

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 772 829**

51 Int. Cl.:

C08F 2/34 (2006.01)
C08F 110/02 (2006.01)
C08F 210/02 (2006.01)
C08F 10/02 (2006.01)
C08L 23/04 (2006.01)
C08F 2/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.06.2016** **PCT/US2016/038504**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.12.2016** **WO16209807**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.06.2016** **E 16736653 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.01.2020** **EP 3310818**

54 Título: **Proceso para obtener polímeros basados en etileno usando iniciadores de radicales libres carbono-carbono**

30 Prioridad:

22.06.2015 US 201562182708 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.07.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

EWART, SEAN;
KARJALA, TERESA;
DEMIRORS, MEHMET;
KEATON, RICHARD;
MUNJAL, SARAT y
EDDY, CHRISTOPHER

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 772 829 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

Proceso para obtener polímeros basados en etileno usando iniciadores de radicales libres carbono-carbono

Referencia a solicitudes relacionadas

La presente solicitud reivindica el beneficio de la Solicitud Provisional de EE.UU. 62/182708, presentada el 22 de junio de 2015.

Antecedentes de la invención

Como se describe en los documentos de patente WO 2010/141557, US 2011/0130533 y WO 2012/074812, los copolímeros basados en etileno se pueden producir produciendo simultáneamente polietileno de alta densidad o polietileno lineal de baja densidad y polietileno de baja densidad en un reactor de alta presión. El polietileno de alta densidad se produce en un primer reactor o zona de reactor en presencia de un catalizador molecular y el polietileno de baja densidad se produce en un segundo reactor o zona de reactor usando un iniciador de radicales libres. Los iniciadores de radicales libres usados previamente para este trabajo son iniciadores de peróxido típicos que contienen funcionalidades polares. Estos peróxidos se descomponen para producir subproductos polares que se sabe que desactivan los catalizadores moleculares, lo que da como resultado un funcionamiento inestable y una eficiencia del catalizador reducida, particularmente en aquellos procesos en los que el etileno sin reaccionar y/o los subproductos polares de la segunda zona del reactor se reciclan a la primera zona del reactor. Los alquilos de aluminio pueden usarse para eliminar los subproductos polares y evitar que desactiven los catalizadores moleculares, sin embargo, el uso de estos alquilos de aluminio es económicamente desventajoso y puede conducir a reacciones de transferencia de cadena no deseadas.

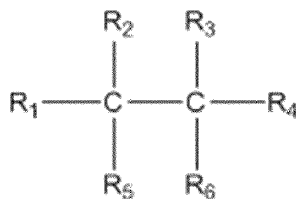
En una realización de esta invención, se usan iniciadores de radicales libres hidrocarbonados en lugar de iniciadores de radicales libres de peróxido para evitar la formación de subproductos polares. Los iniciadores de radicales libres hidrocarbonados descompuestos tienen un impacto menos perjudicial en la actividad y vida de los catalizadores moleculares, y esto es particularmente importante en aquellas realizaciones en las que el etileno sin reaccionar y/o los subproductos polares se reciclan desde la segunda zona de reacción a la primera zona de reacción. La combinación de catalizadores moleculares con iniciadores de radicales libres basados en hidrocarburos puede usarse para producir copolímeros de etileno interconectados con eficiencias catalíticas mejoradas y requisitos reducidos de alquilo de aluminio. Otra ventaja del uso de iniciadores basados en hidrocarburos es que el copolímero de etileno interconectado se puede producir en un solo reactor o zona de reacción sin tener que separar físicamente las dos zonas de reacción.

Sumario de la invención

En una realización, la invención es un proceso para preparar una composición que comprende un polímero a base de etileno, comprendiendo el proceso las etapas de:

(A) poner en contacto en condiciones primeras de polimerización al menos etileno y al menos un catalizador molecular para formar un primer polímero a base de etileno, y

(B) poner en contacto en condiciones segundas de polimerización el primer polímero a base de etileno de (A) con al menos etileno adicional y un iniciador de radicales libres carbono-carbono de Estructura I:



(Estructura I)

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

y al menos uno de R_3 y R_6 es un grupo hidrocarbilo de al menos dos átomos de carbono, para formar una composición polimérica que comprende un segundo polímero basado en etileno.

También se describe un polímero a base de etileno hecho por el proceso de esta invención.

También se describe una composición que comprende un polímero a base de etileno preparado por el proceso de esta invención.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 representa el "flujo de calor DSC frente a la temperatura" de los Ejemplos 1-4 y el Ejemplo Comparativo 1.

La figura 2 representa la "temperatura de fusión del pico más alto frente al calor de fusión" de DSC de los Ejemplos 1-4 y el Ejemplo Comparativo 1 y las resinas de LDPE disponibles comercialmente 1-30 y las líneas de reivindicación del documento WO 2009/114661.

La figura 3 representa la masa de CEF frente a la temperatura de los ejemplos 1-4 y el ejemplo comparativo 1.

Descripción detallada de la realización preferida

Un proceso inventivo puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en este documento.

10 En una realización, el segundo polímero basado en etileno se polimeriza en presencia de un iniciador de radicales libres.

En una realización actualmente no reivindicada, el primer polímero basado en etileno y el segundo polímero basado en etileno se polimerizan simultáneamente.

En una realización, el proceso tiene lugar en una zona de reacción.

15 En una realización, el proceso tiene lugar en al menos dos zonas de reacción.

En una realización, las primeras condiciones de polimerización son las mismas que las segundas condiciones de polimerización.

20 En una realización, las segundas condiciones de polimerización difieren de las primeras condiciones de polimerización en una o más características, tales como concentración de catalizador molecular, concentración de Estructura I, temperatura de polimerización y/o presión de polimerización.

En una realización, el segundo polímero basado en etileno difiere del primer polímero basado en etileno en una o más de las siguientes características Mn, Mw, MWD, índice de fusión (I2), densidad y/o Tm (temperatura de fusión).

En una realización, el primer polímero basado en etileno se polimeriza primero, y el segundo polímero basado en etileno se polimeriza en presencia del primer polímero basado en etileno.

25 En una realización, la presión de polimerización en la Etapa (A) es de al menos 18.000 psi.

En una realización, la presión de polimerización en la Etapa (A) es de al menos 22.000 psi.

En una realización, la presión de polimerización en la Etapa (A) es de al menos 26.000 psi.

En una realización, la presión de polimerización en la Etapa (A) es de 20.000 psi a 45.000 psi.

En una realización, la presión de polimerización en la Etapa (A) es de 25.000 psi a 35.000 psi.

30 En una realización, la presión de polimerización en la etapa (A) y la etapa (B) es de 15.000 a 60.000 psi, preferiblemente de 20.000 a 40.000 psi.

En una realización, las primeras condiciones de polimerización incluyen una presión de al menos 14.000 psi y una temperatura de al menos 195°C.

35 En una realización, las segundas condiciones de polimerización incluyen una presión de al menos 20.000 psi y una temperatura de al menos 180°C.

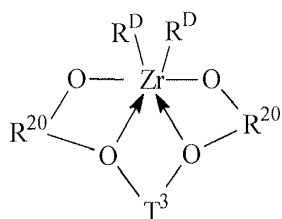
En una realización, el gas hidrógeno no se introduce en la polimerización de la etapa (A).

En una realización, el gas hidrógeno no se introduce en la polimerización de la etapa (B).

En una realización, el gas hidrógeno no se introduce ni en la polimerización de la etapa (A) ni de la etapa (B).

40 En una realización, el catalizador molecular se selecciona del grupo que consiste en catalizadores de geometría restringida y catalizadores post-metaloceno.

En una realización, el catalizador molecular es un complejo de circonio de un ariloxiéter polivalente que corresponde a la Estructura A:



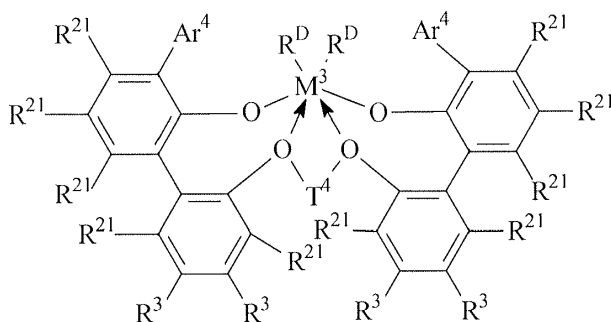
(Estructura A)

donde R^{20} independientemente en cada caso es un grupo aromático divalente o aromático sustituido de manera inerte, teniendo cada uno de 5 a 20 átomos sin contar los de hidrógeno;

5 T^3 es un hidrocarburo divalente o un grupo silano, teniendo cada uno de 1 a 20 átomos sin contar los de hidrógeno, o un derivado inerte sustituido del mismo; y

R^D independientemente en cada caso es un grupo ligando monovalente de 1 a 20 átomos, sin contar los de hidrógeno, o dos grupos R^D juntos son un grupo ligando divalente que tiene de 1 a 40 átomos, sin contar los de hidrógeno.

En una realización, el catalizador molecular es un complejo de circonio de un ariloxiéter polivalente que corresponde a la Estructura B:



(Estructura B)

donde M^3 es Hf o Zr, preferiblemente Zr;

15 Ar^4 independientemente en cada caso es un grupo arilo de C_{9-20} sustituido, en donde los sustituyentes, independientemente en cada caso, se seleccionan del grupo que consiste en grupos alquilo; cicloalquilo; y arilo; y derivados de los mismos sustituidos con halo, trihidrocarbilsililo y halohidrocarbilo, con la condición de que al menos un sustituyente carezca de coplanaridad con el grupo arilo al que está unido;

T^4 es un grupo alquileo, cicloalquileo o cicloalquilenilo de C_{2-20} , o uno de sus derivados sustituidos de manera inerte;

R^{21} independientemente en cada caso es hidrógeno, halo, un grupo hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, trihidrocarbilsililhidrocarbilo, alcoxi o di(hidrocarbilo)amino de hasta 50 átomos sin contar los de hidrógeno;

20 R^3 independientemente en cada caso es hidrógeno, halo, hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, trihidrocarbilsililhidrocarbilo, alcoxi o amino de hasta 50 átomos sin contar los de hidrógeno, o dos grupos R^3 en el mismo anillo de arileno juntos o un grupo R^3 y un grupo R^{21} en el mismo o diferente anillo de arileno juntos forman un grupo ligando divalente unido al grupo arileno en dos posiciones o unen dos anillos de arileno diferentes juntos; y

25 R^D , independientemente en cada caso es un halo o un grupo hidrocarbilo o trihidrocarbilsililo de hasta 20 átomos sin contar los de hidrógeno, o 2 grupos R^D juntos son un grupo hidrocarbilenilo, hidrocarbadiilo, dieno o poli(hidrocarbilo)silileno, especialmente cuando la reacción de la etapa (B) ocurre por polimerización.

En una realización, el catalizador molecular comprende además al menos un cocatalizador.

En una realización, el catalizador molecular comprende además un cocatalizador que es al menos uno de (i) aluminóxano polimérico u oligomérico, y (ii) un compuesto de boro inerte, no de coordinación.

30 En una realización, el catalizador molecular es soluble en etileno supercrítico.

En una realización, el catalizador molecular es activo a una temperatura de polimerización mayor que o igual a 200°C.

En una realización, el catalizador molecular es activo a una temperatura de polimerización mayor que o igual a 210°C.

En una realización, el catalizador molecular es activo a una temperatura de polimerización mayor que o igual a 220°C.

En una realización, el catalizador molecular se selecciona del grupo que consiste en catalizadores de geometría restringida y catalizadores post-metaloceno (por ejemplo, compuestos de ariloxiéter polivalente).

5 En una realización, el catalizador molecular se selecciona del grupo que consiste en catalizadores de ariloxiéter polivalente (por ejemplo, compuestos de ariloxiéter polivalente). Algunos ejemplos de catalizadores de ariloxiéter polivalentes se describen en la publicación de EE.UU. No. 2005/0164872 y la publicación internacional No. WO 2007/136494.

En una realización, el catalizador molecular se selecciona del grupo que consiste en catalizadores de geometría restringida. Algunos ejemplos de catalizadores de geometría restringida se describen en las patentes de EE.UU. Patent Nos. 5,272,236 y 5,278,272.

10 En una realización, el catalizador tiene una tasa de transferencia de cadena a etileno de más del 50% en base a la cantidad total de transferencia de cadena.

En una realización, la concentración de catalizador en la etapa 1 es de 0,001 a 2 moles por partes por millón (ppm mol), preferiblemente de 0,001 a 0,1 ppm mol, en base a la cantidad total de etileno añadido al proceso de polimerización.

15 El catalizador molecular puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en este documento.

En una realización, el primer polímero basado en etileno se polimeriza en presencia de un cocatalizador de alumoxano. En una realización adicional, el cocatalizador de alumoxano está presente en una cantidad menor que 50 ppm mol, preferiblemente menor que 40 ppm mol, y más preferiblemente menor que 30 ppm mol, en base a la cantidad total de etileno añadido al proceso de polimerización.

20 En una realización, la etapa B comprende además un agente de transferencia de cadena. En una realización adicional, el agente de transferencia de cadena hidrocarbonado de la etapa B comprende de tres a cinco átomos de carbono.

En una realización, el agente de transferencia de cadena de hidrocarburo de la etapa B es un compuesto no aromático.

25 En una realización, el agente de transferencia de cadena hidrocarbonado de la Etapa B se selecciona de los grupos que consisten en alcanos alifáticos de C3-C5, alquenos alifáticos de C3-C5 y alquinos alifáticos de C3-C5.

En una realización, el agente de transferencia de cadena hidrocarbonado de la Etapa B se añade al reactor en una cantidad mayor que o igual a 0,2 por ciento en moles (% en moles), basado en la cantidad de etileno añadida a este reactor.

30 En una realización, el agente de transferencia de cadena hidrocarbonado de la Etapa B se añade al reactor en una cantidad mayor que o igual a 0,5% en moles, en base a la cantidad de etileno añadida a este reactor.

En una realización, el agente de transferencia de cadena hidrocarbonado de la Etapa B se añade al reactor en una cantidad mayor que o igual a 1% en moles, en base a la cantidad de etileno añadido a este reactor.

En una realización, el agente de transferencia de cadena hidrocarbonado de la Etapa B se añade al reactor en una cantidad menor que o igual a 4% en moles, basado en la cantidad de etileno añadido a este reactor.

35 En una realización, el agente de transferencia de cadena hidrocarbonado de la Etapa B se añade al reactor en una cantidad menor que o igual a, 3,5% en moles, basado en la cantidad de etileno añadido a este reactor.

En una realización, el agente de transferencia de cadena hidrocarbonado de la Etapa B se añade al reactor en una cantidad menor que o igual a 3% en moles, en base a la cantidad de etileno añadido a este reactor.

40 En una realización, el agente de transferencia de cadena hidrocarbonado de la Etapa B se añade al reactor en una cantidad de 1 a 3,5% en moles, en base a la cantidad de etileno añadido a este reactor.

En una realización, el agente de transferencia de cadena hidrocarbonado de la Etapa B se añade al reactor en una cantidad de 2 a 3% en moles, en base a la cantidad de etileno añadido a este reactor.

En una realización, el agente de transferencia de cadena hidrocarbonado está presente en la Etapa B de 0,5 a 10% en moles, preferiblemente de 0,5 a 3% en moles, basado en la cantidad de etileno añadida a este reactor.

45 El agente de transferencia de cadena de hidrocarburo puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en este documento.

En una realización, para la Estructura I, R₁ y R₄ son fenilo

En una realización, para la Estructura I, el al menos un iniciador carbono-carbono (C-C) se selecciona del grupo que consiste en 3,4-dietil-3,4-difenil hexano y 3,4-dipropil-3,4-difenil hexano

- En una realización, las segundas condiciones de polimerización no contienen peróxidos. En una realización, la temperatura de polimerización en la Etapa (A) es mayor que o igual a 195°C, o mayor que o igual a 200°C o mayor que o igual a 210°C o mayor que o igual a, 220°C.
- 5 En una realización, la temperatura de polimerización en la Etapa (A) es de 195°C a 260°C. En una realización, la temperatura de polimerización en la Etapa (A) es de 200°C a 240°C. En una realización, la temperatura de polimerización en la Etapa (A) es de 210°C a 230°C.
- En una realización, la temperatura de polimerización en la Etapa (B) es de 180°C a 350°C, o de 190°C a 300°C, o de 200°C a 280°C.
- 10 En una realización, no se añade hidrógeno a la Etapa (A). En una realización, no se añade hidrógeno a la Etapa (B). En una realización, no se añade hidrógeno a la etapa (A) o a la etapa (B).
- En una realización, el proceso no comprende un compuesto que contiene boro.
- En una realización, el proceso comprende además polimerizar un tercer polímero a base de etileno.
- En una realización, al menos un alquil aluminio se añade al proceso después de la Etapa (B).
- 15 Un alquil aluminio es un compuesto con al menos un aluminio unido a uno o más grupos alquilo, tal como trietilaluminio o triisobutilaluminio. Estos también incluyen especies de tipo aluminoxano como MAO o MMAO-3A (CAS #-146905-79-5).
- En una realización, al menos un polialquilenglicol se añade al proceso después de la Etapa (B). En una realización adicional, el polialquilenglicol tiene un peso molecular promedio en número de al menos 200 gramos por mol (g/mol), o al menos 250 g/mol, o al menos 300 g/mol.
- 20 En una realización, el polialquilenglicol es un compuesto de fórmula $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CHRO})_n\text{H}$, donde R es un grupo alquilo o hidrógeno. Preferiblemente $\text{R}=\text{H}$ (polietilenglicol). Preferiblemente, n es de 3 a 10 unidades repetidas.
- En una realización, se usa una eliminación de catalizador no volátil para desactivar el catalizador antes de que salga del reactor final en el proceso de polimerización.
- En una realización, el proceso de polimerización es un proceso continuo.
- 25 En una realización, el primer polímero a base de etileno es un homopolímero de polietileno. En una realización, el segundo polímero a base de etileno es un homopolímero de polietileno. En una realización, el primer polímero basado en etileno es un homopolímero de polietileno, y el segundo polímero basado en etileno es un homopolímero de polietileno.
- En una realización, el proceso inventivo tiene lugar en al menos un reactor de autoclave.
- 30 En una realización, el proceso inventivo tiene lugar en al menos un reactor tubular.
- En una realización, el proceso inventivo tiene lugar en al menos un reactor de autoclave y en al menos un reactor tubular. En una realización adicional, el al menos un reactor de autoclave y el al menos un reactor tubular están conectados en serie.
- También se describe una composición polimérica formada por un proceso inventivo.
- 35 Opcionalmente, la composición de polímero formada por el proceso inventivo tiene una densidad mayor que o igual a 0,90 gramos por centímetro cúbico (g/cc).
- Opcionalmente, la composición de polímero formada por el proceso de la invención tiene un índice de fusión (I2) de 0,1 a 100 decagramos por minuto (dg/min).
- 40 Opcionalmente, la composición de polímero tiene un porcentaje de cristalinidad de al menos 45 por ciento, según se determina por calorimetría diferencial de barrido (DSC).
- Opcionalmente, la composición de polímero tiene un porcentaje de cristalinidad de al menos 50 por ciento, según se determina por DSC.
- Opcionalmente, la composición de polímero tiene al menos un punto de fusión mayor que 115°C o mayor que 120°C, o mayor que 125°C, según lo determinado por DSC.
- 45 Opcionalmente, la composición de polímero tiene un punto de fusión mayor que 115°C, o mayor que 120°C o mayor que 125°C, según lo determinado por DSC.
- Opcionalmente, la composición de polímero tiene un calor de fusión mayor que 165 J/g o mayor que 170 J/g, según

lo determinado por DSC.

Opcionalmente, la composición de polímero tiene una relación de carbonilo <0,040 o <0,035 o <0,030 o <0,025 o <0,020 o <0,015.

- 5 Opcionalmente, la composición polimérica tiene un contenido de aluminio ≤ 60 ppm en masa o ≤ 55 ppm en masa o ≤ 50 ppm en masa o ≤ 45 ppm en masa o ≤ 40 ppm en masa o ≤ 35 ppm en masa, basado en el peso de la composición polimérica, según lo determinado por el método de activación de neutrones.

- 10 Opcionalmente, la composición de polímero tiene una fracción determinada por Fraccionamiento de Elución por Cristalización (CEF), a una temperatura de al menos 85°C, de al menos 5 por ciento en peso (% en peso, basado en el peso de la composición de polímero), y que tiene un valor t_{refBR} (un parámetro de ramificación de cadena larga determinado a partir de datos CEF como se describe en Yau, Wallace W., "Examples of Using 3D-GPC-TREF for Polyolefin Characterization", Macromol. Symp. 2007, 257, 29-45), superior a 0,5.

En una realización, el primer polímero a base de etileno tiene una densidad de 0,920 a 0,95 g/cc.

En una realización, el primer polímero basado en etileno tiene una densidad de 0,930 a 0,970 g/cc, o 0,930 a 0,960 g/cc, o 0,930 a 0,950 g/cc, o 0,935 a 0,945 g/cc.

- 15 En una realización, el primer polímero a base de etileno tiene un índice de fusión (I2) de 0,1 a 100 dg/min.

En una realización, el primer polímero a base de etileno tiene un índice de fusión (I2) de 0,5 a 30 dg/min.

En una realización, el primer polímero basado en etileno tiene un índice de fusión (I2) de 0,1 a 20 dg/min, o de 0,3 a 15 dg/min, o de 0,5 a 10 dg/min, o de 0,8 a 5 dg/min.

En una realización, el segundo polímero basado en etileno tiene una densidad de 0,920 a 0,95 g/cc.

- 20 En una realización, el segundo polímero a base de etileno tiene una densidad de 0,930 a 0,970 g/cc, o de 0,930 a 0,960 g/cc, o de 0,930 a 0,950 g/cc, o de 0,935 a 0,945 g/cc.

En una realización, el segundo polímero a base de etileno tiene un índice de fusión (I2) de 0,1 a 100 dg/min.

En una realización, el segundo polímero basado en etileno tiene un índice de fusión (I2) de 0,5 a 30 dg/min.

- 25 En una realización, el segundo polímero basado en etileno tiene un índice de fusión (I2) de 0,1 a 20 dg/min, o de 0,3 a 15 dg/min, o de 0,5 a 10 dg/min, o de 0,8 a 5 dg/min.

También se describe una composición que comprende un polímero a base de etileno formado por el proceso de una cualquiera de las realizaciones anteriores.

Opcionalmente, la composición de polímero tiene una densidad de 0,920 a 0,95 g/cc.

- 30 Opcionalmente, la composición de polímero tiene una densidad de 0,930 a 0,970 g/cc, o de 0,930 a 0,960 g/cc, o de 0,930 a 0,950 g/cc, o de 0,935 a 0,945 g/cc.

Opcionalmente, la composición polimérica tiene un índice de fusión (I2) de 0,1 a 100 dg/min.

Opcionalmente, la composición polimérica tiene un índice de fusión (I2) de 0,5 a 30 dg/min.

Opcionalmente, la composición polimérica tiene un índice de fusión (I2) de 0,1 a 20 dg/min, o de 0,3 a 15 dg/min, o de 0,5 a 10 dg/min, o de 0,8 a 5 dg/min.

- 35 Opcionalmente, la composición de polímero comprende $\geq 50\%$ en peso o $\geq 60\%$ en peso o $\geq 70\%$ en peso o $\geq 80\%$ en peso del segundo polímero basado en etileno, basado en el peso de la composición de polímero.

Opcionalmente, la composición de polímero comprende $\geq 85\%$ en peso o $\geq 90\%$ en peso o $\geq 95\%$ en peso o $\geq 98\%$ en peso del segundo polímero basado en etileno, basado en el peso de la composición de polímero.

- 40 La composición polimérica puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en este documento.

También se describe una composición que comprende una composición polimérica inventiva y al menos un aditivo.

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

También se describe un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de una composición polimérica inventiva o una composición inventiva.

- 45 En una realización, el iniciador de radicales libres C-C está presente en una cantidad mayor que o igual a 0,001 gramos

por kilogramo (g/kg), adicionalmente mayor que 0,005 g/kg, adicionalmente mayor que 0,008 g/kg, adicionalmente mayor que 0,01 g/kg del etileno alimentado a la reacción de polimerización.

En una realización, el iniciador de radicales libres C-C tiene una temperatura de descomposición mayor que o igual a (>) 125°C, o > 130°C, o > 150°C, o > 180°C, o > 200°C o > 250°C, basado en mediciones de calorimetría diferencial de barrido (DSC).

En una realización, el proceso comprende poner en contacto etileno y, opcionalmente, uno o más comonómeros de alfa-olefina, con al menos dos iniciadores de radicales libres C-C.

También se describe una composición que comprende un polímero a base de etileno formado por el proceso de una cualquiera de las realizaciones anteriores.

Opcionalmente, la composición de polímero comprende $\leq 50\%$ en peso, adicionalmente $\leq 20\%$ en peso, adicionalmente $\leq 10\%$ en peso de un polietileno de baja densidad, por ejemplo, LDPE, y en donde el polietileno de baja densidad se forma en la Etapa B.

Opcionalmente, la composición de polímero comprende $\geq 1\%$ en peso, adicionalmente $\geq 2\%$ en peso, adicionalmente $\geq 5\%$ en peso de un polietileno de baja densidad, por ejemplo, LDPE, y en donde el polietileno de baja densidad se forma en la Etapa B.

Opcionalmente, la composición polimérica de esta invención tiene un factor de disipación no mayor que $1,49 \times 10^{-4}$ radianes a 2,47 GHz, preferiblemente no mayor que $1,45 \times 10^{-4}$ radianes a 2,47 GHz y más preferiblemente no mayor que $1,43 \times 10^{-4}$ radianes a 2,47 GHz.

Opcionalmente, el índice de fusión (I2, 190°C/2,16 kg) de la composición polimérica es de 0,1-100 g/10 min, o de 0,25-50 g/10 min, o de 0,5-20 g/10 min.

Opcionalmente, la composición de polímero tiene una densidad de 0,90 a 0,97 g/cc, preferiblemente de 0,91 a 0,96 g/cc, más preferiblemente de 0,920 a 0,950 g/cc.

Opcionalmente, la composición polimérica tiene una distribución de peso molecular a partir de la calibración convencional de la cromatografía de permeación en gel de triple detector (GPC) de 3 a 20, o de 3,5 a 15, o de 5 a 10.

Opcionalmente, la composición polimérica comprende $\geq 0,1$ ramificaciones de amilo (C5) por 1000 átomos de carbono, o $\geq 0,5$ ramificaciones de amilo por 1000 átomos de carbono, o > 1 ramificación de amilo por 1000 átomos de carbono según lo determinado por ^{13}C NMR.

Opcionalmente, la composición de polímero 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 como se determina por el balance de masa de componentes oxigenados añadidos al proceso de polimerización.

También se describe una composición que comprende (i) una composición polimérica obtenida por el proceso de esta invención, y (ii) uno o más aditivos.

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

También se describe una composición que comprende el segundo polímero a base de etileno de esta invención.

En una realización, el segundo polímero basado en etileno se forma a partir de una mezcla de reacción que comprende el primer polímero basado en etileno, etileno y el iniciador de radicales libres C-C.

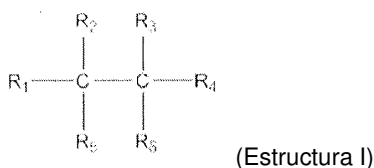
Opcionalmente, la composición que comprende el segundo polímero basado en etileno de esta invención también comprende uno o más polímeros basados en olefina.

También se describe un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de una composición inventiva como se describe en el presente documento. Opcionalmente, el artículo es una película o un recubrimiento.

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

Iniciadores de radicales libres C-C

Los iniciadores de radicales libres carbono-carbono ("C-C") utilizados en la práctica de esta invención comprenden solo carbono e hidrógeno, y tienen la Estructura I:



en donde R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ y R₆ son cada uno, independientemente, hidrógeno o un grupo hidrocarbilo y en donde opcionalmente, dos o más grupos R (R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ y R₆) forman una estructura de anillo, con la condición de que al menos uno de R₂ y R₅ y al menos uno de R₃ y R₆ es un grupo hidrocarbilo de al menos dos átomos de carbono.

5 En una realización, uno o más de los grupos R₁-R₆ son alifáticos.

En una realización, uno o más de los grupos R₁-R₆ son alquilo.

En una realización, uno o más de los grupos R₁-R₆ son arilo.

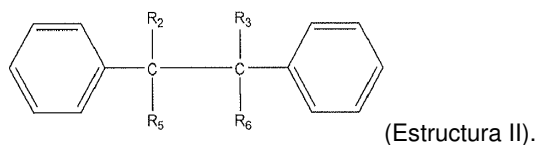
En una realización, dos o más de los grupos R₁-R₆ son arilo.

En una realización, R₁ y R₄ son arilo, preferiblemente fenilo.

10 En una realización, R₁ y R₄ son arilo, y uno de R₂ y R₅ y uno de R₃ y R₆ es hidrógeno

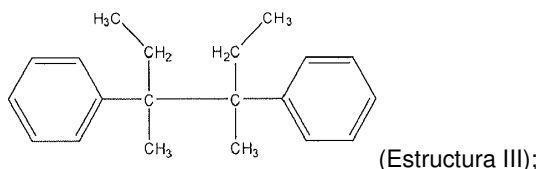
En una realización, R₁ y R₄ son arilo, y uno de R₂ y R₅ y uno de R₃ y R₆ es un alquilo de C₂-C₁₀ y el otro de R₂ y R₅ y el otro de R₃ y R₆ es hidrógeno

En una realización, R₁ y R₄ son los mismos o diferentes radicales arilo. En una realización adicional, R₁ y R₄ son cada uno fenilo, por ejemplo, Estructura II; y en donde R₂, R₃, R₅ y R₆ son cada uno como se describe arriba:

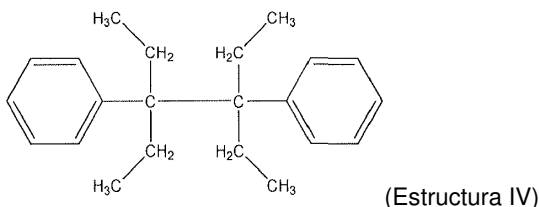


15 En una realización, R₂-R₃ y R₅-R₆ son los mismos o diferentes radicales alquilo, más preferiblemente los mismos o diferentes radicales alquilo C₁₋₆, e incluso más preferiblemente el mismo radical alquilo C₁₋₄ de cadena lineal.

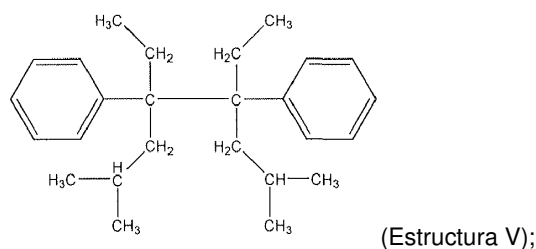
Los iniciadores representativos de C-C incluyen, pero no se limitan a, las siguientes Estructuras III-VIII, como se indica a continuación: 3,4-dimetil-3,4-difenil hexano (Estructura III),



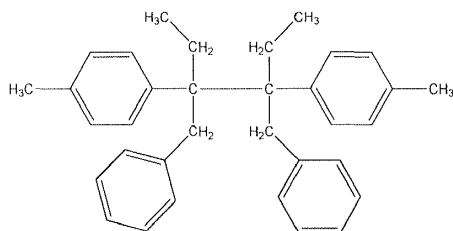
20 y 3,4-dietil-3,4-difenil hexano (Estructura IV),



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

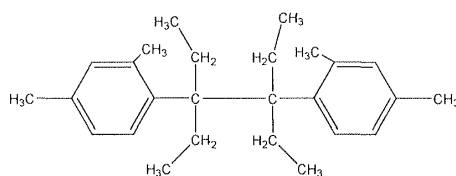


3,4-dibencil-3,4-ditolil hexano (DBnDTH) (Estructura VI),



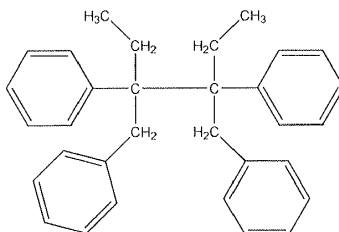
Estructura VI;

3,4-dietyl-3,4-di (dimetilfenil) hexano (Estructura VII),



Estructura VII

5 y 3,4-dibencil-3,4-difenil hexano (Estructura VIII),



Estructura VIII.

Otros iniciadores C-C incluyen aquellos de Estructura I y se describen en tales publicaciones como WO 2012/096962, WO 2012/074812, US 2010/0108357, EP 1 944 327, USP 5,268,440, USP 6,967,229 y US 2006/0047049. Los iniciadores C-C se pueden usar solos o en combinación entre sí.

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

Un iniciador C-C puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en este documento. En aquellas realizaciones en las que el iniciador C-C se usa en combinación con uno o más de otros iniciadores C-C, solo uno de los iniciadores C-C debe tener al menos uno de R₂ y R₅ y al menos uno de R₃ y R₆ como un grupo hidrocarbilo de al menos dos átomos de carbono. En tales realizaciones, un iniciador C-C de Estructura I comprende al menos 25% en peso, preferiblemente al menos 50% en peso, más preferiblemente más de 50% en peso e incluso más preferiblemente al menos 75% en peso, de la cantidad total de iniciador C-C usado en el proceso.

Polimerización

- 25 El ensuciamiento en los reactores de alta presión puede ocurrir debido al LDPE de fondo de alto peso molecular, iniciado ya sea térmicamente o por oxígeno adventicio en el sistema. Se puede usar un agente de transferencia de cadena de hidrocarburo para reducir el peso molecular y disminuir las tendencias de ensuciamiento de este LDPE de fondo.

- 30 En un proceso comercial, típicamente todos los compuestos polares producidos en el reactor se reciclarán al frente del reactor y desactivarán un catalizador molecular. Estos compuestos polares pueden incluir productos de descomposición de los peróxidos típicamente utilizados para hacer que la porción de LDPE de la composición de polímero o el eliminador de catalizador polar añadidos después del primer reactor para evitar una mayor polimerización. Para los procesos inventivos descritos en el presente documento, estas impurezas pueden evitarse usando un iniciador de radicales libres carbono-carbono como se describió anteriormente.

- 35 El proceso inventivo se puede operar en una o más configuraciones de reactores de tubo, reactores de autoclave o de autoclave/tubo. En una realización, la división entre el primer polímero basado en etileno y el segundo polímero

basado en etileno se controla en el proceso del tubo usando diferentes longitudes del tubo para cada zona de reacción. En otra realización, en un proceso de autoclave/tubo o autoclave, la división entre diferentes zonas se controla dividiendo el autoclave en zonas separadas con deflectores. Cada zona se puede usar para producir el primer polímero a base de etileno o el segundo polímero a base de etileno.

- 5 El etileno utilizado para la producción de los polímeros a base de etileno puede ser etileno purificado, que se obtiene eliminando los componentes polares de una corriente de reciclaje de bucle y de etileno recién preparado.

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

En una realización, el primer polímero basado en etileno es un copolímero de etileno/alfa-olefina.

En otra realización, el primer polímero a base de etileno es un polietileno lineal de baja densidad.

- 10 En otra realización, el primer polímero basado en 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 como alternativa, los comonómeros de α -olefina pueden tener de 3 a 8 átomos de carbono. Los comonómeros de α -olefina ilustrativos 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.

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

En otra realización, la composición de polímero comprende un polietileno de baja densidad libre, por ejemplo, sin reaccionar con un agente de ramificación o CTA.

- 20 En otra realización, el segundo polímero basado en etileno comprende, en forma polimerizada, 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, por ejemplo, pueden tener de 3 a 10 átomos de carbono; o, como alternativa, los comonómeros de α -olefina, por ejemplo, pueden tener de 3 a 8 átomos de carbono. Los comonómeros de α -olefina ilustrativos 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

25 **Aditivos**

Una composición polimérica puede comprender al menos un aditivo. Los aditivos incluyen, entre otros, estabilizadores, plastificantes y cargas. Los estabilizadores incluyen, por ejemplo, antioxidantes, como IRGANOX™ 1010 e IRGAFOS™ 168 (Ciba Specialty Chemicals; Glattbrugg, Suiza). En general, los polímeros se tratan con uno o más estabilizadores antes de una extrusión u otros procesos de fusión. En otros procesos de realización, otros aditivos

30 poliméricos incluyen, pero no se limitan a, absorbentes de luz ultravioleta, agentes antiestáticos, pigmentos, colorantes, agentes nucleantes, cargas, agentes deslizantes, retardantes de fuego, plastificantes, ayudas al procesado, lubricantes, estabilizadores, inhibidores de humo, agentes de control de viscosidad y agentes antibloqueo. La composición de polímero a base de etileno puede, por ejemplo, comprender menos del 10 por ciento en peso combinado de uno o más aditivos, en base al peso de la composición final.

- 35 Las cargas incluyen, pero no se limitan a, partículas orgánicas o inorgánicas, que incluyen arcillas, talco, dióxido de titanio, zeolitas, metales en polvo, fibras orgánicas o inorgánicas, incluidas fibras de carbono, fibras de nitrato de silicio, alambre o malla de acero, y cordones de nylon o poliéster, partículas de tamaño nano, arcillas.

- Las composiciones poliméricas pueden combinarse o mezclarse con otros polímeros, tales como otros polímeros basados en olefinas. Los polímeros incluyen, por ejemplo, polímeros termoplásticos y no termoplásticos que incluyen
- 40 polímeros naturales y sintéticos. Los polímeros ilustrativos para combinación incluyen polipropileno, (tanto polipropileno modificador de impacto, polipropileno isotáctico, polipropileno atáctico y copolímeros aleatorios de etileno/propileno), diversos tipos de polietileno, incluidos LDPE de radicales libres de alta presión, LLDPE de Ziegler-Natta, PE de metalloceno, que incluye PE de reactor múltiple (mezclas "en reactor" de PE de Ziegler-Natta y PE de metalloceno, tales como los productos descritos en las patentes de EE.UU. Nos. 6,545,088 (Kolthammer, et al.); 6,538,070 (Cardwell, et al.); 6,566,446 (Parikh, et al.); 5,844,045 (Kolthammer, et al.); 5,869,575 (Kolthammer, et al.); y 6,448,341 (Kolthammer, et al.)), etileno-acetato de vinilo (EVA), copolímeros de etileno/alcohol vinílico, poliestireno, poliestireno modificado por impacto, ABS, copolímeros de bloque de estireno/butadieno y sus derivados hidrogenados (SBS y SEBS) y poliuretanos termoplásticos. También se pueden utilizar polímeros homogéneos, como plastómeros y elastómeros de olefina, copolímeros a base de etileno y propileno (por ejemplo, polímeros disponibles bajo la
- 45 designación comercial VERSIFY™ Plastomers & Elastomers (The Dow Chemical Company), SURPASS™ (Nova Chemicals) y VISTAMAXX™ (ExxonMobil Chemical Co.)).

Aplicaciones

Las composiciones poliméricas pueden emplearse en una variedad de procesos de fabricación termoplástica convencionales para producir artículos útiles, que incluyen objetos que comprenden al menos una capa de película,

tal como una película monocapa, o al menos una capa en una película multicapa preparada por colada, soplado, calandrado, o procesos de recubrimiento por extrusión; artículos moldeados, tales como artículos moldeados por soplado, moldeados por inyección o rotomoldeados; extrusiones; fibras; y telas tejidas o no tejidas.

Definiciones

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

10 El término "composición polimérica", como se usa en el presente documento, se refiere a una composición que comprende al menos un polímero basado en etileno, y típicamente comprende al menos dos polímeros basados en etileno. Estas composiciones también pueden incluir el primer polímero a base de etileno sin reaccionar, como se describe en el presente documento, y/o un polímero a base de etileno polimerizado por radicales libres (por ejemplo, LDPE).

15 El segundo polímero basado en etileno, como se describe en el presente documento, se forma al menos a partir de lo siguiente: a) el primer polímero basado en etileno, como se describe en el presente documento, y b) etileno. En una realización preferida, la cantidad de etileno polimerizado en el segundo polímero basado en etileno es mayor del 60 por ciento en peso, preferiblemente mayor del 80 por ciento en peso, preferiblemente mayor del 90 por ciento en peso, basado en el peso del segundo polímero basado en etileno.

20 El término "polímero", como se usa en el presente documento, se refiere a un compuesto polimérico preparado mediante polimerización de monómeros, ya sea del mismo tipo o de tipo diferente. El término genérico polímero abarca así el término homopolímero (empleado para referirse a polímeros preparados a partir de un solo tipo de monómero, con el entendimiento de que se pueden incorporar trazas de impurezas en la estructura del polímero), y el término interpolímero como se define más adelante en este documento. Pueden incorporarse trazas de impurezas en y/o dentro de un polímero.

25 El término "interpolímero", como se usa en el presente documento, se refiere a polímeros preparados mediante la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. El término genérico interpolímero, por lo tanto, incluye copolímeros (empleados para referirse a polímeros preparados a partir de dos tipos diferentes de monómeros) y polímeros preparados a partir de más de dos tipos diferentes de monómeros.

30 El término "polímero a base de olefina", como se usa en el presente documento, se refiere a un polímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria de monómero de olefina, por ejemplo etileno o propileno (basado en el peso del polímero), y opcionalmente puede comprender uno o más comonómeros.

El término "polímero a base de etileno", como se usa en este documento, se refiere a un polímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria de monómero de etileno (basado en el peso del polímero), y opcionalmente puede comprender uno o más comonómeros.

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

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

40 El término "hidrocarburo", como se usa en el presente documento, se refiere a un compuesto químico que comprende solo átomos de hidrógeno y carbono.

El término "catalizador molecular", como se usa en el presente documento, se refiere a un catalizador que puede definirse por una estructura molecular. Este término no incluye catalizadores Ziegler-Natta, que pueden definirse por más de una estructura molecular.

45 El término "compuesto que contiene boro", como se usa en el presente documento, se refiere a un compuesto químico que contiene al menos un átomo de boro.

El término "zona de reacción", como se usa en el presente documento, se refiere a una zona en un reactor donde la reacción de polimerización se inicia mediante la adición de un catalizador y/o cocatalizador y/o radicales libres y/o componentes que se disocian y/o generan radicales libres.

50 El término "primeras condiciones de polimerización" como se usa en el presente documento, se refiere a las condiciones de una zona de reacción, por ejemplo, una primera zona de reacción, en la que se pone en contacto etileno con el catalizador molecular para producir el primer polímero basado en etileno. Las condiciones incluyen la temperatura y presión de la primera zona de reacción como se describe en el presente documento.

El término "segundas condiciones de polimerización", como se usa en el presente documento, se refiere a las condiciones de una zona de reacción, por ejemplo, una segunda zona de reacción, en la que el primer polímero basado en etileno se pone en contacto con etileno adicional y el iniciador de radicales libres carbono-carbono para producir el segundo polímero a base de etileno. Las condiciones incluyen la temperatura y presión de la segunda zona de reacción como se describe en el presente documento.

Los términos "que comprende", "que incluye", "que tiene" y sus derivados, no pretenden excluir la presencia de ningún componente, etapa o procedimiento adicional, independientemente de si el mismo se describe específicamente o no. Para 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 no, 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 no específicamente delineado o listado.

Métodos de ensayo

A menos que se indique lo contrario, todos los métodos de ensayo son actuales a la fecha de presentación de esta solicitud.

Densidad

Las muestras para mediciones de densidad se prepararon de acuerdo con la norma ASTM D 4703-10. Las muestras se prensaron a 374 °F (190°C) durante cinco minutos, a 10.000 psi (68 MPa). La temperatura se mantuvo a 374 °F (190°C) durante los cinco minutos anteriores, y después la presión se incrementó a 30.000 psi (207 MPa) durante tres minutos. Esto fue seguido de un mantenimiento a un minuto a 70°F (21°C) y 30.000 psi (207 MPa). Las mediciones se realizaron dentro de una hora del prensado de la muestra utilizando la norma ASTM D792-08, Método B.

Índice de fusión

El índice de fusión (MI I2 o I2) se midió de acuerdo con la norma ASTM D 1238-10, Condición 190 ° C/2,16 kg, Método B, y se informó en gramos eluidos por 10 minutos.

Calorimetría diferencial de barrido

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) se puede utilizar para medir el comportamiento de fusión y cristalización de un polímero en un amplio intervalo de temperaturas. Por ejemplo, para realizar este análisis se utilizó el TA Instruments Q1000 DSC, equipado con un RCS (sistema de enfriamiento refrigerado) y un inyector automático. Durante el ensayo, se usó un flujo de gas de purga de nitrógeno de 50 ml/min. Cada muestra se presionó en estado fundido en una película delgada a aproximadamente 175°C; la muestra fundida se enfrió después a temperatura ambiente (~25°C). Se extrajo una muestra de 3-10 mg de "6 mm de diámetro" del polímero enfriado, se pesó, se colocó en una bandeja de aluminio ligera (~50 mg) y se engarzó. Después se realizó el análisis para determinar sus propiedades térmicas.

El comportamiento térmico de la muestra se determinó aumentando la temperatura de la muestra hacia arriba y hacia abajo para crear un perfil de flujo de calor versus a un perfil de temperatura. Primero, la muestra se calienta rápidamente a 180°C y se mantiene isotérmica durante 3 minutos, para eliminar su historial térmico. A continuación, la muestra se enfría a -40°C, a una velocidad de enfriamiento de 10°C/minuto, y se mantiene isotérmica a -40°C durante 3 minutos. La muestra se calentó después a 150°C (esta es la rampa de "segundo calor") a una velocidad de calentamiento de 10°C/minuto. Se registran las curvas de enfriamiento y segundo calentamiento. La curva fría se analiza estableciendo puntos finales de referencia desde el comienzo de la cristalización a -20°C. La curva de calor se analiza estableciendo puntos finales de referencia desde -20°C hasta el final de la fusión. Los valores determinados son la temperatura de fusión máxima (T_m), la temperatura máxima de cristalización (T_c), el calor de fusión (H_f) (en julios por gramo), y el porcentaje calculado (%) de cristalinidad para muestras de polietileno utilizando la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Cristalinidad} = (H_f) / (292 \text{ J/g}) \times 100.$$

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

Cromatografía de permeación en gel con detector triple (TDGPC) - Datos convencionales de GPC

Se usó un sistema de cromatografía de permeación en gel de triple detector (3D-GPC o TDGPC) que consta de un cromatógrafo de alta temperatura Modelo 220 de Polymer Laboratories (ahora Agilent), equipado con un detector de dispersión de luz láser (LS) de 2 ángulos Modelo 2040 (Detectores de precisión, ahora Agilent), un detector infrarrojo IR-4 de Polymer Char (Valencia, España) y un viscosímetro de solución capilar (DP) de 4 capilares (Viscotek, ahora Malvern). La adquisición de datos se realizó utilizando la caja de adquisición de datos Polymer Char DM 100 y el

programa informático relacionado (Valencia, España). El sistema también estaba equipado con un dispositivo de desgasificación de disolventes en línea de Polymer Laboratories (ahora Agilent).

Se utilizaron columnas GPC de alta temperatura que consisten en cuatro columnas A LS mixtas de 30 cm y 20 µm de Polymer Laboratories (ahora Agilent). El compartimento del carrusel de muestras se hizo funcionar a 140°C, y el compartimento de la columna se hizo funcionar a 150°C. Las muestras se prepararon a una concentración de 0,1 gramos de polímero en 50 mililitros de disolvente. El disolvente cromatográfico y el disolvente de preparación de muestras era 1,2,4-triclorobenceno (TCB) que contenía 200 ppm de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT). El disolvente se roció con nitrógeno. Las muestras de polímero se agitaron suavemente a 160°C durante cuatro horas. El volumen de inyección era de 200 microlitros. La velocidad de flujo a través del GPC se ajustó a 1,0 ml/minuto.

La calibración de la columna y los cálculos del peso molecular de la muestra se realizaron con el programa informático Polymer Char "GPC One". La calibración de las columnas GPC se realizó con 21 patrones de poliestireno de distribución de peso molecular estrecho. Los pesos moleculares de los patrones de poliestireno oscilaron entre 580 y 8.400.000 g/mol, y se organizaron en 6 mezclas "cóctel", con al menos una década de separación entre los pesos moleculares individuales.

Los pesos moleculares máximos de los patrones de poliestireno se convirtieron en pesos moleculares de polietileno utilizando la siguiente ecuación (como se describe en Williams y Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)): $M_{polietileno} = A(M_{poliestireno})^B$, aquí B tiene un valor de 1,0, y el valor determinado experimentalmente de A es alrededor de 0,38 a 0,44.

La curva de calibración de la columna se obtuvo ajustando un polinomio de primer orden a los respectivos puntos de calibración equivalentes de polietileno obtenidos de la ecuación anterior a los volúmenes de elución observados.

El número, peso y pesos moleculares promedio z se calcularon de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$\overline{Mn} = \frac{\sum Wf_i}{\sum (Wf_i / M_i)} \quad \overline{Mw} = \frac{\sum (Wf_i * M_i)}{\sum Wf_i} \quad \overline{Mz} = \frac{\sum (Wf_i * M_i^2)}{\sum (Wf_i * M_i)}$$

dónde, Wf_i es la fracción en peso del componente i -ésimo y M_i es el peso molecular del componente i -ésimo. La distribución de peso molecular (MWD) se expresó como la relación entre el peso molecular promedio en peso ($\overline{Mw}$) y el peso molecular promedio en número ($\overline{Mn}$).

El valor A se determinó ajustando el valor A en la ecuación de Williams y Ward hasta $\overline{Mw}$, el peso molecular promedio en peso calculado usando la ecuación anterior, y el volumen de retención polinomial correspondiente coincidió con el valor determinado independientemente de $\overline{Mw}$ obtenido de acuerdo con la referencia de homopolímero lineal con un peso molecular promedio en peso conocido de 115.000 g/mol.

Índice de ramificación gpcBR mediante GPC de Triple Detector (TDGPC)

El índice de ramificación de gpcBR se determinó calibrando primero los detectores de dispersión de luz, viscosidad y concentración como se ha descrito anteriormente. Las líneas de base se restaron de los cromatogramas de dispersión de luz, viscosímetro y concentración. Después se establecieron ventanas de integración para garantizar la integración de todo el intervalo de volumen de retención de bajo peso molecular en los cromatogramas de dispersión de luz y viscosímetro que indican la presencia de polímero detectable del cromatograma de índice de refracción. A continuación se utilizaron patrones de polietileno lineal para establecer constantes Mark-Houwink de polietileno y poliestireno. Al obtener las constantes, los dos valores se usaron para construir dos calibraciones convencionales de referencia lineal para el peso molecular del polietileno y la viscosidad intrínseca del polietileno en función del volumen de elución, como se muestra en las ecuaciones (9) y (10):

$$M_{PE} = \left(\frac{K_{PS}}{K_{PE}} \right)^{\frac{1}{\alpha_{PE} + 1}} \cdot M_{PS}^{\frac{\alpha_{PS} + 1}{\alpha_{PE} + 1}} \quad [\eta]_{PE} = K_{PS} \cdot M_{PS}^{\alpha_{PS} + 1} / M_{PE} \quad (EC 9), \quad (EC 10)$$

El índice de ramificación gpcBR es un método robusto para la caracterización de ramificación de cadena larga como se describe en Yau, Wallace W., "Examples of Using 3D-GPC - TREF for Polyolefin Characterization", Macromol. Symp., 2007, 257, 29-45. El índice evita los cálculos 3D-GPC "corte por corte" utilizados tradicionalmente en la determinación de los valores de g' y los cálculos de frecuencia de ramificación, a favor de áreas detectoras de polímeros completos. A partir de los datos de TDGPC, se puede obtener el peso molecular promedio de peso absoluto de la muestra ($\overline{Mw}$, Abs) mediante el detector de dispersión de luz (LS), utilizando el método de área de pico. El método evita la relación "corte por corte" de la señal del detector de dispersión de luz sobre la señal del detector de concentración, como se requiere en una determinación de g' tradicional.

Con TDGPC, las viscosidades intrínsecas de la muestra también se obtuvieron independientemente usando las Ecuaciones (11). El cálculo del área en este caso ofrece más precisión, ya que, como un área de muestra general, es

mucho menos sensible a la variación causada por el ruido del detector y la configuración 3D-GPC en los límites de línea de base e integración. Más importante, el cálculo del área de pico no se vio afectado por las compensaciones de volumen del detector. De manera similar, la viscosidad intrínseca (IV) de la muestra de alta precisión se obtuvo mediante el método de área que se muestra en la Ecuación (11):

$$IV = [\eta] = \sum_i w_i IV_i = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) IV_i = \frac{\sum_i C_i IV_i}{\sum_i C_i} = \frac{\sum_i DP_i}{\sum_i C_i} = \frac{DP \text{ Area}}{Conc. \text{ Area}}$$

5 (EC 11), donde DPi representa la señal de presión diferencial monitorizada directamente desde el viscosímetro en línea.

Para determinar el índice de ramificación de gpcBR, se usó el área de elución de dispersión de luz para el polímero de muestra para determinar el peso molecular de la muestra. El área de elución del detector de viscosidad para el polímero de muestra se usó para determinar la viscosidad intrínseca (IV o $[\eta]$) de la muestra.

10 Inicialmente, el peso molecular y la viscosidad intrínseca para una muestra estándar de polietileno lineal, como SRM1475a o un equivalente, se determinaron utilizando las calibraciones convencionales ("cc") para el peso molecular y la viscosidad intrínseca en función del volumen de elución:

$$[\eta]_{cc} = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) IV_i = \sum_i w_i IV_{cc,i}$$

(EC 12). La ecuación (13) se usó para determinar el índice de ramificación gpcBR:

$$gpcBR = \left[\left(\frac{[\eta]_{cc}}{[\eta]} \right) \cdot \left(\frac{M_w}{M_{w,cc}} \right)^{\alpha_{PS}} - 1 \right]$$

15 (EC 13), en donde $[\eta]$ es la viscosidad intrínseca medida, $[\eta]_{cc}$ es la viscosidad intrínseca de la calibración convencional (o GPC conv), M_w es el peso molecular promedio ponderal medido y $M_{w,cc}$ es el peso molecular promedio ponderal de la calibración convencional. El peso molecular promedio ponderal mediante dispersión de la luz (LS) se conoce comúnmente como "peso molecular promedio ponderal absoluto" o " M_w (abs)". El $M_{w,cc}$ del uso de la curva de calibración de peso molecular GPC convencional ("calibración convencional") se denomina a menudo como "peso molecular de la cadena principal del polímero", "peso molecular promedio ponderal convencional" y " M_w (conv)".

20 Todos los valores estadísticos con el subíndice "cc o conv" se determinan utilizando sus respectivos volúmenes de elución, la calibración convencional correspondiente como se describió anteriormente y la concentración (C_i). Los valores que no están en subíndice son valores medidos basados en el detector de masa, LALLS y áreas de viscosímetro. El valor de K_{PE} se ajusta iterativamente, hasta que la muestra de referencia lineal tenga un valor medido de gpcBR de cero. Por ejemplo, los valores finales para α y Log K para la determinación de gpcBR en este caso particular son 0,725 y -3,355, respectivamente, para polietileno, y 0,722 y -3,993, respectivamente, para poliestireno.

25 Una vez que se han determinado los valores de K y α usando el procedimiento discutido previamente, el procedimiento se repitió usando las muestras ramificadas. Las muestras ramificadas se analizaron utilizando las constantes finales de Mark-Houwink como los mejores valores de calibración "cc".

30 La interpretación de gpcBR es sencilla. Para polímeros lineales, gpcBR estará cerca de cero, ya que los valores medidos por LS y la viscosimetría estarán cerca del patrón de calibración convencional. Para polímeros ramificados, gpcBR será mayor que cero, especialmente con altos niveles de ramificación de cadena larga, porque el peso molecular del polímero medido será mayor que el $M_{w,cc}$ calculado y el IV_{cc} calculado será mayor que el polímero medido IV. De hecho, el valor de gpcBR representa el cambio fraccional IV debido al efecto de contracción del tamaño molecular como resultado de la ramificación del polímero. Un valor de gpcBR de 0,5 o 2,0 significaría un efecto de contracción del tamaño molecular de IV al nivel de 50% y 200%, respectivamente, versus una molécula de polímero lineal de peso equivalente.

35 Para estos ejemplos particulares, la ventaja de usar gpcBR, en comparación con un "índice g" tradicional y los cálculos de frecuencia de ramificación, se debe a la mayor precisión de gpcBR. Todos los parámetros utilizados en la determinación del índice de gpcBR se obtienen con buena precisión y no se ven perjudicados por la baja respuesta del detector TDGPC a un alto peso molecular del detector de concentración. Los errores en la alineación del volumen del detector tampoco afectan la precisión de la determinación del índice gpcBR.

Cálculo de la frecuencia LCB

45 El LCB_f se calculó para cada muestra de polímero mediante el siguiente procedimiento: 1) Los detectores de dispersión de luz, viscosidad y concentración se calibraron con polietileno homopolímero NBS 1475 (o referencia equivalente); 2) Se corrigieron las compensaciones del detector de dispersión de luz y viscosímetro en relación con el detector de concentración como se describe anteriormente en la sección de calibración (ver referencias a Mourey y Balke); 3) Las líneas de base se restaron de los cromatogramas de dispersión de luz, viscosímetro y concentración y establecieron

ventanas de integración asegurándose de integrar todo el intervalo de volumen de retención de bajo peso molecular en el cromatograma de dispersión de luz que se puede observar desde el cromatograma de refractómetro; 4) Se estableció una línea de referencia homopolimérica lineal de polietileno Mark-Houwink inyectando un patrón con una polidispersidad de al menos 3,0, se calcula el archivo de datos (del método de calibración anterior) y registra la viscosidad intrínseca y el peso molecular de los datos corregidos de masa constante para cada corte cromatográfico; 5) Se analizó la muestra de interés, se calculó el archivo de datos (del método de calibración anterior) y se registraron la viscosidad intrínseca y el peso molecular de la constante de masa, datos corregidos para cada corte cromatográfico. A pesos moleculares más bajos, la viscosidad intrínseca y los datos de peso molecular pueden necesitar ser extrapolados de tal manera que el peso molecular medido y la viscosidad intrínseca se aproximen asintóticamente a una curva de calibración GPC de homopolímero lineal; 6) La viscosidad intrínseca de referencia lineal del homopolímero se desplazó en cada punto (i) por el siguiente factor: $IV_i = IV_i \cdot 0,964$ donde IV es la viscosidad intrínseca; 7) El peso molecular de referencia lineal del homopolímero se desplazó por el siguiente factor: $M = M \cdot 1,037$ donde M es el peso molecular; 8) La g' en cada corte cromatográfico se calculó de acuerdo con la siguiente ecuación: $g' = (IV \text{ (LDPE)}/IV \text{ (referencia lineal)})$, en el mismo M.

El IV (referencia lineal) se calculó a partir de un ajuste polinomial de quinto orden de la referencia Mark-Houwink Plot y donde IV (referencia lineal) es la viscosidad intrínseca de la referencia de polietileno de homopolímero lineal (añadiendo una cantidad de SCB (ramificación de cadena corta) para tener en cuenta la retroalimentación a través de 6) y 7) con el mismo peso molecular (M)). Se asume que la relación IV es de uno a pesos moleculares inferiores a 3.500 g/mol para tener en cuenta la dispersión natural en los datos de dispersión de la luz. 9) El número de ramas en cada segmento de datos se calculó de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\left[\frac{IV_{LDPE}}{IV_{linea\text{referencia_lineal}}} \right]^{1.33} = \left[\left(1 + \frac{B_n}{7} \right)^{1/2} + \frac{4}{9} \frac{B_n}{\pi} \right]^{-1/2}$$

10) La cantidad promedio de LCB se calculó en todos los sectores (i), de acuerdo con la siguiente ecuación (EC. L):

$$LCB_{1000\%} = \frac{\sum_{M=3500}^i \left(\frac{B_{ni}}{14000} c_i \right)}{\sum c_i} \quad (\text{EC L}).$$

Resonancia magnética nuclear (^{13}C NMR)

Las muestras se prepararon añadiendo aproximadamente "3g" de una "mezcla 50/50 de tetracloroetano- d_2 /ortodichlorobenceno, que contenía 0,025 M $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$," a una muestra de polímero de "0,25 a 0,40 g", en un tubo de RMN de 10 mm. Se eliminó el oxígeno de la muestra purgando el espacio superior del tubo con nitrógeno. Las muestras se disolvieron y homogeneizaron calentando el tubo y su contenido a 145 °C-150°C utilizando un bloque de calentamiento y una pistola de calor. Cada muestra se inspeccionó visualmente para garantizar la homogeneidad.

Todos los datos fueron recogidos usando un espectrómetro Bruker de 400 MHz. Los datos se adquirieron utilizando un retraso de repetición de pulso de seis segundos, ángulos de giro de 90 grados y desacoplamiento restringido inverso, con una temperatura de muestra de 120°C. Todas las mediciones se realizaron en muestras que no giraban en modo bloqueado. Las muestras se dejaron equilibrar térmicamente durante siete minutos antes de la adquisición de datos. Los desplazamientos químicos de ^{13}C NMR se referenciaron internamente a la tríada EEE a 30,0 ppm. El valor "C6+" es una medida directa de las ramificaciones C6+ en LDPE, donde las ramificaciones largas no se distinguen de los "extremos de la cadena". El pico "32,2 ppm", que representa el tercer carbono del extremo de todas las cadenas o ramificaciones de seis o más carbonos, se usa para determinar el valor "C6+".

El contenido del grupo amilo del polímero a base de etileno se determina mediante ^{13}C NMR.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) para medir la temperatura de descomposición se realiza en un calorímetro Q200 de instrumentos TA a una velocidad de rampa de 10°C de 0 a 400°C en una atmósfera de nitrógeno con un tamaño de muestra de 7 a 10 miligramos (mg).

El contenido del grupo amilo del polímero a base de etileno se determina mediante ^{13}C NMR.

Método de Fraccionamiento por Elución y Cristalización (CEF)

La tecnología de Fraccionamiento por Elución y Cristalización (CEF) se realiza de acuerdo con Monrabal et al, Macromol. Symp. 257, 71-79 (2007). El instrumento CEF está equipado con un detector IR-4 o IR-5 (como el que se comercializa de PolymerChar, España) y un detector de dispersión de luz de dos ángulos Modelo 2040 (como los que se comercializan de Precision Detectors). Se instala una columna de protección de 10 micras de 50 mm x 4,6 mm (como la que se comercializa de PolymerLabs) antes del detector IR-4 o IR-5 en el horno del detector. Se obtienen orto-dichlorobenceno (ODCB, 99% de grado anhidro) y 2,5-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT) (como los disponibles comercialmente de Sigma-Aldrich). También se obtiene gel de sílice 40 (tamaño de partícula 0,2~0,5 mm) (como el

disponible comercialmente de EMD Chemicals). El gel de sílice se seca en un horno de vacío a 160°C durante al menos dos horas antes de su uso. El ODCB se rocía con nitrógeno seco (N₂) durante una hora antes de su uso. El nitrógeno seco se obtiene haciendo pasar nitrógeno a <90 psig sobre CaCO₃ y tamices moleculares de 5Å. El ODCB se seca adicionalmente añadiendo cinco gramos de sílice seca a dos litros de ODCB o bombeando a través de una columna o columnas empaquetadas con sílice seca entre 0,1 ml/min a 1.0 ml/min. Se añaden ochocientos miligramos de BHT a dos litros de ODCB si no se usa gas inerte como N₂ para purgar el vial de muestra. El ODCB seco con o sin BHT se denomina en lo sucesivo en el presente documento "ODCB-m". Se prepara una disolución de muestra, usando el muestreador automático, disolviendo una muestra de polímero en ODCB-m a 4 mg/ml con agitación a 160°C durante 2 horas. Se inyectan 300 µL de la disolución de muestra en la columna. El perfil de temperatura de CEF es: cristalización a 3°C/min de 110°C a 30°C, equilibrio térmico a 30°C durante 5 minutos (incluido el Tiempo de Elución de la Fracción Soluble que se establece en 2 minutos) y elución a 3°C/min de 30°C a 140°C. El caudal durante la cristalización es de 0,052 ml/min. El caudal durante la elución es de 0,50 ml/min. Los datos de la señal IR-4 o IR-5 se recogen en un punto de datos/segundo.

La columna CEF se empaqueta con perlas de vidrio a 125 µm ± 6% (como las disponibles comercialmente con lavado ácido de MO-SCI Specialty Products) con tubos inoxidables de 1/8 de pulgada de acuerdo con el documento U.S. 8,372,931. El volumen de líquido interno de la columna CEF está entre 2,1 ml y 2,3 ml. La calibración de temperatura se realiza usando una mezcla de polietileno lineal de material de referencia patrón NIST 1475a (1,0 mg/ml) y EICOSANE (2 mg/ml) en ODCB-m. La calibración consta de cuatro etapas: (1) calcular el volumen de retardo definido como la compensación de temperatura entre la temperatura de elución pico medida de EICOSANE menos 30,00°C; (2) restar la compensación de temperatura de la temperatura de elución de los datos de temperatura bruta CEF. Se observa que esta compensación de temperatura es una función de las condiciones experimentales, como la temperatura de elución, el caudal de elución, etc.; (3) crear una línea de calibración lineal que transforme la temperatura de elución en un intervalo de 30,00°C y 140,00°C de modo que el polietileno lineal NIST 1475a tenga un pico de temperatura de 101,00°C y EICOSANE tenga un pico de temperatura de 30,00°C, (4) para la fracción soluble medida isotérmicamente a 30°C, la temperatura de elución se extrapola linealmente usando la velocidad de calentamiento de elución de 3°C/min. Los picos de temperatura de elución informados se obtienen de modo que la curva de calibración de contenido de comonomero observada coincida con las reportadas previamente en el documento USP 8,372,931.

Relación de carbonilo

La relación de carbonilo se determinó mediante Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR). Películas de 10-15 mils de espesor se prensan en una cuña de acero de 15 mil entre dos láminas de polímero TEFLON™ calentándolas a alta presión (40.000 psi) a 190°C durante 30 segundos y después enfriando mediante temple a alta presión (40.000 psi) a 15°C durante 30 segundos. Los espectros de FTIR se recogen utilizando el siguiente instrumento y parámetros: Espectrómetro: Thermo Nicolet Nexus 470; Programa informático: OMNIC 8.3.103; Modo: transmisión; Fuente: IR; Detector: DTGS KBr; Número de barridos de muestra: 64; Resolución: 4 cm. El nivel relativo de grupos carbonilo se encuentra mediante la relación de las absorbancias a 1722 cm⁻¹ a la absorbancia a 2019 cm⁻¹ (espesor de polietileno (PE) interno).

Método de activación de neutrones para metales

Se preparan dos juegos de muestras duplicadas transfiriendo aproximadamente 3,5 gramos de muestra de polímero (por ejemplo, pélets) a viales de polietileno de 2 dram previamente limpiados. Los patrones se preparan para cada metal ensayado a partir de sus disoluciones patrón trazables NIST (Certi. Pure from SPEX) en viales de polietileno de 2 dram. Se diluyen con agua pura milli-Q a 6 ml y los viales se sellan con calor. Las muestras y los patrones se analizan para estos elementos, utilizando un reactor nuclear Mark I TRIGA. Las reacciones y condiciones experimentales utilizadas para estos elementos se resumen en la Tabla A a continuación. Las muestras se transfieren a viales no irradiados antes de realizar la espectroscopía gamma. Las concentraciones elementales se calculan utilizando el programa informático CANBERRA y la técnica comparativa estándar. ND significa No detectado en el límite de detección citado del sistema de medición NAA. La Tabla A proporciona parámetros de medición para la determinación de Al. Se pueden usar otras técnicas, conocidas en la técnica, como el balance de masa, para determinar el contenido de metal (por ejemplo, Al) en una composición de polímero.

Tabla A: Reacciones y condiciones experimentales utilizadas para elementos durante el NAA para Al

Elemento	Reacción nuclear	Isótopo	Media vida	Potencia del reactor	Tiempo de irradiación	Tiempo de espera	Tiempo de conteo	Energía gamma, keV
Al	²⁷ Al (n, γ) ²⁸ Al	²⁸ Al	2,24 m	250 kW	2 m	4 m	4,5 min	1778,5

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) para determinar la temperatura de descomposición se realiza en un calorímetro Q200 de TA instruments a una velocidad de rampa de 10 C de 0 a 400 C.

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 en placas de 50 mil a una frecuencia de 2,47 GHz utilizando el analizador de red de parámetros S Agilent 8753 ES con resonador dieléctrico de poste dividido compatible. Los siguientes parámetros se utilizan en el moldeo por compresión de las placas: 5 minutos a baja presión (500 psi) y 120 ° C, 5 minutos a alta presión (2500 psi) y 120°C, y enfriamiento con agua a temperatura ambiente.

Experimental

Equivalencia de Iniciadores de C-C a Peróxidos Tradicionales

Para mostrar que los iniciadores a base de carbono pueden polimerizar etileno de la misma manera que los peróxidos normales, se lleva a cabo una reacción de polimerización de etileno en las siguientes condiciones: presión – 28.000 psi, temperatura - 200-280°C, velocidad de alimentación de etileno - 12 lb/h (5,44 kg/h), tamaño del reactor - 300 ml.

Se evaluaron dos iniciadores diferentes, peróxido de di-tercbutilo (DTBP), un iniciador de peróxido típico y dietildifenilhexano (DEDPH), un iniciador basado en carbono. A cada temperatura, se determina la conversión de etileno por mol de iniciador y se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1: Eficiencia del iniciador

Iniciador	Temperatura del reactor (° C)	Eficiencia del iniciador (g PE/iniciador mol)
DEDPH	274	608.193
	260	620.983
	242	671.932
	223	748.249
	202	768.714
DTBP	276	646.730
	262	726.631
	243	761.618
	221	869.760

Como se puede ver, el iniciador DEDPH es capaz de producir polietileno de baja densidad en el mismo intervalo de temperatura y con la misma eficiencia de iniciador que el iniciador de peróxido comercial DTBP.

Envenenamiento de Catalizadores Moleculares con Iniciadores

Se diseña un ensayo simple para estudiar el efecto de envenenamiento de los peróxidos y los iniciadores basados en carbono en los catalizadores moleculares. Para este estudio, el iniciador a base de carbono utilizado es DEDPH y el iniciador de peróxido utilizado es TRIGONOX™ 101 vendido por Akzo-Nobel. En un vial de 40 ml dentro de una caja de guantes sin oxígeno y humedad, se añaden 10 ml de 1-octeno junto con un iniciador de radicales libres. Posteriormente se añaden 2 µmol de metaluminoxano modificado, 0,12 µmol de un cocatalizador de borato de anilio y 0,12 µmol de un catalizador molecular (CAT A). Esta combinación de catalizador comienza a polimerizar el octeno dando como resultado un aumento de temperatura medible que está directamente relacionado con la cantidad de polímero formado. Los resultados se muestran en la Tabla 2. A medida que aumenta el nivel de peróxido, la eficiencia del catalizador molecular disminuye como lo indica un aumento de temperatura reducido. En el caso del iniciador a base de carbono, aumentar el nivel de iniciador no afecta la eficiencia del catalizador molecular.

Tabla 2

Iniciador añadido (μmol)	Aumento de temperatura medido (° C)
TRIGONOX 101 (0) - línea de base	66
TRIGONOX 101 (12,6)	39
TRIGONOX 101 (25,2)	8,6
DEDPH (0) - línea de base	64
DEDPH (14,1)	62
DEDPH (28,2)	59

Polimerización Representativa - Dos Zonas de Reacción Separadas

5 Un reactor de autoclave continuo de "300 ml" de alta presión se separa en dos zonas iguales con un deflector, se presuriza con etileno a 28.000 psi, a un caudal de etileno de 15 lb/h (6,80 kg/h). Se añade propileno a la corriente de etileno al 3% en moles, basado en la cantidad total de etileno añadida al proceso de polimerización. La mezcla resultante se calienta a 195 ° C. Al reactor se añaden cocatalizador de metilaluminoxano modificado (MMAO) y el catalizador (CAT A) a la primera zona, para producir concentraciones en el reactor iguales a 8,2 ppm mol de Al y 0,016 ppm mol de Zr; cada "ppm" (partes por millón) se basa en la cantidad total de etileno añadida al proceso de polimerización. El catalizador (CAT A) es circonio, dimetil[(2,2'-[1,3-propanodibis(oxi-kO)]bis[3",5,5"-tris(1,1-dimetiletil)-5'-metil- [1,1',3',1"-terfenil] -2'-olato-kO]](2-)-], (OC-6-33) -) (véase el documento WO 2007/136494 (Cat. A11)).

10 El primer polímero basado en etileno de la primera zona del reactor se transfiere a la segunda zona del reactor, junto con etileno. El iniciador C-C se añade a la segunda zona del reactor para producir una concentración del iniciador C-C en la segunda zona de 2,1 ppm mol, en base a la cantidad total de etileno añadido al proceso de polimerización. Una composición de polímero basada en etileno se produce típicamente a 0,78 lb/h (0,35 kg/h) (densidad = 0,9296 g/cc, índice de fusión (MI o I2) = 1,12 dg/min).

Polimerización Representativa - Una Zona de Reacción

20 Un reactor de autoclave continuo de alta presión de "300 ml" se presuriza con etileno a 28.000 psi, a un caudal de etileno de 12 lb/h (libras por hora) (5,44 kg/h). Se añade propileno al 1% en moles (por ciento en moles), en base a la cantidad total de etileno añadido al proceso de polimerización, en la corriente de etileno. Esta mezcla se calienta a 220°C. El iniciador C-C se añade para producir una concentración en el reactor de 1,5 ppm mol, en base a la cantidad total de etileno añadida al proceso de polimerización. Al reactor, se añade cocatalizador MMAO y CAT A para producir concentraciones en el reactor iguales a 16,8 ppm mol de Al y 0,071 ppm mol de Zr; cada "ppm" se basa en la cantidad total de etileno añadida al proceso de polimerización. Se produce una composición de polietileno a 0,72 lb/h (0,33 kg/h) de polietileno (densidad = 0,9275 g/cc, índice de fusión (MI o I2) = 1,92 dg/min).

Polimerización - Una Zona de Reacción

30 Un reactor de autoclave continuo de alta presión de "300 ml" se presuriza con etileno a 28.000 psi, a un caudal de etileno de 17 lb/h (libras por hora) (7,71 kg/h). Se añade propileno al 0,8-1% en moles (porcentaje molar), en base a la cantidad total de etileno añadida al proceso de polimerización, en la corriente de etileno. Esta mezcla se calienta a 220°C. Después se añade 3,4-dietil-3,4-difenil hexano (Estructura IV) para producir una concentración en el reactor de 1,86 ppm mol, en base a la cantidad total de etileno añadida al proceso de polimerización. Al reactor se añade cocatalizador MMAO y CAT A para producir concentraciones en el reactor iguales a 5,35 ppm mol de Al y 0,08 ppm mol de Zr; cada "ppm" se basa en la cantidad total de etileno añadido al proceso de polimerización. La temperatura media del reactor y la concentración de propileno utilizada para producir los Ejemplos y el Ejemplo comparativo 1 (solo LDPE) se muestran en la Tabla 3. El proceso utilizado para formar el Ejemplo comparativo 1 fue el mismo que el descrito anteriormente, excepto que no se añadieron CAT A ni MMAO a la polimerización.

Índice de Fusión, Densidad y Relación de Carbonilo de Ejemplos y Ejemplo Comparativo

40 El índice de fusión, la densidad y la relación de carbonilo para los Ejemplos y el Ejemplo comparativo se muestran en la Tabla 3. Los Ejemplos abarcaron un intervalo de índice de fusión de 5,29-12,35 y también exhibieron altas densidades que oscilaban entre 0,9264-0,9310 g/cc, mucho más que las del Ejemplo comparativo 1 a 0,9186 g/cc. Las relaciones de carbonilo medidas para estos ejemplos son extremadamente bajas ya que no se añadieron compuestos que contienen carbonilo al reactor, a diferencia de las muestras comerciales de LDPE típicas producidas con iniciadores tradicionales que se descomponen en productos que contienen carbonilo.

Tabla 3

Ej.	Temperatura media del reactor (° C)	Concentración de propileno (% mol)	Índice de fusión (12) (dg/min)	Densidad (g/cc)	Ratio de carbonilo
1	242	1,0	5,29	0,9304	0,0037
2	234	1,0	7,63	0,9310	0,0113
3	227	0,8	12,35	0,9264	0,0075
4	226	0,8	11,50	0,9297	0,0045
CE 1	231	3,0	6,82	0,9186	0,0044
LDPE 722 *					0,10
* Disponible en The Dow Chemical Company, y preparado usando un peróxido como iniciador.					

5 Los resultados de DSC para los Ejemplos y el Ejemplo comparativo se muestran en la Tabla 4 y en la Figura 1. La Figura 2 muestra un gráfico del "pico más elevado de temperatura de fusión en comparación con el calor de fusión" para los Ejemplos 1-4 y CE1, en los que los números de Ejemplo se muestran en la figura, en comparación con los resultados de LDPE disponibles comercialmente del documento WO 2009/114661.

Tabla 4

Ej.	F _{m1} (° C)	T _{m2} (° C)	Calor de fusión (J/g)	% Cryst.	T _{c1} (° C)	T _{c2} (° C)	T _{c3} (° C)
1	126,9	102,9	165,1	56,5	111,6	94,4	61,6
2	126,5	101,7	171,4	58,7	112,2	93,3	N/A
3	126,0	101,0	171,2	58,6	112,5	92,7	N/A
4	125,9	101,5	165,8	56,8	112,2	92,9	N/A
CE 1	108,1	N/A	142,6	48,8	94,1	58,4	N/A

TDGPC (Detector Triple GPC o 3D-GPC) de Ejemplos y Ejemplo Comparativo

10 Los Ejemplos 1-4 y el Ejemplo Comparativo 1 se analizaron mediante la técnica TDGPC como se describió anteriormente con resultados en la Tabla 5. Los Ejemplos comparados con el Ejemplo Comparativo 1 muestran un Mw, Mz y Mw, y Mw/Mn, y Mw (abs)/Mw (Conv) más bajos. También, las medidas de ramificación de cadena larga mostradas, LCBf y gpcBR, son más bajas para los Ejemplos en comparación con el Ejemplo Comparativo 1.

Tabla 5

	Mn, Conv. (g/mol)	Mw, Conv. (g/mol)	Mz, Conv. (g/mol)	Mw/Mn, Conv.	Mw, Abs (g/mol)	Mz, Abs (g/mol)	Mw (Abs)/Mw (Conv)	LCBf	gpcBR
Ej. 1	15.092	65.462	218.163	4,34	104.777	2.766.618	1,60	0,29	0,93
Ex. 2	13.900	60.166	188.245	4,33	87.884	2.436.140	1,46	0,19	0,75
Ex. 3	12.918	55.955	184.159	4,33	84.600	2.537.916	1,51	0,28	0,80
Ex. 4	12.764	56.704	191.507	4,44	86.066	2.559.198	1,52	0,27	0,84
CE 1	14.702	197.178	905.894	13,41	1.092.195	8.551.792	5,54	4,06	8,45

CEF de Ejemplos

5 El CEF de los Ejemplos se resume en la Tabla 6 y la Figura 3. Los Ejemplos contenían tres fracciones. Para los Ejemplos, la fracción de temperatura más alta fue mayor que 98°C indicativa de la fracción de HDPE acoplada con LCB como se ve en el TDGPC.

Tabla 6

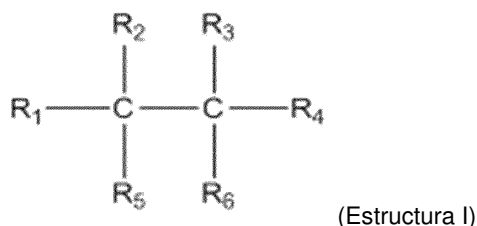
	Intervalo de temperatura de cada zona (° C)			Temperatura pico de cada zona (° C)			% en peso de cada zona		
	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 1	Zona 2	Zona 3
Ej. 1	25,04 a 34,48	34,58 a 88,32	88,41 a 119,96	29,66	73,46	98,50	6,44	46,18	47,38
Ej. 2	25,03 a 34,48	34,58 a 83,23	83,32 a 120,00	29,66	70,92	98,51	7,87	35,84	56,30
Ej. 3	25,03 a 34,46	34,55 a 83,03	83,13 a 119,96	29,76	70,21	98,45	9,14	36,99	53,87
Ej. 4	25,03 a 34,47	34,57 a 87,00	87,08 a 119,96	29,71	70,37	98,39	8,94	42,26	48,81

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para obtener una composición que comprende un polímero a base de etileno, comprendiendo el proceso las etapas de:

(A) poner en contacto en primeras condiciones de polimerización al menos etileno y al menos un catalizador molecular para formar un primer polímero a base de etileno, y

(B) poner en contacto en segundas condiciones de polimerización el primer polímero a base de etileno de (A) con al menos etileno adicional y un iniciador de radicales libres carbono-carbono de Estructura I:



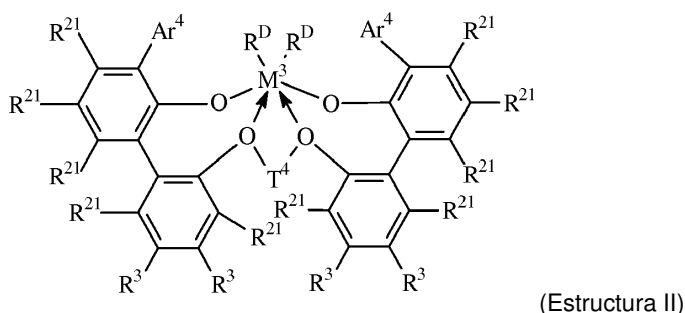
en donde R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 y R_6 son cada uno, independientemente, hidrógeno o un grupo hidrocarbilo y en el que, opcionalmente, dos o más grupos R (R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 y R_6) forman una estructura de anillo, con la condición de que al menos uno de R_2 y R_5 y al menos uno de R_3 y R_6 es un grupo hidrocarbilo de al menos dos átomos de carbono,

para formar una composición polimérica que comprende un segundo polímero a base de etileno.

2. El proceso de la reivindicación 1, en el que el proceso tiene lugar en una zona de reacción.

3. El proceso de la reivindicación 1, en el que el proceso tiene lugar en al menos dos zonas de reacción.

4. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el catalizador molecular es un complejo metálico de un ariloxiéter polivalente que corresponde a la Estructura B:



donde M^3 es Hf o Zr;

Ar^4 independientemente en cada caso es un grupo arilo de C_{9-20} sustituido, en donde los sustituyentes, independientemente en cada caso, se seleccionan del grupo que consiste en grupos alquilo; cicloalquilo; y arilo; y sus derivados sustituidos con halo, trihidrocarbilsililo y halohidrocarbilo, con la condición de que al menos un sustituyente carezca de coplanaridad con el grupo arilo al que está unido;

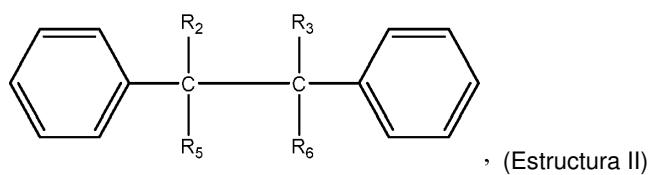
T^4 es un grupo alquileo, cicloalquileo o cicloalquenileno de C_{2-20} , o uno de sus derivados sustituido de manera inerte;

R^{21} independientemente en cada caso es hidrógeno, halo, hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, trihidrocarbilsililhidrocarbilo, alcoxi o un grupo di(hidrocarbilo)amino de hasta 50 átomos sin contar los de hidrógeno;

R^3 independientemente en cada caso es hidrógeno, halo, hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, trihidrocarbilsililhidrocarbilo, alcoxi o amino de hasta 50 átomos sin contar los de hidrógeno, o dos grupos R^3 en el mismo anillo de arileno juntos o un grupo R^3 y un grupo R^{21} en el mismo o diferente anillo de arileno juntos forman un grupo ligando divalente unido al grupo arileno en dos posiciones o unen dos anillos de arileno diferentes juntos; y

R^D , independientemente en cada caso, es halo o un grupo hidrocarbilo o trihidrocarbilsililo de hasta 20 átomos sin contar los de hidrógeno, o 2 grupos R^D juntos son un grupo hidrocarbilenilo, hidrocarbadiilo, dieno o poli(hidrocarbilo)silileno.

5. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el iniciador de radicales libres carbono-carbono es de Estructura II:



5 6. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que las primeras condiciones de polimerización incluyen una presión de al menos 96,53 MPa (14.000 psi) y una temperatura de al menos 195°C.

7. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el gas hidrógeno no se introduce en la etapa (A) o (B).

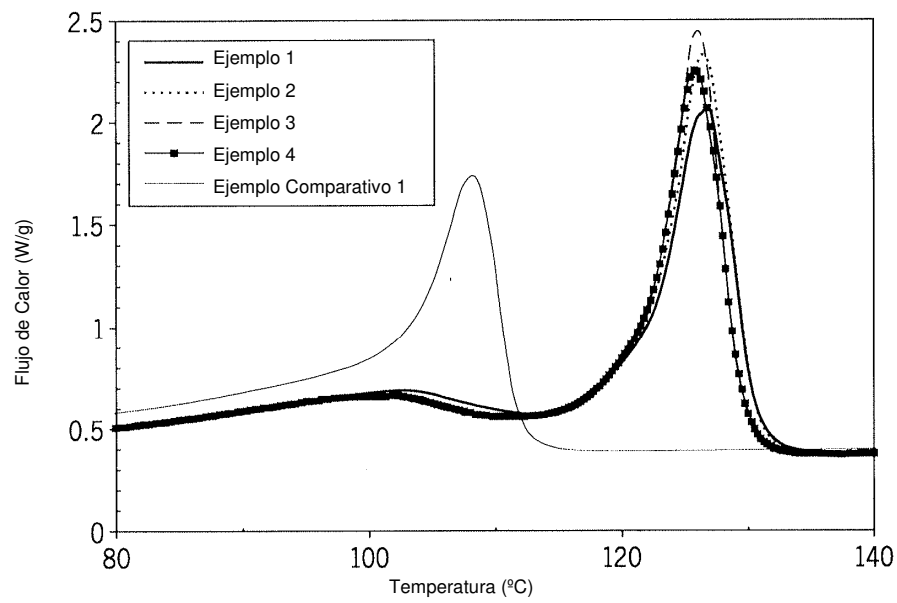


FIG. 1

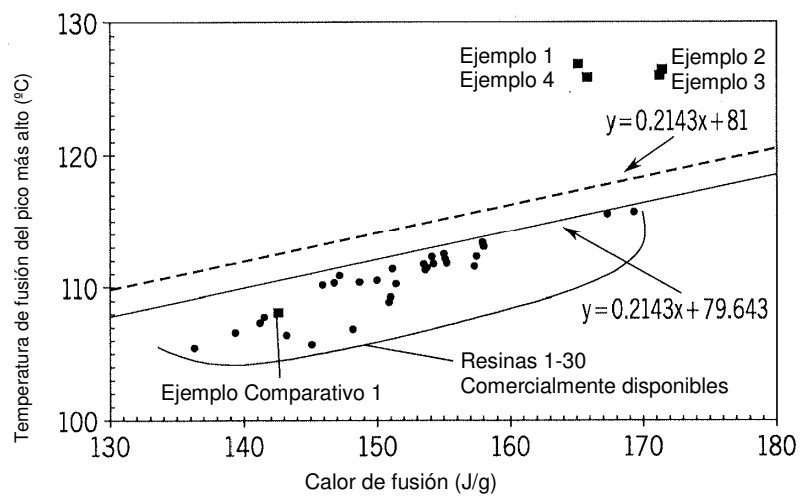


FIG. 2

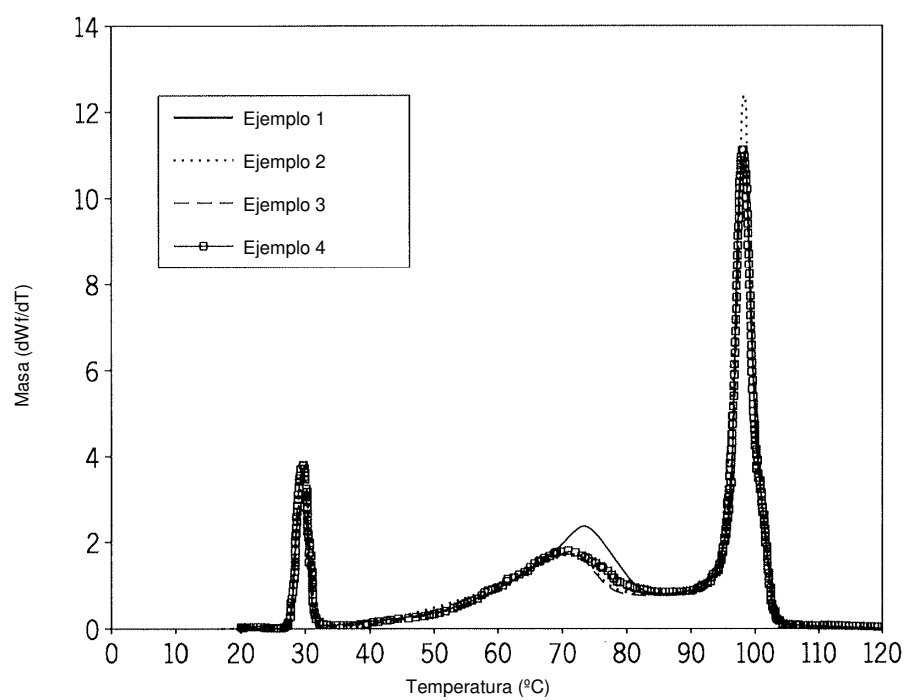


FIG. 3