararon añadiendo aproximadamente 2,7g de una "mezcla 50/50 de tetracloroetano-d2/ortodiclorobenceno que contenía 0,025 M Cr (AcAc)3" a "0,25 g de muestra" en un tubo de RMN, 10 mm, NORELL 1001-7. Las muestras se disolvieron y homogeneizaron, calentando el tubo y su contenido a 150°C, usando un bloque calefactor y una pistola de calor. Cada muestra fue inspeccionada visualmente para asegurar la homogeneidad.

Parámetros de Adquisición de Datos

Los datos se recopilaron usando un espectrómetro Bruker de 400 MHz, equipado con un CryoProbe de alta temperatura Bruker Dual DUL. Los datos se adquirieron usando 320 transitorios por archivo de datos, un retraso de repetición de pulso de 6 segundos, ángulos de inclinación de 90 grados, y desacoplamiento inverse-gated con una temperatura de muestra de 120°C. Todas las mediciones se realizaron en muestras no giratorias en modo de bloqueo. Las muestras se dejaron equilibrar térmicamente durante siete minutos antes de la adquisición de datos. Los cambios químicos de la 13C RMN se referenciaron internamente a la tríada EEE a 30,0 ppm. Por ejemplo, ver la Figura 3 (Ejemplo 5).

Análisis de Datos -Cálculos - Ramificación LDPE

El LDPE contiene muchos tipos de ramificaciones, incluyendo 1,3 dietilo, C4, C5, C6 y más largas, y si se usan buteno o propileno, se observan ramificaciones aisladas C2 (de buteno) o C1 (metilo, de propileno). Todos los niveles de ramificación se determinan integrando el espectro de aproximadamente 40 ppm a 5 ppm, y estableciendo el valor integral en 1.000, luego integrando los picos asociados con cada tipo de ramificación, como se muestra en la Tabla A a continuación. Las integrales pico representan el número de cada tipo de ramificación por cada 1000C.

Tabla A

Tipo de Ramificación	Pico(s) integrado(s)	Identidad del pico(s) de carbono integrado
1,3 dietilo	Aproximadamente 10,5 a 11,5 ppm	Metilos en ramificación 1,3 dietilo
C1	Aproximadamente 19,75 a 20,50 ppm	C1, metilos
C4	Aproximadamente 23,3 a 23,5 ppm	Segundo CH2 en una ramificación de 4 carbonos, contando el metilo como el primer C
C5	Aproximadamente 32,60 a 32,80 ppm	Tercer CH2 en una ramificación de 5 carbonos, contando el metilo como el primer C

El C6+ es una medida directa de las ramificaciones C6+ en el LDPE, donde las ramificaciones largas no se distinguen de los "terminales de cadena". Este valor representa un nivel de ramificación que se define de forma diferente para el LDPE que para el LLDPE. Se usa el "pico de 32,2 ppm", que representa el tercer carbono del final de todas las cadenas o ramificaciones de 6 o más átomos de carbono.

Método de Cálculo del % en peso y del % molar de Propileno en el LDPE

El número de ramificaciones de metilo por 1.000 carbonos totales se determina integrando el espectro de aproximadamente 40 ppm a 5 ppm, y estableciendo el valor integral en 1.000. Luego el pico debido a los metilos a -20 ppm se integra para dar el valor directamente. A continuación, las ramificaciones de metilo/1000C se convierten a % en peso de propileno y % molar de propileno como sigue.

Para el Ejemplo 5, hay "1,64 ramificaciones de metilo/1000C". Al multiplicar "1,64 veces 3" se obtiene el número total de carbonos de propileno por cada 1.000 carbonos totales. Este valor es "4,92". Por lo tanto, "4,92 carbonos de propileno dividido por 1.000 carbonos totales", multiplicado por "100" da el porcentaje en peso de propileno (o 0,49% en peso de P). Para calcular el porcentaje molar de propileno, los moles de propileno se dividen por los moles totales de etileno y propileno, y el resultado se multiplica por "100". En este ejemplo, "1,64 moles de propileno," y (1000-4,92)/2 = 497,5 moles de etileno. % en molar P = (1,64/(1,64 + 497,5))*100 = 0,33% molar de P.

Experimental

Polimerizaciones y Propiedades de Polímeros

Un reactor de autoclave continuo de "300 ml" de alta presión se presurizó con etileno a 193 MPa (28.000 psi), a una velocidad de flujo de etileno de 5,4 kg/h (12 lb/h). Se añadió propileno a la corriente de etileno para controlar el peso molecular del polímero resultante. Esta mezcla se calentó a 260°C. Un paquete de iniciador de peróxido (una mezcla de "TRIGONOX D y TRIGONOX B" en una relación molar de 4:1, suministrada por Akzo-Nobel) se alimentó al reactor para iniciar una polimerización por radicales libres. El metilalumoxano modificado (solución de MMAO-3A en ISOPAR E (de ExxonMobil), 1.500 ppm en peso de Al, basado en el peso de ISOPAR E) se añadió luego al reactor a diferentes niveles, y el polímero resultante se recogió y analizó. El nivel de propileno se ajustó, si fue necesario, para mantener el índice de fusión del polímero resultante (I2 o MI) por debajo de 80 dg/min. Las condiciones de polimerización y conversión se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1: Condiciones de Polimerización y Conversiones

Ej.	Flujo de la solución de MMAO-3A al reactor (g/h)	Cant real MMAO-3A añadido al Reactor (ppm moles Al)*	Cant Efectiva MMAO-3A (ppm moles Al)*	Temp. Reactor (ºC)	Propileno (ppm moles)*	Conversión (%)
1	7,0	2	0	266	7.500	11,02
2	20,9	6	0	254	10.000	10,66
3	21,3	6,1	0	267	7.600	9,59
4	42,6	12,2	2,5	266	7.600	8,04
5	58,3	16,7	7	260	3.600	6,27

* Basado en los moles totales de etileno añadidos al reactor.

La conversión se calcula como los "kg/h (lb/h) de polímero" producidos dividido por los "kg/h (lb/h) de etileno" alimentados. Por ejemplo, para el Ejemplo 1, se alimentó etileno al reactor a una velocidad de "5,4 kg/h (12 lb/h)" y se recolectó "0,5997 kg (1,322 lb) de polímero" en el transcurso de una hora de operación.

$$\text{conversión} = \frac{\text{polímero producido (kg/h) ((lb/h))}}{\text{etileno alimentado (kg/h) ((lb/h))}} = \frac{5{,}4\ (1{,}322)}{0{,}5997\ (12)} = 11{,}02\%$$

Las tablas 2A y 2B a continuación muestran los resultados de cinco niveles diferentes de MMAO-3A en las propiedades del polímero. Como se ve en la Tabla 2A, el MI (o I2) del polímero se incrementó al aumentar los niveles de MMAO-3A.

Tabla 2A: Efecto de la Concentración de MMAO-3A sobre las Propiedades de los Polímeros

Ej.	MI (dg/min)	Densidad (g/cc)	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	$[Mw/Mn]_{conv}$
1	0,45	0,9181	120.379	20.873	5,77
2	1,77	0,9182	95.748	18.901	5,07
3	1,44	0,9172	105.341	19.942	5,28
4	22,2	0,9193	61.860	13.747	4,50
5	61,3	0,9283	40.331	10.974	3,67

Tabla 2B: Efecto de la Concentración de MMAO-3A sobre las Propiedades de los Polímeros

Ej.	Vinilo/1.000C[a]	Insat/1.000C[a]	% molar[b] propileno	% en peso[c] propileno
1	0,16	0,36	0,49	0,73
2	0,20	0,43	0,59	0,89
3	0,16	0,38	0,53	0,80
4	0,44	0,68	0,51	0,76
5	0,91	1,13	0,33	0,49

a) Determinado por 1H RMN.

b) Porcentaje molar de propileno polimerizado en el polímero, basado en los moles totales de las unidades monoméricas en el polímero, determinado mediante 13C RMN.

c) Porcentaje en peso de propileno polimerizado en el polímero, basado en el peso total del polímero, determinado por 13C RMN.

Las Figuras 4 y 5 muestran la disminución en la MWD del polímero y el aumento en los grupos terminales insaturados, respectivamente, cada uno con una concentración creciente de MMAO-3A en el reactor. La Figura 6 muestra la GPC resultante de estas muestras, en la que también se observa el estrechamiento de la distribución del peso molecular. La Figura 7 muestra los efectos de la concentración de MMAO sobre el índice de fusión a diferentes temperaturas (temperatura de polimerización). Cuando la cantidad de MMAO aumentó, el índice de fusión aumentó, independientemente de la temperatura.

Cálculo Representativo de la Cantidad Real de MMAO-3A (ppm en moles de Al) en el Reactor: Ejemplo 5

El flujo de etileno al reactor fue de 5,4 kg/h (12 lb/h) de etileno

$$\frac{5.4\ \text{kg/h}\ \ (12\,{}^{\text{lb}}/_{\text{h}})*1000.02\ \text{g/kg}\ (453.6\,{}^{\text{g}}/_{\text{lb}})}{28.05\,{}^{\text{g}}/_{\text{mol}}} = 194.05\,{}^{\text{mol}}/_{\text{h}}\ \ \text{flujo de etileno (Ec. 1A)}$$

Por lo tanto, el flujo de etileno al reactor fue de 194,05 mol/h.

El MMAO-3A se añadió al reactor como una “solución de 1.500 ppm en peso en ISOPAR-E (1.500 g de Aluminio por $1x10^6$ g de ISOPAR-E).”

El flujo de la solución de MMAO-3A al reactor fue de 58,3 g/h.

$$58{,}3\,{}^{g\ solución}/_{h} * \frac{1.500 g\ Al}{1x10^6 g\ solución} = .08745\ {}^{g}/_{h}\ Al \quad \text{(Ec. 2A)}$$

Por lo tanto, el flujo de MMAO-3A al reactor fue de 0,08745 g/h de aluminio.

$$\frac{0{,}08745\ {}^{g}/_{h}}{26{,}98\,{}^{g}/_{mol}} = .00324\ {}^{mol}/_{h}\ Al \quad \text{(Ec.3A)}$$

Por lo tanto, el flujo de MMAO-3A al reactor fue de 0,00324 mol/h de aluminio.

$$\frac{0{,}00324\ {}^{mol}/_{h}\ Al}{194{,}05\ {}^{mol}/_{h}\ etileno} * 1x10^6 = 16{,}7\ ppm\ en\ moles\ Al \quad \text{(Ec.4A)}$$

Por lo tanto, la cantidad real de concentración de MMAO en el reactor fue de 16,7 ppm en moles de aluminio.

Cálculo Representativo para Grupos Vinilo por Molécula de Al Añadida al Reactor: Ejemplo 5

Comparativa de Polimerizaciones y Comparativa de Propiedades de Polímeros

Un reactor de autoclave continuo de "300 ml" de alta presión se presurizó con etileno a 193 MPa (28.000 psi), a una velocidad de flujo de etileno de 5,4 kg/h (12 lb/h). Se añadió propileno a la corriente de etileno para controlar el peso molecular del polímero resultante. Esta mezcla se calentó a 260°C. El paquete iniciador de peróxido (una mezcla de "TRIGONOX D y TRIGONOX B" en una relación molar de 4:1, suministrada por Akzo-Nobel) se alimentó al reactor

para iniciar una polimerización por radicales libres. El nivel de propileno se ajustó para modificar el índice de fusión del polímero. Las condiciones de polimerización se muestran en la Tabla 3, y las propiedades del polímero se muestran en las Tablas 4A y 4B.

Tabla 3: Condiciones de Polimerización

Comp. Ej.	Cant. real MMAO-3A añadida al Reactor (ppm en moles)	Temp. Reactor (ºC)	Propileno (ppm en moles)*
A	0	242	5.500
B	0	241	10.000
C	0	243	15.000
D	0	243	20.000

* Basado en los moles totales de etileno añadidos al reactor.

Tabla 4A: Propiedades del Polímero

Comp. Ej.	%molar[a] Propileno	%en peso[b] Propileno	MI (g/10 min)	Densidad (g/cc)
A	0,42	0,62	0,88	0,9176
B	0,65	0,97	2,6	0,9170
C	0,91	1,36	12,4	0,9162
D	1,14	1,70	35,3	0,9158

a) Porcentaje molar de propileno polimerizado en polímero, basado en los moles totales de unidades monoméricas en polímero, como se determina por 13C RMN.

b) Porcentaje en peso de propileno polimerizado en polímero, basado en el peso total del polímero, según se determina mediante 13C RMN.

Tabla 4B: Propiedades del Polímero

Comp. Ej.	Vinilo / 1000C[c]	Insat / 1000C[c]	Mw[d] (g/mol)	Mn[d] (g/mol)	Mw/Mn[d]
A	0,12	0,30	121.789	16.377	7,44
B	0,18	0,38	97.017	15.337	6,33
C	0,27	0,50	75.549	12.844	5,88
D	0,32	0,55	63.832	12.253	5,21

c) Determinado por 1H RMN.

d) Determinado por GPC convencional.

Las condiciones de polimerización, los niveles de vinilo y de insaturación para los ejemplos de la invención se muestran de nuevo en la Tabla 5.

Tabla 5: Ensayos de Polimerizaciones con MMAO-3A

Ej.	Cant.real de MMAO-3A añadido al Reactor (ppm en moles Al)*	Cant. Efectiva MMAO-3A (ppm en moles Al)*	Temp. Reactor (ºC)	Propileno (ppm en moles)*	Conver. (%)	Vinilo/ 1000C	Insat/ 1000C
1	2	0	266	7.500	11,02	0,16	0,36
2	6	0	254	10.000	10,66	0,20	0,43
3	6,1	0	267	7.600	9,59	0,16	0,38
4	12,2	2,5	266	7.600	8,04	0,44	0,68
5	16,7	7	260	3.600	6,27	0,91	1,13

* Basado en los moles totales de etileno añadidos al reactor.

El número de "grupos vinilo producidos en ausencia de MMAO-3A" a partir del propileno, y otros efectos, se determinó representando los "grupos vinilo por 1000C" en función de la concentración de propileno en el reactor, como se muestra en la Figura 8. De esta gráfica, se determina la ecuación para los "vinilos por 1000C producidos a partir de otras fuentes", como se muestra en la Ecuación 1B.

Vinilos por 1000C (en ausencia de MMAO) =0,0000142 * [*propileno*] *ppm en moles*+ 0,04295 (Ec. 1B)

Usando la Ecuación 1B, se determina la cantidad de "vinilos por 1000C en ausencia de MMAO-3A", para el Ejemplo 5, como se muestra en la Ecuación 2B.

Vinilos por 1000C (en ausencia de MMAO) = 0,0000142 *3.600 + 0,04295 = 0,0941 (Ec.2B)

Los "vinilos por 1000C en ausencia de MMAO-3A" se restan del "total de vinilos por 1000C" para determinar los "vinilos por 1000C producidos por el MMAO" como se muestra en la Ecuación 3B a continuación.

Vinilos por 1000C (producidos a partir de MMAO) = 0,91-0,0941 = 0,816 (Ec.3B)

A continuación, se calcula la cantidad de Al por 1000 carbonos.

4a) Cálculo del Al por g PE producidos

$$Al\ (mol/gPE\ producido) = \frac{\text{Concentración de Al en el reactor } (ppm)}{\text{MW etileno} * \text{conversión de etileno}} \quad \text{(Ec.4B)}$$

$$Al\ (mol/\text{gPEproducido}) = \frac{16{,}7 \text{ moles Al}}{1x10^6 molC2alimentado * 28gC2/_{molC2} * \frac{6{,}27g\ Eproducido}{100gC2alimentado}} = 9{,}51x10^{-6} \quad \text{(Ec 5B)}$$

4b) Cálculo del Al por 1000C.

Por cada "1.000 mol C" producidos, se producen "14.000 g PE" (suponiendo que cada carbono está en la cadena como CH_2).

Al(mol/1.000molC) =9,51x10^{-6} *14000 =0,133 (Ec. 6B)

Finalmente, se calculan los moles de grupos vinilo producidos por el MMAO por mol de MMAO.

$$\frac{\text{grupos de vinilo producido por MMAO}/1.000 \text{ carbono}}{\text{Al añadido}/1.000 \text{ carbono}} = \frac{0{,}816}{0{,}133} = 6{,}14 \frac{\text{grupos de vinilo producido por MMAO}}{\text{molecula de Al}} \quad \text{(Ec. 7B)}$$

De los resultados mostrados en la Ecuación 7B, se puede ver que el MMAO-3A actúa como un agente de transferencia de cadena catalítica (CTA), ya que se produce más de un terminal de cadena por molécula de Al añadida al reactor. Los resultados para los ejemplos de la invención se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6: Ejemplos de la Invención

Ej.	"Vinilo/1000C de otras fuentes (distintas de MMAO)"	"Vinilo/1.000C de MMAO"	"moles Al por g PE producido"	"moles Al por 1000C producido"	"moles vinilo (de MMAO) por mol Al añadido"
1	0,150	0,0105	6,48E-07	0,00907	1,15
2	0,185	0,0149	2,01E-06	0,0281	0,53
3	0,151	0,00903	2,27E-06	0,0318	0,28
4	0,151	0,289	5,42E-06	0,0758	3,81
5	0,0941	0,816	9,51E-06	0,133	6,14

Cálculo Representativo para la Concentración Eficaz de Aluminio: Ejemplo 5

Es bien conocido en la técnica que las especies de alquilaluminio se desactivarán al reaccionar con compuestos polares. La desactivación puede ocurrir, por ejemplo, debido a la reacción con impurezas polares en las corrientes de alimentación entrantes, a reacciones con compuestos polares añadidos al reactor, y a la reacción con productos de la descomposición del peróxido. La concentración efectiva de aluminio en el reactor es la cantidad real de aluminio añadida al reactor, menos la cantidad de aluminio que se ha desactivado, por ejemplo, mediante reacciones con especies polares. Solo las especies alquílicas de aluminio que todavía están activas es de esperar que reaccionen como agentes de transferencia de cadena.

La concentración efectiva de aluminio (o "cantidad efectiva") se define como el nivel de aluminio (metal) requerido para aumentar los grupos vinilo por encima de lo esperado para el mismo polímero producido sin ningún alquilaluminio (o compuesto que contiene alquil-metal). Por ejemplo, refiérase a la siguiente discusión. Este valor puede determinarse representando los "grupos vinilo por 1000 C" producidos por el alquilaluminio añadido (como se muestra en las Tablas 5 y 6) frente a los "ppm en moles de alquilaluminio" realmente añadidos al reactor (ver la Figura 9). Como se discutió anteriormente, la cantidad de "vinilo/1000C de otras fuentes (distintas del MMAO)" se calcula a partir de la ecuación derivada de la Figura 8 (representación de vinilo frente a ppm en moles de C3 en ausencia de alquilaluminio y aproximadamente a la misma temperatura del reactor). Se dibuja una línea de regresión entre todos los puntos que contienen "grupos vinilo por 1000C debido a alquilaluminio mayor a 0,1". Usando esta ecuación lineal, el valor de " ppm en moles Al" añadidos al reactor, cuando los "grupos vinilo por 1000C" debido al alquilaluminio se establece en cero (intersección en x), determina la cantidad de aluminio añadido al reactor que está desactivado. Para cualquier ecuación posterior, la concentración efectiva de aluminio en el reactor se calcula entonces como la "cantidad real de concentración de aluminio añadida al reactor" menos la "cantidad de aluminio desactivada" añadida al reactor. Para cada sistema de reactor, la cantidad de aluminio desactivada variará dependiendo, por ejemplo, del nivel de compuestos polares en el sistema.

Para los ejemplos de la invención, la Figura 9 muestra los "grupos vinilo por 1000 C producidos por el alquilaluminio añadido" frente a los "ppm en moles de alquilaluminio" realmente añadidos al reactor. Solo hay dos valores en los que "grupos vinilo por 1000 C producidos por el alquilaluminio añadiddo" es mayor que 0,1. Al trazar una línea por esos dos puntos se obtiene una intersección de "9,7 ppm en moles de MMAO". Por lo tanto, en cada caso, el MMAO-3A efectivo en el reactor es el MMAO real añadido al reactor menos "9,7 ppm en moles de MMAO-3A". Si este valor es negativo, entonces la concentración efectiva de aluminio es cero. La concentración efectiva de aluminio se muestra en la Tabla 7 para estos experimentos.

Tabla 7: Ejemplos de la Invención

Ej.	Cant. Real MMAO-3A añadido al Reactor (ppm moles Al)*	"Vinilo/1000C de MMAO-3A"	Cant. Efectiva MMAO-3A efectivo (ppm moles Al)*
1	2	0,0105	0
2	6	0,0149	0
3	6,1	0,00903	0
4	12,2	0,289	2,5
5	16,7	0,816	7,0

* Basado en los moles totales de etileno añadidos al reactor.

Cantidad de Alfa-Olefina Polimerizada en el Polímero

Tradicionalmente, con el fin de aumentar el contenido de vinilo terminal de un polímero a base de etileno, tal como el LDPE, se añadía a la polimerización un agente de transferencia de cadena insaturada, tal como propileno o 1-buteno. En tales polimerizaciones convencionales, el agente de transferencia de cadena insaturada también se copolimerizará en la cadena principal del polietileno, produciendo un copolímero con ramificaciones de cadena corta, reduciendo así la densidad total del polímero. Tales polimerizaciones convencionales también dan como resultado un contenido de vinilo en el polímero final que aumenta a medida que aumenta el porcentaje molar de alfa-olefina incorporada en el polímero (una relación directa).

Las polimerizaciones de la invención, descritas en la presente memoria, han producido nuevos LDPE's que tienen altos niveles de vinilo, sin una cantidad correspondientemente alta de incorporación de alfa-olefina en el LDPE. Por ejemplo, como se ve en la Figura 10, a temperaturas de reacción similares, las polimerizaciones comparativas, sin MMAO-3A, produjeron polímeros que muestran un aumento en la cantidad de "vinilo por 1000C" a medida que aumentó la cantidad de propileno incorporado en el polímero. Por el contrario, las polimerizaciones de la invención, que contienen cantidades efectivas de MMAO-3A en el proceso de polimerización, produjeron polímeros con cantidades significativamente mayores de "vinilo por 1000C" a menores cantidades de propileno incorporado en el polímero.

Por lo tanto, los procesos de la invención descritos en la presente memoria pueden usarse para preparar nuevos polímeros a base de etileno con mayores niveles de contenido en vinilo y menores niveles de incorporación de alfa-olefina en el polímero. Esta invención permite un método para aumentar el contenido de vinilo en el polímero, sin un agente de transferencia de cadena insaturada, por ejemplo, una alfa-olefina, que permita la producción de polímeros de mayor densidad con un contenido de vinilo terminal incrementado.

Niveles de Ramificación

Los niveles de ramificación de 13C RMN para los Ejemplos de la Invención 1-5 se muestran en la Tabla 8, y los niveles de ramificación para los Ejemplos Comparativos A-D se muestran en la Tabla 9.

Tabla 8: Niveles Completos de Ramificación en Ramificaciones/1000C

Ej.	MI (dg/min)	C4	C5	C6+	C1	1,3 dietilo	C2 en Carbono Cuat.[a]
1	0,45	6,53	1,77	2,0	2,43	3,3	1,0
2	1,77	6,56	2,02	2,5	2,97	3,8	1,3
3	1,44	6,75	1,65	1,7	2,66	3,8	1,0
4	22,2	6,75	1,72	2,3	2,54	4,1	1,3
5	61,3	6,45	1,65	2,7	1,64	3,3	1,0

[a]También denominado *gem*-dietilo o geminal-dietilo, que son dos ramas C2 en el mismo carbono, es decir, un carbono cuaternario.

Tabla 9: Niveles de Ramificación en Ramificaciones / 1000C

Ej. Comp.	MI (g/10 min)	C4	C5	C6+	C1	1,3 dietilo	C2 en Carbono Cuat.[a]
A	0,88	6,78	1,83	2,1	2,08	3,5	1,2
B	2,6	6,41	1,64	2,1	3,22	3,7	1,0
C	12,4	6,7	1,61	2,0	4,52	3,9	1,0
D	35,3	6,61	1,88	2,6	5,68	3,8	1,5

[a]También denominado *gem*-dietilo o geminal-dietilo, que son dos ramas C2 en el mismo carbono, es decir, un carbono cuaternario.

Los niveles de insaturación de 1H RMN para los Ejemplos de la Invención 1-5 se muestran en la Tabla 10, y los niveles de insaturación para los Ejemplos Comparativos A-D se muestran en la Tabla 11.

Tabla 10: Niveles de Insaturación por 1000C

Ej.	MI (dg/min)	Vinilo /1000C	Insat /1000C	Cis y Trans /1000C	Trisus /1000C	Vinilideno /1000C
1	0,45	0,16	0,36	0,034	0,037	0,13
2	1,77	0,20	0,43	0,040	0,048	0,14
3	1,44	0,16	0,38	0,036	0,042	0,14
4	22,2	0,44	0,68	0,040	0,058	0,15
5	61,3	0,91	1,13	0,039	0,059	0,13

Tabla 11: Niveles de Insaturación por 1000C

Ej. Comp.	MI (g/10min)	Vinilo /1000C	Insat /1000C	Cis y Trans /1000C	Trisus/1000C	Vinilideno /1000C
A	0,88	0,12	0,30	0,029	0,025	0,13
B	2,6	0,18	0,38	0,035	0,028	0,13
C	12,4	0,27	0,50	0,049	0,030	0,15
D	35,3	0,32	0,55	0,054	0,026	0,14

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende al menos un polímero a base de etileno, preparado a partir de polimerización por radicales libres, y en donde el polímero a base de etileno tiene las siguientes propiedades:

A) un contenido en vinilo mayor que o igual a 0,3 vinilos por 1.000C (carbonos totales) determinado por 1H RMN según lo establecido en la descripción, y

B) un nivel de alfa-olefina polimerizada menor que, o igual a 1,00 por ciento en moles, basado en los moles totales de monómeros polimerizados; y

en donde el polímero a base de etileno tiene ≥0,1 ramificaciones de amilo (C5) por 1.000 átomos de carbono, determinado por 13C RMN según lo establecido en la descripción.

2. La composición de la reivindicación 1, en donde el polímero a base de etileno tiene un Mw (conv) / Mn (conv) de 2 a 20, determinado de acuerdo con GPC convencional según lo establecido en la descripción.

3. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polímero a base de etileno tiene una densidad de 0,915 a 0,940 g/cc, medido de acuerdo con ASTM D792-08, Método B.

4. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polímero a base de etileno tiene un índice de fusión (I2) de 0,05 a 100g/10 min medido de acuerdo con ASTM 1238-10, Condición 190ºC/2,16 kg.

5. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polímero a base de etileno no comprende un dieno polimerizado.

6. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polímero a base de etileno se forma en un proceso de polimerización a alta presión, en donde la presión de polimerización es mayor que 100 MPa.

7. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polímero a base de etileno se forma a una temperatura de polimerización de 180°C a 300°C.

8. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polímero a base de etileno es un homopolímero de etileno de baja densidad.

9. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición comprende además uno o más aditivos.

10. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición comprende además un interpolímero de etileno/α-olefina heterogéneamente ramificado.

11. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polímero a base de etileno está presente en una cantidad de 10 a 50 por ciento en peso, en base al peso de la composición.

12. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición comprende además un polímero a base de propileno.

13. Un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de la composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.

FIG. 1

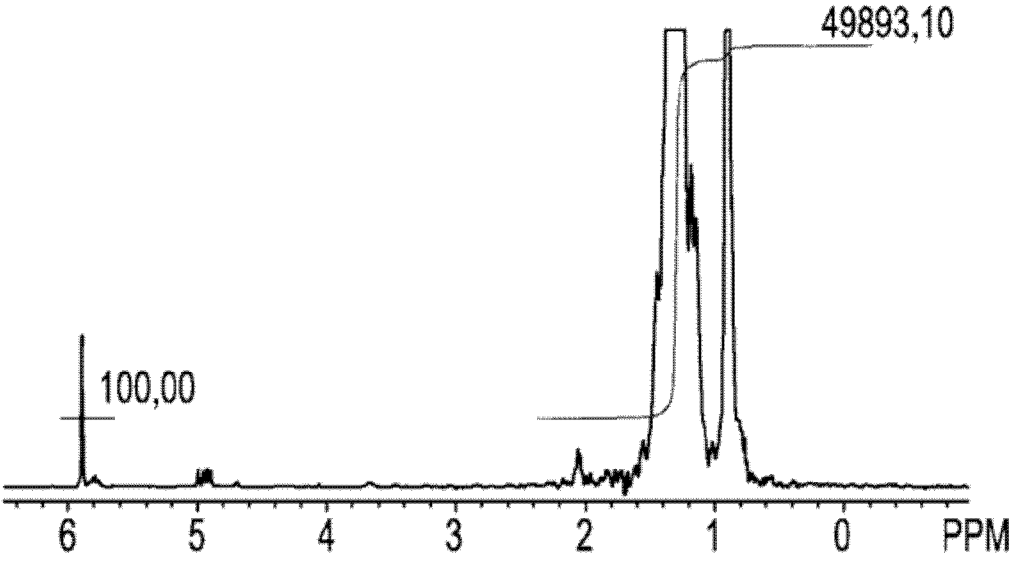

49893,10
100,00
6
5
4
3
2
1
0
PPM

FIG.2

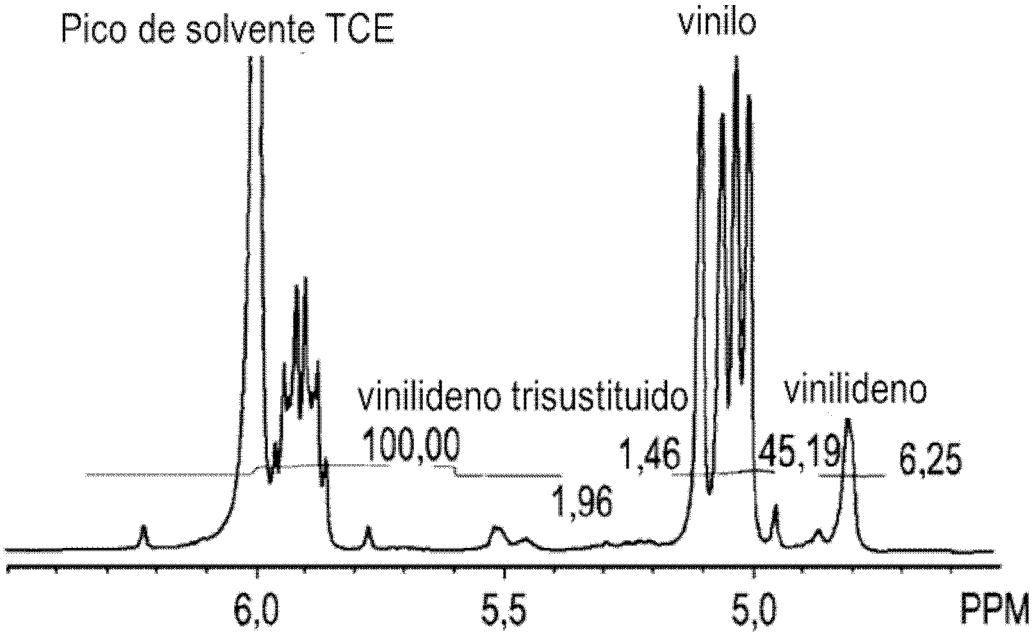

Pico de solvente TCE
vinilo
vinilideno trisustituido
100,00
1,96
1,46
45,19
vinilideno
6,25
6,0
5,5
5,0
PPM

FIG.3

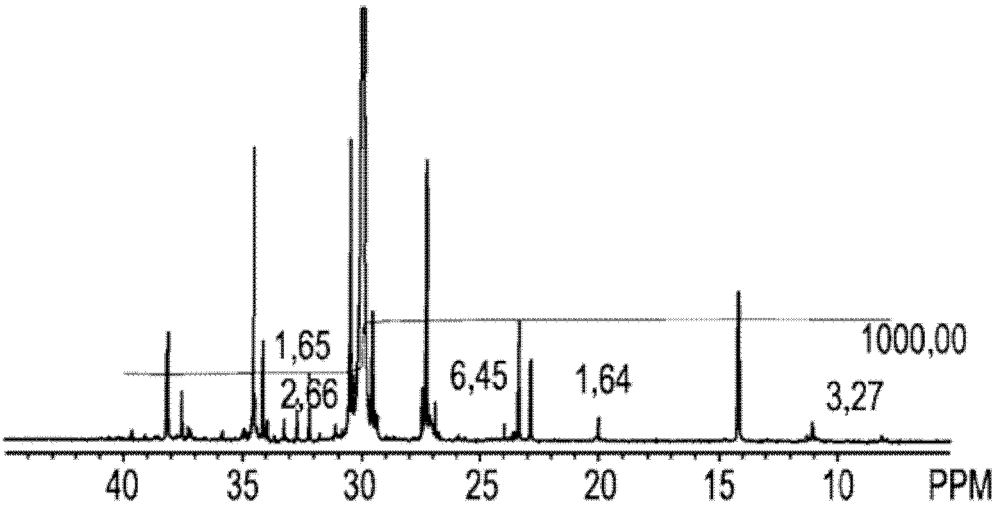

1,65
2,66
6,45
1,64
1000,00
3,27
40
35
30
25
20
15
10
PPM

FIG.4

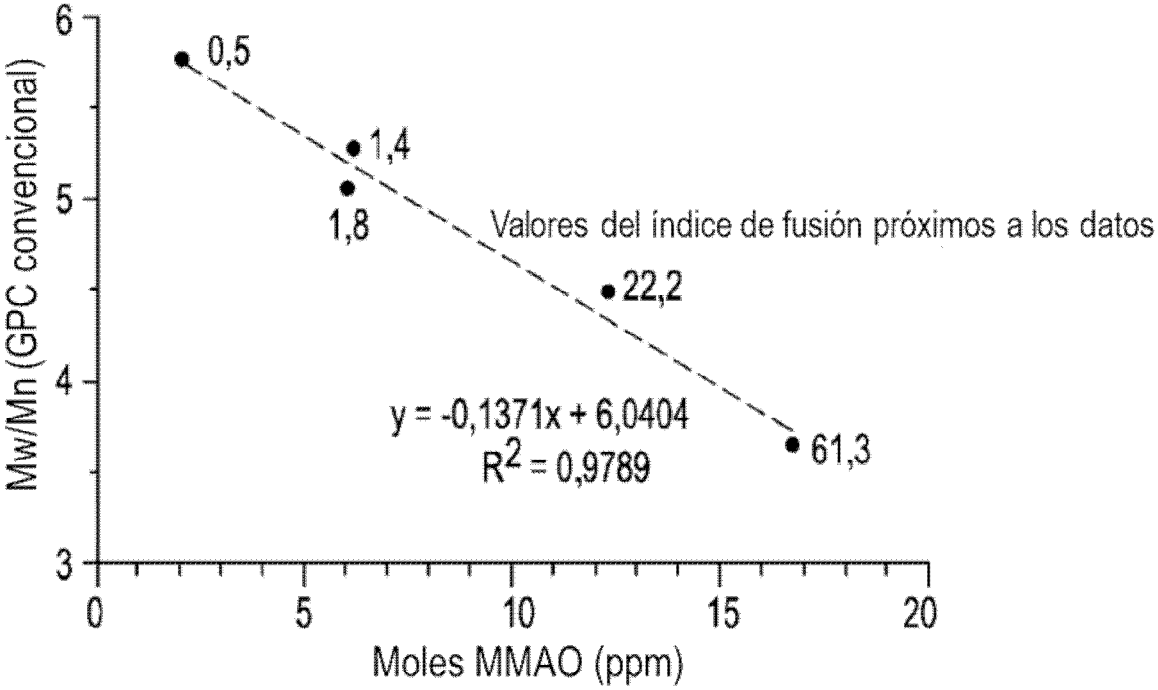

Mw/Mn (GPC convencional)
6
5
4
3
0,5
1,4
1,8
22,2
61,3
Valores del índice de fusión próximos a los datos
y = -0,1371x + 6,0404
R2 = 0,9789
0
5
10
15
20
Moles MMAO (ppm)

FIG.5

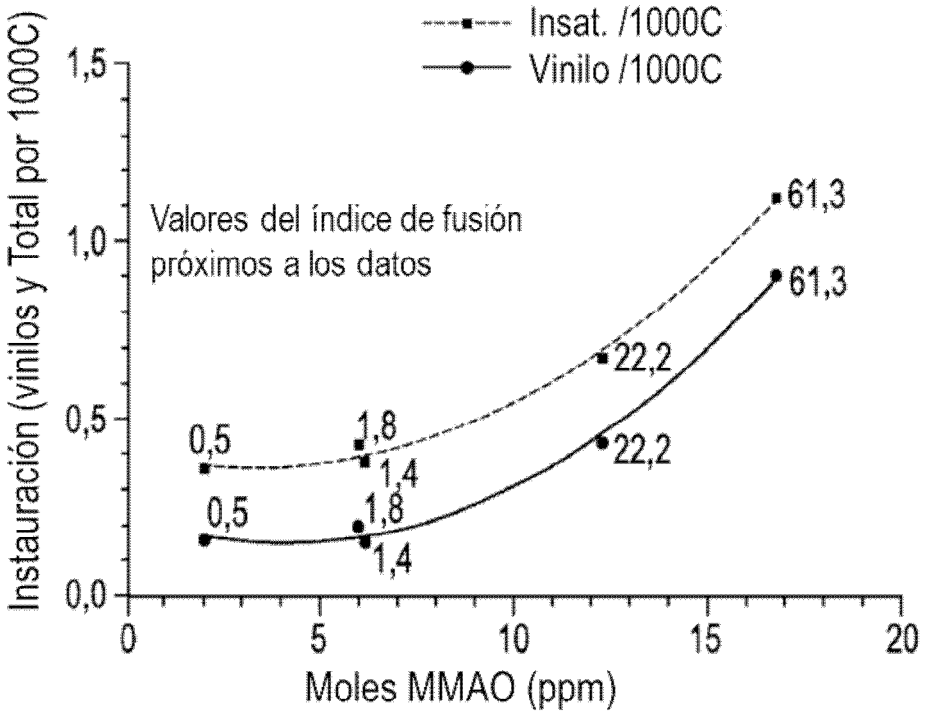

Insat. /1000C
Vinilo /1000C
Valores del índice de fusión próximos a los datos
Instauración (vinilos y Total por 1000C)
Moles MMAO (ppm)
1,5
1,0
0,5
0,0
0
5
10
15
20
0,5
1,8
1,4
22,2
61,3
0,5
1,8
1,4
22,2
61,3

FIG.6

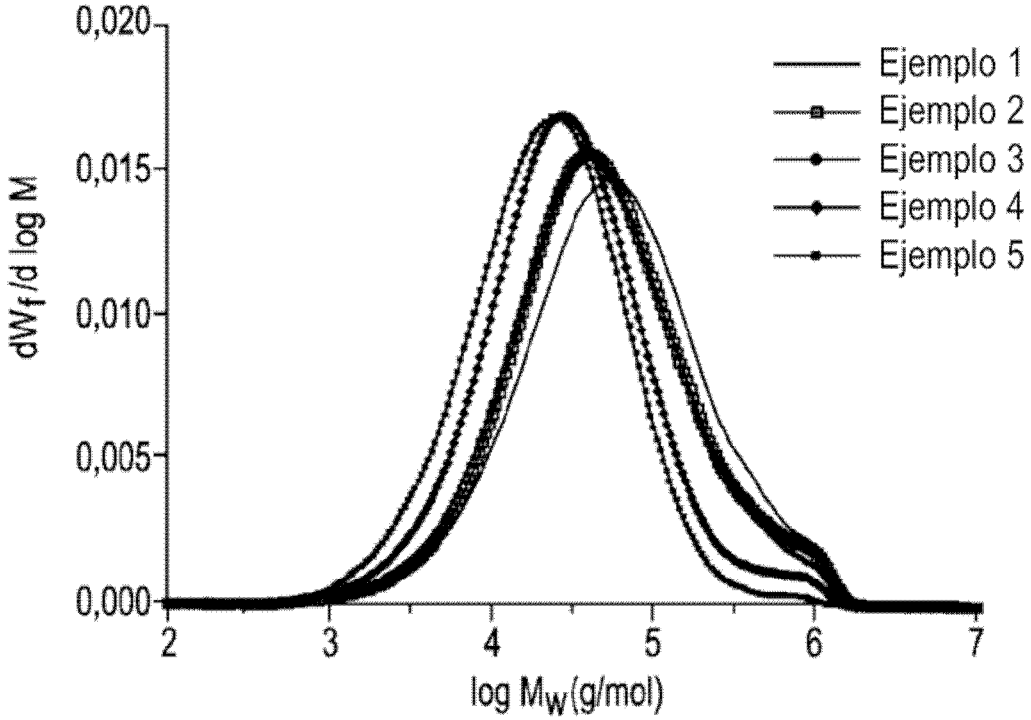

Ejemplo 1
Ejemplo 2
Ejemplo 3
Ejemplo 4
Ejemplo 5
dWf/d log M
log Mw(g/mol)
0,020
0,015
0,010
0,005
0,000
2
3
4
5
6
7

FIG.7

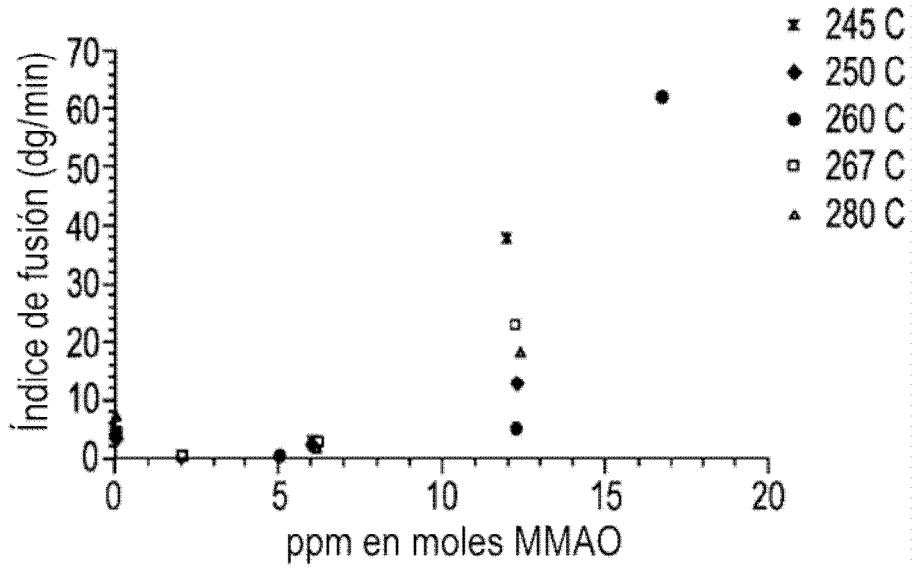

245 C
250 C
260 C
267 C
280 C
Índice de fusión (dg/min)
70
60
50
40
30
20
10
0
0
5
10
15
20
ppm en moles MMAO

FIG.8

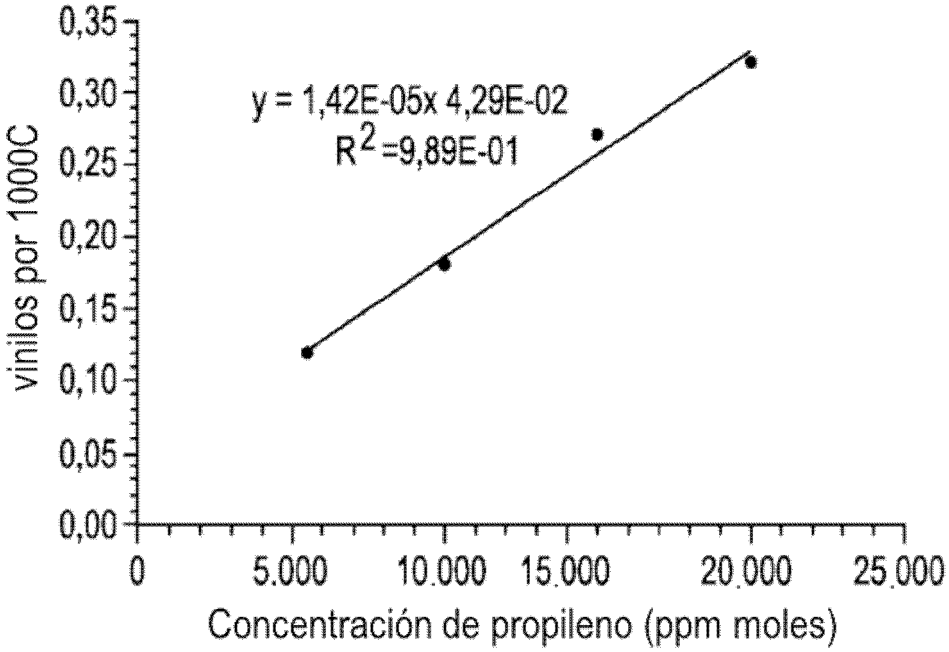

y = 1,42E-05x 4,29E-02
R2 =9,89E-01
vinilos por 1000C
0,35
0,30
0,25
0,20
0,15
0,10
0,05
0,00
0
5.000
10.000
15.000
20.000
25.000
Concentración de propileno (ppm moles)

FIG.9

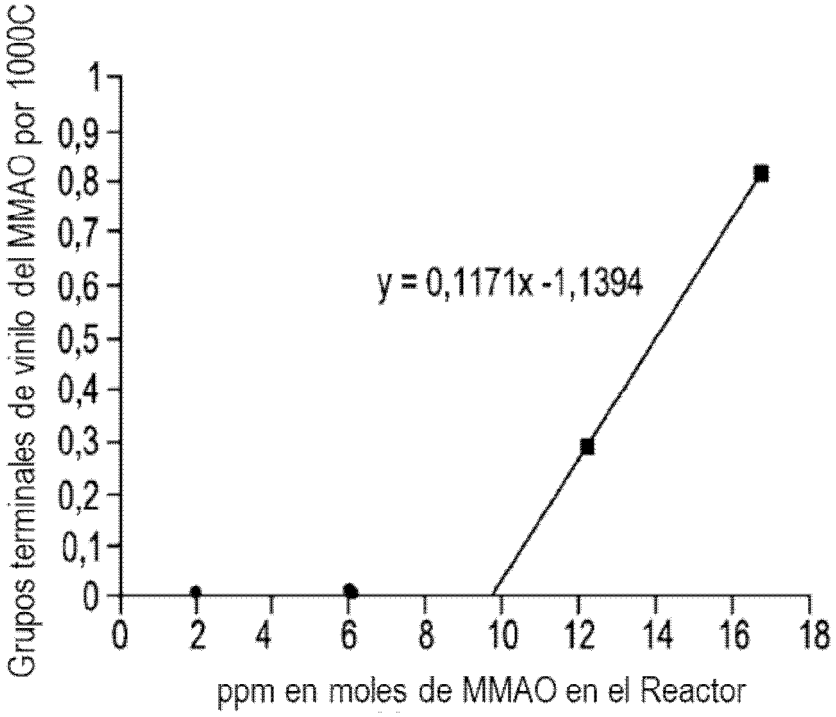
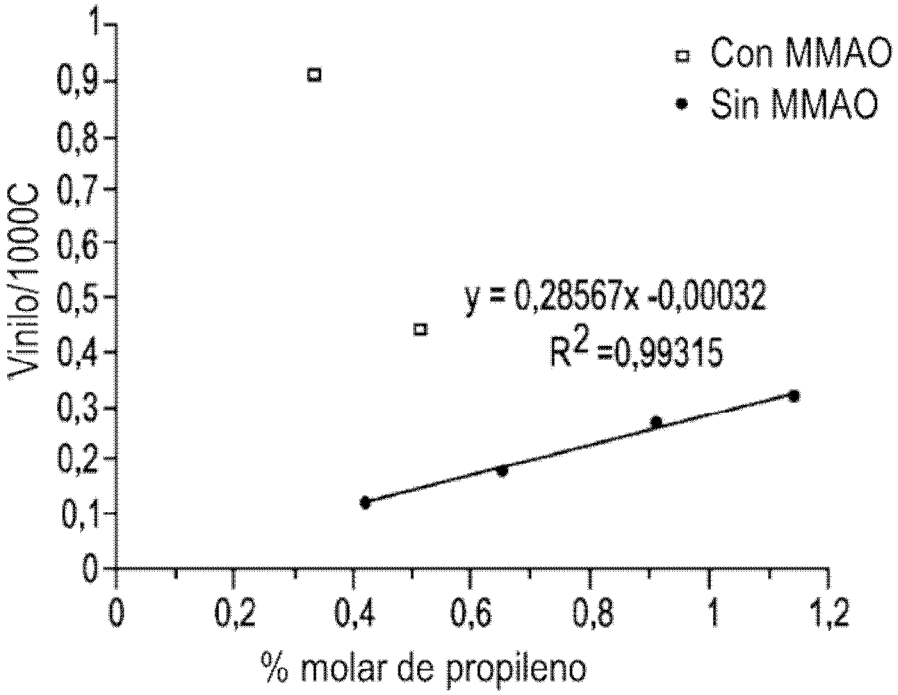

Grupos terminales de vinilo del MMAO por 1000C
1
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0
y = 0,1171x -1,1394
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
ppm en moles de MMAO en el Reactor

FIG. 10


Vinilo/1000C
1
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0
Con MMAO
Sin MMAO
y = 0,28567x -0,00032
R2 =0,99315
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
1,2
% molar de propileno