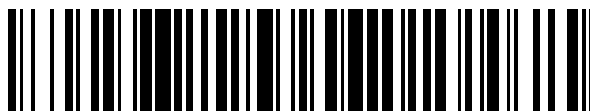


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 798 499**

51 Int. Cl.:

C08L 23/08

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.12.2015** **PCT/US2015/066592**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.06.2016** **WO16106117**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.12.2015** **E 15823095 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.04.2020** **EP 3237534**

54 Título: **Proceso para preparar un polímero a base de etileno modificado usando un iniciador hidrocarbonado**

30 Prioridad:

23.12.2014 US 201462095846 P

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

11.12.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KARJALA, TERESA;
EWART, SEAN;
DEMIRORS, MEHMET y
MAZZOLA, NICOLAS C.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 798 499 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 preparar un polímero a base de etileno modificado usando un iniciador hidrocarbonado

Referencia a solicitudes relacionadas

La presente solicitud reivindica el beneficio de la solicitud provisional de Estados Unidos N.º 62/095,846, presentada el 23 de diciembre de 2014, incorporada aquí como referencia.

Campo de la invención

Esta invención se refiere a polímeros a base de etileno. En un aspecto, la invención se refiere al aumento de la resistencia en estado fundido de un polímero a base de etileno, particularmente un polietileno de alta resistencia en estado fundido, durante la extrusión reactiva. En otro aspecto, la invención se refiere a un proceso para aumentar la resistencia en estado fundido de un polímero a base de etileno mientras se minimiza la formación de gel.

Antecedentes de la invención

El polietileno tiene propiedades deseables que han ayudado a convertirlo en el polímero fabricado de mayor volumen. El polietileno se puede elaborar en diferentes procesos para dar diferentes propiedades. Las familias conocidas de polietileno incluyen polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y polietileno de baja densidad elaborado con reactores de alta presión (LDPE). Dentro de estas amplias clases existen muchas variaciones que resultan de diferentes tipos de reactores (por ejemplo, reactores en solución, suspensión, fase gaseosa o a alta presión) o del uso de diferentes catalizadores (por ejemplo, catalizadores de Ziegler-Natta, de geometría restringida, metalocénicos y bis-bifenilfenoxi). La aplicación deseada requiere un cuidadoso equilibrio de propiedades reológicas que llevará a una persona experta en la técnica a seleccionar un tipo de polietileno sobre otro. En muchas aplicaciones, como las aplicaciones de moldeo por soplado y de película soplada, la resistencia en estado fundido del polietileno es un parámetro clave.

La resistencia en estado fundido es una medida práctica que puede predecir el comportamiento del material cuando se somete a deformaciones de elongación. En el procesado en estado fundido, es importante una buena viscosidad de elongación para mantener la estabilidad durante procesos como el revestimiento, la producción de película soplada, el hilado de fibras y las piezas espumadas. La resistencia de la masa fundida está relacionada con el número de enredos moleculares de los polímeros fundidos y los tiempos de relajación de cada estructura molecular, que dependen básicamente del peso molecular total y del número de ramificaciones de cadena larga en relación con el peso molecular crítico.

La resistencia en estado fundido afecta directamente a varios parámetros de procesado, como la estabilidad de la burbuja y, por lo tanto, la variación del espesor durante la producción de película soplada; formación de macarrón durante el proceso de moldeo por soplado; flacidez durante la extrusión de perfil; formación de celdas durante el proceso de formación de espuma; distribución de espesor más estable durante el termoconformado de hojas/película.

Esta propiedad puede mejorarse mediante el uso de resinas con mayor peso molecular, pero tales resinas generalmente requerirán un equipo más robusto y el uso de más energía porque tienden a generar una mayor presión de extrusión durante el proceso de extrusión. Por lo tanto, las propiedades deben estar equilibradas para proporcionar una combinación aceptable de propiedades físicas y procesabilidad.

El uso de polímeros ramificados de cadena muy larga como LDPE para aumentar la resistencia en estado fundido o un sistema de catalizador específico que incorpore un alto nivel de ramificación de cadena larga en el polietileno son otras alternativas para mejorar la procesabilidad del material durante la extrusión. Sin embargo, aunque se mejoran algunas propiedades, los altos niveles de ramificación de cadena larga pueden dañar otras propiedades.

Actualmente, cuando se desea una mayor resistencia en estado fundido, el enfoque más común es incluir peróxidos para reticular el polietileno. Por ejemplo, la patente US 5,486,575 mejora las propiedades de una resina de polietileno preparada a partir de un catalizador de cromo utilizando un peróxido orgánico. Las patentes US 4,390,666 y 4,603,173 usan peróxidos para reticular una mezcla de polietileno que contiene componentes de alto y bajo peso molecular. La patente US 6,706,822 utiliza peróxidos con polietileno que tiene una amplia distribución de peso molecular para reducir el crecimiento del fundido. La patente US 5,486,575 utiliza peróxidos con polietileno preparado con catalizadores de cromo. Si bien algunas propiedades pueden mejorarse mediante la reticulación con peróxidos, existen problemas con este enfoque. Los radicales producidos pueden interactuar perjudicialmente con otros aditivos. Es difícil predecir el efecto de la reticulación sobre las propiedades reológicas. Los resultados informados varían significativamente de una resina a otra, incluso cuando las resinas se producen utilizando tecnologías de catalizador similares. Los peróxidos añaden un componente adicional a la composición y requieren una manipulación y almacenamiento cuidadosos, lo que aumenta el coste.

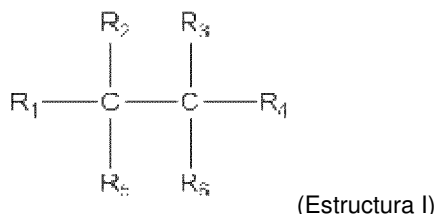
Además, si la reticulación comienza demasiado temprano en el proceso, se formarán geles y estos se llevarán al producto final. Los geles generalmente no son deseados por varias razones, incluidos los efectos nocivos sobre las propiedades mecánicas y eléctricas y la estética reducida, y generalmente se evitan o al menos se minimizan en la

medida de lo posible. En la extrusión reactiva, el deseo es posponer o retrasar el inicio de la reticulación hasta que el iniciador se mezcle completamente con el polímero y el polímero esté listo para la extrusión.

Compendio de la invención

- 5 En una forma de realización, la invención es un proceso para formar una segunda composición que comprende un polímero a base de etileno modificado, comprendiendo el proceso hacer reaccionar una primera composición que comprende un primer polímero a base de etileno con al menos lo siguiente:

(A) al menos un iniciador de radicales libres carbono-carbono (C-C) de la Estructura I:



donde R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 y R_6 son cada uno, independientemente, hidrógeno o un grupo hidrocarbilo; y

- 10 donde, opcionalmente, dos o más grupos R (R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 y R_6) forman una estructura de anillo; y

con las condiciones de que (i) al menos uno de R_2 y R_5 es un grupo hidrocarbilo de al menos dos átomos de carbono, y (ii) al menos uno de R_3 y R_6 es un grupo hidrocarbilo de al menos dos átomos de carbono; y

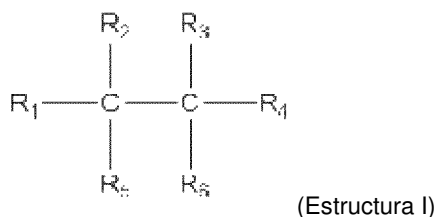
(B) al menos un iniciador de radicales libres distinto del iniciador de radicales libres carbono-carbono (C-C) de la Estructura I (un iniciador de radicales libres no C-C).

- 15 En una forma de realización, la invención es un polímero a base de etileno elaborado mediante el proceso de esta invención.

Descripción detallada de la forma de realización preferida

En una forma de realización, la invención es un proceso que comprende la etapa de poner en contacto en condiciones de tratamiento térmico el polímero a base de etileno con al menos lo siguiente:

- 20 (A) al menos un iniciador de radicales libres carbono-carbono (C-C) de la Estructura I:



donde R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 y R_6 son cada uno, independientemente, hidrógeno o un grupo hidrocarbilo y donde, 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 las condiciones de que (i) 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; y

25

(B) al menos un iniciador de radicales libres no C-C.

En una forma de realización, el al menos un iniciador de radicales libres no C-C es un peróxido.

En una forma de realización, el al menos un iniciador de radicales libres no C-C es un éster de hidroxilamina tal como CGX CR 946 disponible de BASF.

- 30 En una forma de realización, el iniciador de radicales libres C-C está presente en una cantidad mayor de o igual a 0,001 gramos por kilogramo (g/kg), adicionalmente mayor de 0,005 gramos por kilogramo, adicionalmente mayor de 0,008 gramos por kilogramo, adicionalmente mayor de 0,01 gramos por kilogramo del polímero a base de etileno.

En una forma de realización, el iniciador de radicales libres no C-C está presente en una cantidad mayor de o igual a 0,001 gramos por kilogramo (g/kg), adicionalmente mayor de 0,005 gramos por kilogramo, adicionalmente mayor de 0,008 gramos por kilogramo, adicionalmente mayor de 0,01 gramos por kilogramo, del polímero a base de etileno.

35

En una forma de realización, el iniciador de radicales libres C-C y el iniciador de radicales libres no C-C están

típicamente presentes en el proceso de esta invención en una relación en peso de iniciador C-C a iniciador no C-C de 0,10 a 0,60, más típicamente de 0,20 a 0,50 e incluso más típicamente de 0,30 a 0,40.

- 5 En una forma de realización, la cantidad total de iniciador de radicales libres utilizada en la práctica de esta invención, es decir, la cantidad combinada de todos los iniciadores de radicales libres C-C y todos los iniciadores de radicales libres que no son C-C, es mayor que, o igual a, 0,002 gramos por kilogramo (g/kg) a no más de 2 g/kg, o de más de 0,01 g/kg a no más de 0,2 g/kg, o de más de 0,016 g/kg a no más de 0,1 g/kg del polímero a base de etileno sometido al tratamiento térmico y en contacto con los iniciadores de radicales libres de (A) y (B) anteriores.

En una forma de realización, el iniciador de radicales libres C-C tiene una temperatura de descomposición mayor de o igual a ($\geq$) 125°C, o $\geq$ 130°C, o $\geq$ 150°C, o $\geq$ 180°C, o $\geq$ 200°C, o $\geq$ 250°C, basado en mediciones DSC.

- 10 En una forma de realización, el proceso comprende poner en contacto el polímero a base de etileno con al menos dos iniciadores de radicales libres C-C.

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

En una forma de realización, para la Estructura I, el al menos un iniciador de radicales libres C-C está seleccionado del grupo que consiste en 3,4-dietil-3,4-difenil hexano y 3,4-dipropil-3,4-difenil hexano.

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

En una forma de realización, el polímero a base de etileno es un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE).

En una forma de realización, el índice de fusión (I₂, 190°C/2,16 kg) del polímero a base de etileno antes del tratamiento térmico y el contacto con los iniciadores de radicales libres de (A) y (B) anteriores es de 0,1-100 g/10 min, o de 0,5-50 g/10 min, o de 1-20 g/10 min.

- 20 En una forma de realización, el polímero a base de etileno antes del tratamiento térmico y el contacto con los iniciadores de radicales libres de (A) y (B) anteriores tiene una densidad de 0,90 a 0,97 g/cm³, preferiblemente de 0,91 a 0,95 g/cm³, más preferiblemente de 0,914 a 0,935 g/cm³.

- 25 En una forma de realización, el polímero a base de etileno antes del tratamiento térmico y el contacto con los iniciadores de radicales libres de (A) y (B) anteriores tiene una distribución de peso molecular determinada por GPC de 1,5 a 20, o de 2,5 a 15, o de 3 a 10.

En una forma de realización, el polímero a base de etileno antes del tratamiento térmico y el contacto con los iniciadores de radicales libres de (A) y (B) anteriores 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 según se determina por el balance de masa de componentes oxigenados añadidos al proceso de polimerización.

- 30 En una forma de realización, la invención es un proceso que combina dos o más de las formas de realización anteriores.

En una forma de realización, la invención es una composición que comprende el polímero a base de etileno modificado preparado por el proceso de esta invención.

- 35 En una forma de realización, la invención es una composición que comprende (i) un polímero a base de etileno modificado preparado por el proceso de esta invención, y (ii) uno o más aditivos.

Una composición de la invención puede comprender una combinación de dos o más formas de realización como se describe en este documento.

En una forma de realización, la invención es una composición que comprende el polímero a base de etileno modificado de esta invención.

- 40 En una forma de realización, la composición que comprende el polímero a base de etileno modificado de esta invención también comprende uno o más polímeros a base en olefina.

La invención también proporciona un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de una composición de la invención como se describe en el presente documento. En una forma de realización adicional, el artículo es una película o un revestimiento.

- 45 Un artículo de la invención puede comprender una combinación de dos o más formas de realización como se describe en este documento.

- 50 En una forma de realización, la resistencia en estado fundido de la segunda composición es al menos 15%, o al menos 20%, o al menos 25% mayor que la resistencia en estado fundido de la primera composición (calculada restando la resistencia en estado fundido de la primera composición (MS1) de la resistencia en estado fundido de la segunda composición (MS2) y dividiendo la diferencia por la resistencia en estado fundido de la primera composición (MS1) y

luego multiplicando el cociente por 100, o $((MS2-MS1)/MS1)*100$.

En una forma de realización, la segunda composición tiene un contenido de gel menor que o igual a 40, o menor que o igual a 20, o menor que o igual a 10, o menor que o igual a 5 según se determina por el método de ensayo GI200 con una película espesor de 76 ± 5 micrómetros.

- 5 En una forma de realización, la invención es un proceso para aumentar la resistencia en estado fundido de un polímero a base de etileno en al menos un 15%, comprendiendo el proceso la etapa de poner en contacto en condiciones de tratamiento térmico el polímero a base de etileno con al menos lo siguiente:

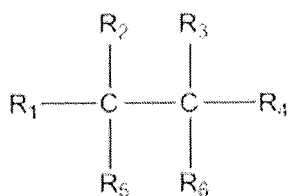
(A) al menos un iniciador de radicales libres carbono-carbono (C-C); y

- 10 (B) al menos un iniciador de radicales libres distinto de un iniciador de radicales libres C-C de (A) (posteriormente denominado "iniciador de radicales libres no C-C"); y

(C) menos de 10 ppm de un antioxidante de fenol impedido, basado en el peso del polímero a base de etileno.

Iniciadores de radicales libres C-C

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



- 15 (Estructura I)

donde R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ y R₆ son cada uno, independientemente, hidrógeno o un grupo hidrocarbilo y donde, opcionalmente, dos o más grupos R (R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ y R₆) forman una estructura de anillo, con las condiciones 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.

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

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

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

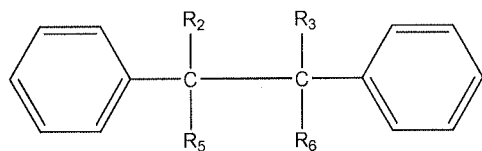
En una forma de realización, dos o más de los grupos R₁-R₆ son arilo.

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

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

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

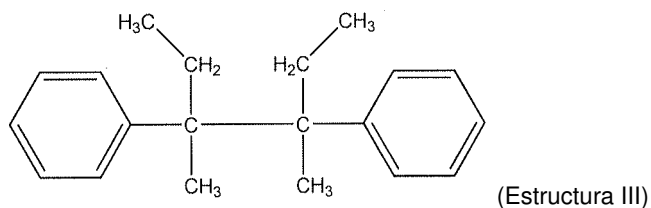
En una forma de realización, R₁ y R₄ son los mismos o diferentes radicales arilo. En una forma de realización adicional, R₁ y R₄ son cada uno fenilo, por ejemplo, Estructura II; y donde R₂, R₃, R₅ y R₆ son cada uno como se describe antes:



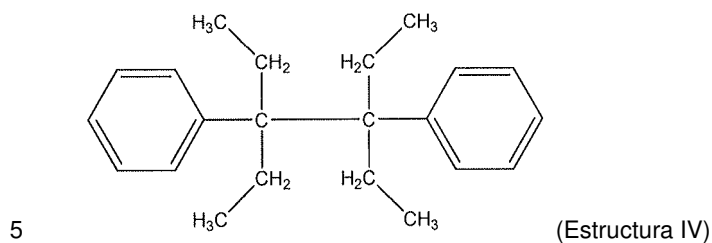
(Estructura II)

- 30 En una forma de 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.

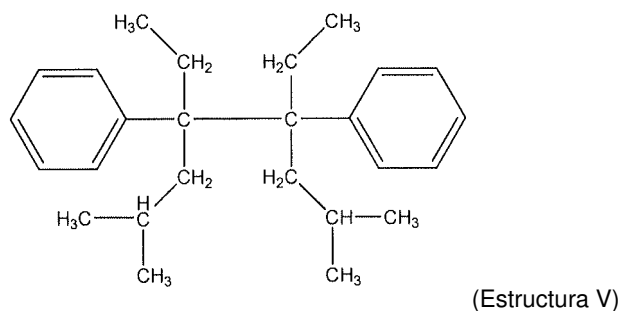
Iniciadores C-C representativos incluyen, entre otros, las siguientes Estructuras III-VIII, como sigue: 3,4-dimetil-3,4-difenil hexano (Estructura III)



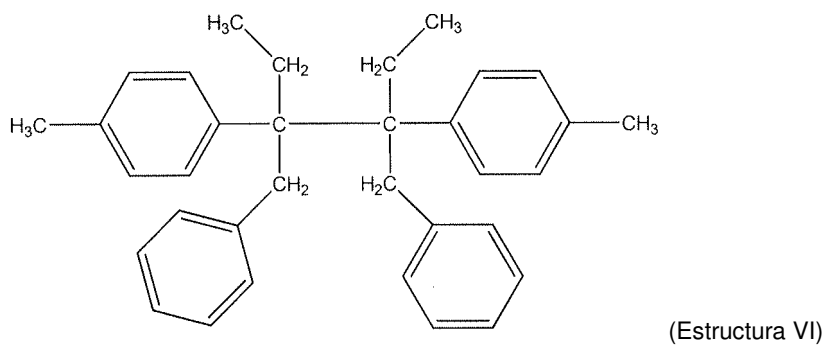
y 3,4-diethyl-3,4-difenil hexano (Estructura IV)



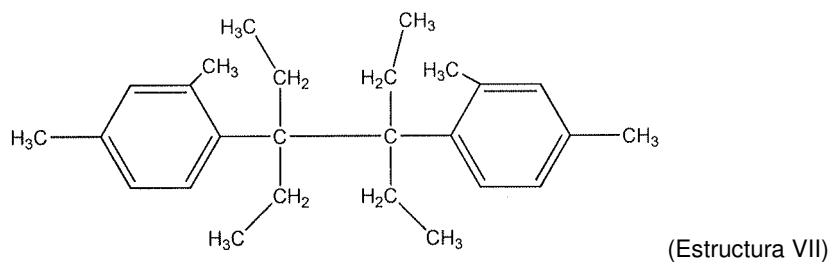
2,7-dimetil-4,5-diethyl-4,5-difenil octano (DBuDPH) (Estructura V)



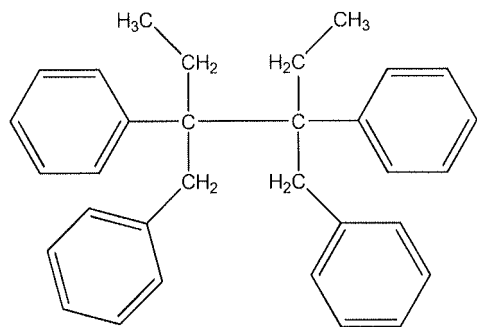
3,4-dibencil-3,4-ditolil hexano (DBnDTH) (Estructura VI)



10 3,4-diethyl-3,4-di(dimetilfenil)hexano (Estructura VII)



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



(Estructura VIII).

- 5 Otros iniciadores C-C incluyen los de la Estructura 1 y descritos en publicaciones tales 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.

El iniciador de radicales libres C-C tiene una temperatura de descomposición mayor que o igual a ($\geq$) 125°C, o $\geq$ 130°C, o $\geq$ 150°C, o $\geq$ 180°C, o $\geq$ 200°C, o $\geq$ 250°C, basado en mediciones DSC.

- 10 En una forma de 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 polímero a base de etileno sometido al tratamiento térmico y en contacto con los iniciadores de radicales libres de (A) y (B) anteriores. 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 supera 1 g/kg, más típicamente no
- 15 excede 0,1 g/kg e incluso más típicamente no excede 0,05 g/kg, del polímero a base de etileno sometido al tratamiento térmico y en contacto con los iniciadores de radicales libres de (A) y (B) anteriores.

- En una forma de realización, se pueden usar dos o más iniciadores de radicales libres C-C en combinación entre sí. En aquellas formas de realización 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 formas de realización, un iniciador C-C de Estructura I
- 20 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.

Iniciadores de radicales libres distintos de iniciadores de radicales libres C-C (iniciadores de radicales libres que no son C-C).

- 25 Los iniciadores de radicales libres distintos de los iniciadores de radicales libres C-C (es decir, iniciadores de radicales libres que no son C-C) incluyen cualquier compuesto o mezcla de compuestos que producen un radical libre disponible para reaccionar con los polímeros a base de etileno de esta invención. Estos compuestos incluyen, pero no se limitan a, peróxidos orgánicos e inorgánicos, compuestos azoicos, compuestos de azufre, compuestos halogenados y ésteres de hidroxilamina impedidos estéricamente. Peróxidos orgánicos representativos incluyen 1,1-di-t-butil peroxi-3,3,5-trimetilciclohexano; peróxido de dicumilo; 2,5-dimetil-2,5-di(t-butil peroxi)hexano; peróxido de t-butil-cumilo; peróxido de di-t-butilo; y 2,5-dimetil-2,5-di-(t-butil peroxi)hexano. En una forma de realización, el iniciador de radicales libres no C-C es un éster de hidroxilamina impedido estéricamente tal como CGX CR 946 disponible de BASF. Enseñanzas
- 30 adicionales sobre iniciadores de peróxido orgánico están disponibles en el Handbook of Polymer Foams and Technology, páginas 198-204, Publicado por D. Klemperer y K. C. Frisch, Hanser Publishers, Munich (1991). En una
- 35 forma de realización, se pueden usar dos o más iniciadores de radicales libres que no son C-C combinados entre sí.

- En una forma de realización, el iniciador de radicales libres no 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 polímero a base de etileno sometido al tratamiento térmico y en contacto con los iniciadores de radicales libres de (A) y (B) anteriores. Si bien la única limitación en la cantidad máxima de iniciador
- 40 no 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, más típicamente no excede 0,1 g/kg e incluso más típicamente no excede 0,08 g/kg, del polímero a base de etileno sometido al tratamiento térmico y en contacto con los iniciadores de radicales libres de (A) y (B) anteriores.

- En una forma de realización, la primera composición comprende de 10 ppm, o 25 ppm, o 50 ppm, o 100 ppm, a 500 ppm, o 1000 ppm, o 5000 ppm, o 10000 ppm de al menos un peróxido (iniciador no C-C), que tiene una temperatura de semidescomposición de una hora de 160°C a 250°C.
- 45

En una forma de realización, la primera composición comprende de 10 ppm, o 25 ppm, o 50 ppm, o 100 ppm, a 500 ppm, o 1000 ppm, o 5000 ppm, o 10000 ppm de al menos un peróxido (iniciador no C-C), que tiene una temperatura de semidescomposición de una hora de 100°C a 159°C.

Combinación de iniciadores radicales libres C-C y que no son C-C

- 5 El iniciador de radicales libres C-C y el iniciador de radicales libres no C-C están típicamente presentes en el proceso de esta invención en una relación en peso de iniciador C-C a iniciador no C-C de 0,10 a 0,60, más típicamente de 0,20 a 0,50 e incluso más típicamente de 0,30 a 0,40. En una forma de realización, la cantidad total de iniciador de radicales libres usada en la práctica de esta invención, es decir, la cantidad combinada de todos los iniciadores de radicales libres C-C y todos los iniciadores de radicales libres que no son C-C, es mayor que, o igual a 0,002 gramos por kilogramo (g/kg), adicionalmente mayor que 0,01 g/kg, adicionalmente mayor que 0,016 g/kg, adicionalmente mayor que 0,02 g/kg, del polímero a base de etileno sometido al tratamiento térmico y en contacto con los iniciadores de radicales libres de (A) y (B) anteriores. Si bien la única limitación sobre la cantidad máxima combinada de todos los iniciadores de radicales libres C-C y todos los iniciadores de radicales libres que no son C-C utilizados en la práctica de esta invención es una función de la economía y eficiencia del proceso, típicamente la cantidad máxima combinada de CC y no CC los iniciadores usados en la práctica de esta invención no excede de 2 g/kg, más típicamente no excede de 0,2 g/kg e incluso más típicamente no excede de 0,1 g/kg, del polímero a base de etileno sometido al tratamiento térmico y en contacto con los iniciadores de radicales libres de (A) y (B) anteriores.

Proceso

- 20 La invención proporciona un proceso. En una forma de realización, la invención proporciona un proceso para aumentar la resistencia en estado fundido de un polímero a base de etileno, particularmente un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), incluyendo el proceso poner en contacto en condiciones de tratamiento térmico, típicamente en una extrusora, el polímero a base de etileno, por ejemplo, LLDPE, con una combinación de (i) uno o más iniciadores de radicales libres C-C, y (ii) uno o más iniciadores de radicales libres que no son C-C. "En condiciones de tratamiento térmico" y términos similares significan a una temperatura y presión y durante un período de tiempo suficiente para aumentar la resistencia en estado fundido del polímero a base de etileno en al menos un 15%, preferiblemente en el intervalo de 15 a 50%, al comparar con la misma resina o sustancialmente similar que no ha reaccionado con una combinación de iniciadores de radicales libres C-C y que no son CC.

- 30 En una forma de realización, la segunda composición exhibe un aumento en la resistencia en estado fundido a 190°C que es al menos 15% mayor que la resistencia en estado fundido de la primera composición. Todos los valores y subintervalos individuales están incluidos aquí y descritos aquí; por ejemplo, el aumento de la resistencia en estado fundido puede variar desde un límite inferior de 15, 30, 35, 40 o 45% mayor que la resistencia en estado fundido de la resina de polietileno en ausencia de la combinación de iniciadores de radicales libres C-C y que no son C-C.

- 35 Los polímeros a base de etileno de la primera composición necesitan someterse a una temperatura elevada durante un período de tiempo suficiente para que se produzca el aumento deseado en la resistencia en estado fundido. La temperatura está generalmente por encima del punto de reblandecimiento de los polímeros. En una forma de realización preferida del proceso de la presente invención, se emplea un intervalo de temperatura inferior a 280°C, particularmente de aproximadamente 160°C a 280°C. En una variante de proceso particularmente preferida, se emplea el intervalo de temperatura de aproximadamente 200°C a 270°C. Típicamente, se emplea una presión positiva, es decir, superior a la presión atmosférica, por ejemplo, esa presión que está típicamente asociada con el funcionamiento de una extrusora que procesa un polímero a base de etileno. El período de tiempo necesario para el aumento de la resistencia de la masa fundida puede variar en función de la temperatura, la cantidad de iniciadores que se degradarán y el tipo de extrusora, por ejemplo, utilizado. En condiciones ejemplo, el tiempo al que se mantiene la temperatura por encima del punto de reblandecimiento de los polímeros puede ser de 10 segundos a 30 minutos. Todos los valores y subintervalos individuales están incluidos aquí y descritos aquí; por ejemplo, el tiempo puede variar desde un límite inferior de 10 segundos, 30 segundos, 1 minuto, 5 minutos, 15, minutos o 25 minutos hasta un límite superior de 45 segundos, 3 minutos, 8 minutos, 18 minutos, 23 minutos o 30 minutos. Por ejemplo, el tiempo puede variar en el intervalo 10 segundos a 30 minutos, o como alternativa, el tiempo puede variar en el intervalo de 20 segundos a 20 minutos, o como alternativa, el tiempo puede variar en el intervalo de 10 segundos a 15 minutos, o como alternativa, el tiempo puede variar en el intervalo de 15 minutos a 30 minutos.

- 50 El proceso de esta invención se puede llevar a cabo en todas las máquinas de mezcla habituales en las que el polímero a base de etileno de la primera composición se funde y se mezcla con los iniciadores. Máquinas adecuadas son conocidas por los expertos en la materia. Son predominantemente mezcladoras, amasadoras y extrusoras. Los iniciadores de radicales libres C-C y los iniciadores de radicales libres que no son C-C se pueden añadir al polímero a base de etileno en cualquier orden o simultáneamente. En una forma de realización, los iniciadores de radicales libres C-C y los iniciadores de radicales libres que no son C-C se formulan primero en una mezcla madre usando cualquier resina portadora adecuada, típicamente el mismo polímero a base de etileno que será objeto del aumento de la resistencia en estado fundido.

El proceso se lleva a cabo preferiblemente en una extrusora introduciendo los iniciadores durante el procesado. Máquinas de procesado particularmente preferidas son extrusoras de un solo husillo, extrusoras de doble husillo

contrarrotatorias y corrotatorias, extrusoras de engranajes planetarios, extrusoras de anillo o coamasadoras. También es posible utilizar máquinas de procesamiento provistas de al menos un compartimento de extracción de gas al que se puede aplicar vacío. Extrusoras y amasadoras adecuadas se describen, por ejemplo, en Handbuch der Kunststoffextrusion, Vol 1 Grundlagen, Editores F. Hensen, W. Knappe, H. Potente, 1989, páginas 3-7, ISBN 3-446-14339-4 (Vol 2 Extrusionsanlagen 1986, ISBN 3-446-14329-7). Por ejemplo, la longitud del husillo puede ser 1-60 veces el diámetro del husillo, preferiblemente 35-48 veces el diámetro del husillo. La velocidad de rotación del husillo es preferiblemente de 10 a 600 rotaciones por minuto (rpm), más preferiblemente de 25 a 300 rpm. También es posible preparar primero una mezcla concentrada de iniciadores en una resina de polietileno portadora, preferiblemente de 1000 a 10000 ppm, y luego introducir este concentrado, o "mezcla madre", a través de una extrusora en una resina de polietileno fundido usando un mezclador estático para mezclar los dos materiales, preferiblemente del 1 al 20% en peso del concentrado en la resina fundida. El concentrado puede procesarse en una extrusora, preferiblemente a temperaturas de 180 a 240°C. Las temperaturas en el mezclador estático pueden variar de 200 a 280°C, con un tiempo de residencia en el mezclador de 1 a 10 minutos.

La producción máxima depende del diámetro del husillo, la velocidad de rotación y la fuerza motriz. El proceso de la presente invención también puede llevarse a cabo a un nivel inferior a la producción máxima variando los parámetros mencionados o empleando máquinas de pesaje que suministran cantidades dosificadas. Los aditivos pueden mezclarse previamente o añadirse individualmente, y pueden incluirse dentro de una mezcla madre.

El proceso de esta invención reduce la formación de geles en comparación con un proceso operado bajo condiciones similares en todos los aspectos, excepto por la presencia de un iniciador de radicales libres C-C. Por ejemplo, el número de geles formados durante la extrusión reactiva de un polímero a base de etileno, por ejemplo, LLDPE, en el que se usa una combinación de iniciador de radicales libres C-C e iniciador de radicales libres no C-C para iniciar la reticulación del polímero es menor, típicamente un contenido de gel o GI200 de menos de o igual a 40, o menos de o igual a 20, o menos de o igual a 10, o menos de o igual a 5. Si bien no está sujeto a la teoría, aparentemente el iniciador de radicales libre C-C actúa como un supresor del iniciador de radicales libres no C-C durante las primeras etapas de la reacción, lo que permite una distribución más completa de ambos iniciadores dentro del polímero antes de que cualquiera de los dos inicie la reacción de reticulación.

Polímero a base de etileno

Cualquier polímero a base de etileno que tenga una densidad, como se determina de acuerdo con ASTM D792, en el intervalo de 0,865 g/cm³ a 0,97 g/cm³, y un índice de fluidez, I₂, tal como se determina según ASTM D1238 (2,16 kg, 190°C), en el intervalo de 0,01 g/10 min a 100 g/10 min se puede usar como el primer polímero a base de etileno de la primera composición de esta invención.

El polímero a base de etileno de la primera composición puede ser un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno y una cantidad minoritaria (menos del 50% en peso, o menos del 40% en peso, o menos del 30% en peso, o menos del 20% en peso, o menos del 10% en peso, o menos del 5% en peso) de una o más alfa-olefinas de 3 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 3 a 12 átomos de carbono y más preferiblemente de 3 a 8 átomos de carbono, y, opcionalmente, un dieno o una mezcla o mezcla de tales homopolímeros y copolímeros. La mezcla puede ser una mezcla *in situ* o una mezcla posterior al reactor (o mecánica). Ejemplos de alfa-olefinas incluyen propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno.

El primer polímero a base de etileno de la primera composición puede ser homogéneo o heterogéneo. Los polímeros homogéneos a base de etileno típicamente tienen una polidispersidad (Mw/Mn) antes del tratamiento térmico y el contacto con los iniciadores de radicales libres de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 3,5, una distribución de comonomero esencialmente uniforme y un punto de fusión único, relativamente bajo, medido por calorimetría de barrido diferencial (DSC). Los polímeros heterogéneos a base de etileno típicamente tienen una polidispersidad mayor que 3,5 y carecen de una distribución uniforme de comonomero. Mw es el peso molecular promedio en peso, y Mn es el peso molecular promedio en número.

En una forma de realización, el primer polímero a base de etileno de la primera composición tiene una densidad de 0,870 a 0,965 g/cm³ y un I₂ de 0,1 a 25 g/10 min. Todos los valores y subintervalos individuales de 0,870 a 0,965 g/cm³ están incluidos aquí y descritos aquí; por ejemplo, la densidad del primer polímero a base de etileno puede variar desde un límite inferior de 0,87, 0,89, 0,91, 0,93 o 0,95 g/cm³ hasta un límite superior de 0,88, 0,9, 0,92, 0,94 o 0,965 g/cm³. Por ejemplo, la densidad del primer polímero a base de etileno puede estar en el intervalo de 0,870 a 0,965 g/cm³, o como alternativa, la densidad del primer polímero a base de etileno puede estar en el intervalo de 0,9 a 0,965 g/cm³, o como alternativa, la densidad del primer polímero a base de etileno puede estar en el intervalo de 0,870 a 0,9 g/cm³, o como alternativa, la densidad del primer polímero a base de etileno puede estar en el intervalo de 0,885 a 0,945 g/cm³. Todos los valores individuales y subintervalos de un I₂ de 0,1 a 25 g/10 min están incluidos en el presente documento y descritos en el presente documento; por ejemplo, el I₂ del primer polímero a base de etileno puede variar desde un límite inferior de 0,1, 1, 5, 10, 15 o 20 g/10 min hasta un límite superior de 0,5, 3, 8, 13, 18, 21 o 25 g/10 minutos. Por ejemplo, el I₂ del primer polímero a base de etileno puede estar en el intervalo de 0,1 a 25 g/10 min, o como alternativa, el I₂ del primer polímero a base de etileno puede estar en el intervalo de 7 a 25 g/10 min, o como alternativa, el I₂ del primer polímero a base de etileno puede estar en el intervalo de 0,1 a 10 g/10 min, o como alternativa, el I₂ del primer polímero a base de etileno puede estar en el intervalo de 5 a 15 g/10 min. En una forma de

realización particular, el primer polímero a base de etileno tiene una densidad de 0,915 a 0,934 g/cm³ y un I₂ de 0,1 a 20 g/10 min.

En otra realización particular, el primer polímero a base de etileno de la primera composición tiene un I₂₁ de 1 a 100 g/10 min y una densidad de 0,945 a 0,967 g/cm³. Todos los valores individuales y subintervalos de un I₂₁ de 1 a 100 g/10 min están incluidos en este documento y descritos en este documento; por ejemplo, el I₂₁ puede variar desde un límite inferior de 1, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 80 o 90 g/10 min hasta un límite superior de 5, 15, 25, 35, 45, 55, 65, 75, 95 o 100 g/10 min. Por ejemplo, el I₂₁ del primer polímero a base de etileno puede estar en el intervalo de 1 a 100 g/10 min, o como alternativa, el I₂₁ del primer polímero a base de etileno puede estar en el intervalo de 1 a 50 g/10 min, o como alternativa, el I₂₁ del primer polímero a base de etileno puede estar en el intervalo de 50 a 100 g/10 min, o como alternativa, el I₂₁ del primer polímero a base de etileno puede estar en el intervalo de 25 a 80 g/10 min, o como alternativa, el I₂₁ del primer polímero a base de etileno puede estar en el intervalo de 15 a 75 g/10 min. Todos los valores individuales y subintervalos de la densidad de 0,945 a 0,967 g/cm³ están incluidos aquí y descritos aquí; por ejemplo, la densidad del primer polímero a base de etileno puede variar desde un límite inferior de 0,945, 0,955 o 0,965 g/cm³ hasta un límite superior de 0,95, 0,96 o 0,967 g/cm³.

El primer polímero a base de etileno de la primera composición puede prepararse mediante cualquier proceso aceptable, que incluye, por ejemplo, procesos de polimerización en fase gaseosa, en suspensión o en solución.

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

Antioxidantes

La primera composición de esta invención puede comprender antioxidantes primarios y secundarios. Los antioxidantes primarios son antioxidantes utilizados para proteger el producto terminado. Estos antioxidantes son típicamente de base fenólica (por ejemplo, fenoles impedidos). Los antioxidantes secundarios son antioxidantes utilizados para proteger el polímero durante el procesamiento. Estos antioxidantes son típicamente fosfitos y tioésteres. En el contexto de esta invención, ejemplos de antioxidantes primarios incluyen, aunque no limitados a los mismos, IRGANOX™ 1010 (pentaeritritol tetraquis(3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato) e IRGANOX™ 1076 (octadecil 3,5-di-(terc)-butil-4-hidroxihiidrocinnamato), ambos disponibles de BASF. En el contexto de esta invención, ejemplos de antioxidantes secundarios incluyen, entre otros, IRGAFOS™ 168 (tris(2,4-di-terc-butilfenil)fosfito) e IRGAFOS™ 126 (un antioxidante de fosfito), ambos disponibles de BASF, y SONGNOX™ DLTDP y DSTDP (antioxidantes de tioéster) disponibles de Vanderbilt Chemicals. En una forma de realización y una forma de realización preferida, la primera composición no comprende un antioxidante primario. En una forma de realización, la primera composición de esta invención comprende más de cero pero menos de 50, o 40, o 30, o 20, o 10, o 5, o 3, o 2 o 1 partes por millón (ppm) de un antioxidante primario. En una forma de realización, la primera composición de esta invención comprende un antioxidante secundario. En una forma de realización, la primera composición de esta invención comprende al menos uno de un antioxidante de fosfito o un antioxidante de tioéster. En una forma de realización, la primera composición de esta invención comprende ambos un antioxidante primario y secundario.

La primera composición de esta invención comprende opcionalmente de 500 a 2000 ppm de antioxidante secundario basado en el peso total de la composición polimérica. Los antioxidantes secundarios evitan la formación de radicales libres adicionales al descomponer el peróxido en productos térmicamente estables, no radicales y no reactivos mediante una alternativa eficiente a la termólisis y la generación de radicales libres. Todos los valores y subintervalos individuales de 500 a 2000 ppm están incluidos aquí y descritos aquí; por ejemplo, la cantidad de antioxidante secundario puede variar desde un límite inferior de 500, 700, 900, 1100, 1300, 1500, 1700 o 1900 ppm hasta un límite superior de 600, 800, 1000, 1200, 1400, 1600, 1800 o 2000 ppm. Por ejemplo, cuando está presente, el antioxidante secundario puede estar presente en una cantidad de 500 a 2000 ppm, o como alternativa, el antioxidante secundario puede estar presente en una cantidad de 1250 a 2000 ppm, o como alternativa, el antioxidante secundario puede estar presente en una cantidad de 500 a 1250 ppm, o como alternativa, el antioxidante secundario puede estar presente en una cantidad de 750 a 1500 ppm.

En una forma de realización, la primera composición comprende de más de 0 a 10 ppm del antioxidante de fenol impedido, basado en el peso de la primera composición. En una forma de realización adicional, el fenol impedido está seleccionado de IRGANOX™ 1010 (pentaeritritol tetraquis(3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato) e IRGANOX™ 1076 (octadecil 3,5-di-(terc)-butil-4-hidroxihiidrocinnamato), ambos disponibles de BASF.

En una forma de realización, la segunda composición no contiene un antioxidante de fenol impedido.

Artículos de fabricación

La segunda composición que comprende el polímero modificado a base de etileno puede usarse para fabricar, entre otras cosas, diversos artículos extrudidos y moldeados. Ejemplos de tales artículos incluyen películas, revestimientos, revestimientos de cables y alambres, hojas, tuberías, piezas moldeadas por soplado y moldeadas por inyección para las industrias automotriz y de productos de consumo, y similares.

Definiciones

A menos que se indique lo contrario, implícito en el contexto, o habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes se basan en el peso, y todos los métodos de prueba son vigentes en la fecha de presentación de esta descripción. Para los propósitos de la práctica de patentes de los Estados Unidos, el contenido de cualquier patente, solicitud de patente o publicación referenciada está incorporado por referencia en su totalidad (o su versión estadounidense equivalente está incorporada por referencia) especialmente con respecto a la descripción de definiciones (en la medida no inconsistente con ninguna definición específicamente proporcionada en esta descripción) y conocimiento general en la técnica.

"Que comprende", "que incluye", "que tiene" y términos similares significan que la composición, el proceso, etc. no está limitado a los componentes, etapas, etc. descritos, sino que puede incluir otros componentes, etapas no divulgadas, etc. En contraste, el término "que consiste esencialmente en" excluye del alcance de cualquier composición, proceso, etc., cualquier otro componente, etapa, etc., excepto aquellos que no son esenciales para el rendimiento, la operabilidad o similares de la composición, proceso, etc. El término "que consiste en" excluye de una composición, proceso, etc., cualquier componente, etapa, etc., no divulgado específicamente. El término "o", a menos que se indique lo contrario, se refiere a los miembros descritos individualmente, así como en cualquier combinación.

El término "polímero", tal como se usa en el presente documento, se refiere a un compuesto polimérico preparado polimerizando monómeros, ya sea del mismo tipo o de un 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 pueden estar incorporadas pequeñas cantidades de impurezas en la estructura del polímero), y el término interpolímero tal como se define más adelante. Pueden estar incorporadas trazas de impurezas (por ejemplo, residuos de catalizador) en y/o dentro del polímero.

El término "interpolímero", tal 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 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.

El término "polímero a base de etileno", tal como se usa en el presente 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.

El término "interpolímero de etileno/ α -olefina", tal 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.

"Polímero a base de etileno modificado" y términos similares significan un polímero a base de etileno que ha reaccionado con un iniciador de radicales libres carbono-carbono (C-C) y un iniciador de radicales libres que no es carbono-carbono (no C-C).

El término "copolímero de etileno/ α -olefina", tal 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.

"Hidrocarbilo", y términos similares, se refieren a un radical que consiste en átomos de carbono e hidrógeno. Ejemplos no limitantes de radicales hidrocarbilo incluyen alquilo (cadena lineal, ramificada o cíclica), arilo (por ejemplo, fenilo, naftilo, antracenilo, bifenilo), aralquilo (por ejemplo, bencilo) y similares.

"Hidrocarburo alifático" y términos similares significan un radical hidrocarbonado ramificado o no ramificado o cíclico, saturado o insaturado. Ejemplos no limitantes de radicales alifáticos adecuados incluyen metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, 2-propenilo (o alilo), vinilo, n-butilo, t-butilo, i-butilo (o 2-metilpropilo), ciclopentilo, ciclohexilo, y similares. En una forma de realización, los radicales alifáticos son radicales alquilo de 1 a 24 átomos de carbono.

Arilo y términos similares significan un radical aromático que puede ser un solo anillo aromático o múltiples anillos aromáticos que están condensados, unidos covalentemente o unidos a un grupo común tal como un resto metileno o etileno. Ejemplos no limitantes de anillo(s) aromático(s) incluyen fenilo, naftilo, antracenilo, bifenilo, entre otros. En una forma de realización, los radicales arilo comprenden típicamente de 6 a 20 átomos de carbono.

Métodos de prueba

La densidad de las resinas se mide de acuerdo con la norma ASTM D792.

El Índice de fluidez, I_2 , se mide de acuerdo con la norma ASTM D1238 (2,16 kg, 190°C). El Índice de fluidez, I_{10} , se mide de acuerdo con la norma ASTM D1238 (10 kg, 190°C).

Las mediciones de resistencia en estado fundido se llevan a cabo en un Göettfert Rheotens 71.97 (Göettfert Inc.; Rock Hill, SC), conectado a un reómetro capilar Göettfert Rheotester 2000. La muestra fundida (aproximadamente de 25 a

30 gramos) se alimenta con un reómetro capilar Göettfert Rheotester 2000, equipado con un ángulo de entrada plano (180 grados) de longitud de 30 milímetros (mm), un diámetro de 2,0 mm y una relación de aspecto (longitud/diámetro) de 15. Después de equilibrar las muestras a 190°C durante 10 minutos, el pistón se hace funcionar a una velocidad de pistón constante de 0,265 mm/segundo. La temperatura de prueba estándar es 190°C. La muestra se extrae uniaxialmente hasta un conjunto de rodillos de aceleración, ubicados 100 mm debajo de la boquilla, con una aceleración de 2,4 milímetros por segundo al cuadrado (mm/s²). La fuerza de tracción se registra en función de la velocidad de recogida de los rodillos de presión. La resistencia en estado fundido se expresa como la fuerza estable en centiNewtons (cN) antes de que se rompa el hilo. Las siguientes condiciones se utilizan en las mediciones de resistencia en estado fundido: velocidad del pistón = 0,265 mm/segundo; aceleración de la rueda = 2,4 mm/s²; diámetro capilar = 2,0 mm; longitud capilar = 30 mm; y diámetro del tambor = 12 mm.

Distribución de peso molecular

Las distribuciones de peso molecular de los polímeros de etileno se determinan por cromatografía de permeación en gel (GPC). El sistema cromatográfico consiste en un cromatógrafo de permeación en gel de alta temperatura de la serie PL 220 de Polymer Laboratories (ahora parte de Agilent Technologies, CA, Estados Unidos) con detección de índice de refracción. La recopilación de datos se realiza utilizando el software GPCOne de PolymerChar (Valencia, España). El sistema está equipado con un dispositivo de desgasificación de disolventes en línea de Agilent Technologies.

Tanto el compartimento del carrusel como el compartimento de la columna funcionan a 150°C. Las columnas utilizadas son 3 columnas Agilent Technologies "Polymer Laboratories Mixed B" de 30 cm y 10 micrómetros y una precolumna de 10 µm. El disolvente cromatográfico utilizado es 1,2,4-triclorobenceno y contenía 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). La fuente de disolvente es nitrógeno rociado. El volumen de inyección utilizado es de 200 microlitros y el caudal es de 1,0 mililitros/minuto.

Las muestras se preparan a una concentración de 0,1 gramos (g) de polímero en 50 mililitros (ml) de disolvente. El disolvente cromatográfico y el disolvente de preparación de muestra contienen 200 microgramos por gramo (µg/g) de hidroxitolueno butilado (BHT). Ambas fuentes de disolventes son nitrógeno rociado. Las muestras de polietileno se agitan suavemente a 160°C durante 4 horas. El volumen de inyección utilizado es de 200 microlitros (µl), y el caudal es de 1 mililitro por minuto (ml/min).

La calibración del conjunto de columnas GPC se realiza con 21 patrones de poliestireno de distribución de peso molecular estrecha, con pesos moleculares que varían de 580 a 8400000 gramos por mol (g/mol), que se disponen en 6 mezclas de "cóctel" con al menos una década de separación entre pesos moleculares individuales. Los patrones se compran a Polymer Laboratories. Los patrones de poliestireno se preparan a 0,025 g en 50 ml de disolvente para pesos moleculares iguales o mayores a 1000000 g/mol, y 0,05 g en 50 ml de disolvente para pesos moleculares menores a 1000000 g/mol. Los patrones de poliestireno se disuelven a 80°C con agitación suave durante 30 minutos. Las mezclas patrón estrechas se procesan primero, y en orden del componente de mayor peso molecular decreciente, para minimizar la degradación. Los pesos moleculares máximos de patrones de poliestireno se convierten en pesos moleculares de polietileno utilizando la siguiente ecuación (como se describe en Williams y Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)):

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

donde M es el peso molecular, A tiene un valor de 0,4316 y B es igual a 1,0.

Espectroscopía mecánica dinámica (DMS)

Las resinas se moldean por compresión en placas circulares de "3 mm de espesor x 25,4 mm (1 pulgada)" a 177°C (350°F), durante cinco minutos, bajo una presión de 10,3 MPa (1500 psi), en aire. La muestra se saca de la prensa y se coloca en un mostrador para enfriar. Se realiza un barrido de frecuencia a temperatura constante utilizando un "Sistema de Expansión Reométrica Avanzada (ARES)" de TA Instruments, equipado con placas paralelas de 25 mm (diámetro), bajo una purga de nitrógeno. La muestra se coloca en la placa y se deja fundir durante cinco minutos a 190°C. Luego se cierran las placas a un espacio de "2 mm", se recorta la muestra (se extrae la muestra adicional que se extiende fuera de la circunferencia de la placa de "25 mm de diámetro") y luego se inicia la prueba. El método tiene un retraso adicional de cinco minutos incorporado, para permitir el equilibrio de la temperatura. Los experimentos se realizan a 190°C en un intervalo de frecuencia de 0,1 a 100 radianes por segundo (rad/s). La amplitud de deformación es constante al 10%. Se calculan la viscosidad compleja η^* , $\tan(\delta)$ o $\tan \delta$, la viscosidad a 0,1 rad/s ($V_{0,1}$), la viscosidad a 100 rad/s (V_{100}) y la relación de viscosidad ($V_{0,1}/V_{100}$) a partir de estos datos.

Calorimetría de barrido diferencial (DSC) del polímero

La DSC se puede usar para medir el comportamiento de fusión y cristalización de un polímero en un amplio intervalo de temperatura. Por ejemplo, se utiliza el TA Instruments Q1000 DSC, equipado con un RCS (sistema de enfriamiento refrigerado) y un inyector automático, para realizar este análisis. Durante la prueba, se usa un flujo de gas de purga de nitrógeno de 50 ml/min. Cada muestra se presiona en estado fundido en una película delgada a aproximadamente 175°C; la muestra fundida se enfría luego a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C). Del polímero enfriado se

extrae una muestra de 3-10 miligramos (mg), de 6 mm de diámetro, se pesa, se coloca en una bandeja de aluminio ligera (aproximadamente 50 mg) y se engarza. Luego se realiza el análisis para determinar sus propiedades térmicas.

- 5 El comportamiento térmico de la muestra se determina incrementando y disminuyendo la temperatura de la muestra para crear un perfil de flujo de calor frente a la temperatura. Primero, la muestra se calienta rápidamente hasta 180°C y se mantiene isotérmica durante 3 minutos para eliminar su historial térmico. A continuación, la muestra se enfría hasta -40°C a una velocidad de enfriamiento de 10°C/minuto y se mantiene isotérmica a -40°C durante 3 minutos. La muestra se calienta luego hasta 150°C (esta es la rampa de "segundo calentamiento") a una velocidad de calentamiento de 10°C/minuto. Se registran las curvas de enfriamiento y calentamiento secundario. La curva de enfriamiento se analiza estableciendo puntos finales de referencia desde el comienzo de la cristalización hasta -20°C.
- 10 La curva de calentamiento se analiza estableciendo puntos finales de referencia desde -20°C hasta el final de la fusión. Los valores determinados son la temperatura máxima de fusión (T_m), temperatura máxima de cristalización (T_c), calor de fusión (H_f) (en julios por gramo (J/g)), y el porcentaje calculado (%) de cristalinidad para muestras de polietileno usando: % de cristalinidad = $((H_f)/(292 \text{ J/g})) \times 100$.

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

Medida del contenido de gel

Extrusora: Modelo OCS ME 19 disponible de OCS Optical Control Systems GmbH Wullener Feld 36, 58454 Witten, Alemania o equivalente. Husillo de mezcla de parámetros L/D 25/1. Relación de compresión de revestimiento de cromo 3/1. Zona de alimentación 10D. Zona de tansición 3D. Zona de dosificación 9D. Zona de mezcla 3D.

- 20 Boquilla de película fundida: boquilla de cinta, 150 x 0,5 mm, disponible en OCS Optical Control Systems GmbH, o equivalente.

Cuchilla de aire: Cuchilla de aire OCS para fijar la película en el rodillo de enfriamiento, disponible de OCS Optical Control Systems GmbH, o equivalente.

- 25 Rodillos de enfriamiento de película fundida y unidad de bobinado: OCS Modelo CR-8, disponible para OCS Optical Control Systems GmbH, o equivalente. Véase la tabla A.

Tabla A

Condiciones de operación de la extrusora

Temperatura establecida de garganta	°C	25 ± 3
Temperatura establecida de la Zona 1	°C	195 ± 5
Temperatura de Zona 2	°C	215 ± 5
Temperatura establecida de la Zona 3	°C	235 ± 5
Temperatura de ajuste del anillo de sujeción	°C	235 ± 5
Temperatura de ajuste del adaptador	°C	235 ± 5
Temperatura establecida de la boquilla	°C	235 ± 5
Tipo de husillo		Mezcla
Velocidad de husillo	RPM	70 ± 2
Velocidad de enfriamiento	m/min	3 ± 1
Temperatura de enfriamiento	°C	40 ± 2
Velocidad de tensión	m/min.	8 ± 2
Par del bobinador	N	4 ± 1
Temperatura del laboratorio	°C	23 ± 2
Humedad del laboratorio	%	<70
Anchura	mm	125 ± 18
Espesor	µm	76 ± 5

- 30 Contador de gel: contador de gel en línea OCS FS-3 que consiste en una unidad de iluminación, un detector CCD y un procesador de imágenes con el software Contador de gel versión 3.65e 1991-1999, disponible de OCS Optical Control Systems GmbH, o equivalente.

GI200: Un análisis inspecciona 50 parcelas, donde una parcela se define como 24,6 cm³ de película, o 0,324 m² para un espesor de película de 76 µm.

GI200 se define como la suma de las áreas de todos los geles con un diámetro > 200 µm, con un promedio de más de 50 parcelas. El diámetro de un gel se determina como el diámetro de un círculo que tiene un área equivalente.

5 *Determinación de la semivida de una hora del iniciador*

La temperatura de descomposición de la semivida de una hora del iniciador se determina por calorimetría de barrido diferencial monitorizando la actividad térmica (DSC-TAM) de una solución diluida del iniciador en monoclorobenceno. Los datos cinéticos de la descomposición de los hidroperóxidos en monoclorobenceno se determinan por valoración. La semivida se puede calcular mediante la ecuación de Arrhenius:

$$10 \quad k_d = A + e^{-E_a/RT} \text{ y } t_{1/2} = \ln 2/k_d$$

donde k_d es la constante de velocidad para la disociación del iniciador en s⁻¹; A es el factor de frecuencia de Arrhenius en s⁻¹; E_a es la energía de activación para la disociación del iniciador en J/mol; R es 8,3142 J/mol K; T es la temperatura en K (Kelvin); y $t_{1/2}$ es la semivida en segundos (s).

Determinación de concentración de antioxidantes

15 La determinación de IRGAFOSTM 168 y de IRGAFOSTM 168 oxidado en polietileno se realiza utilizando la metodología de disolución total (TDM). Esta metodología implica la disolución de 1 g de sólido en 25 ml de o-xileno a 130°C durante 30 minutos seguido de precipitación con enfriamiento y la adición de 50 ml de metanol. Después de la precipitación, el extracto se filtra usando un filtro de jeringa en un vial de muestreador automático para su análisis por cromatografía líquida de fase inversa usando las condiciones resumidas a continuación:

20 Columna: Zorbax Eclipse XDB-C8, partículas de 5 µm, protector de 4,6 x 12,5 mm acoplado a una columna Zorbax, Eclipse XDB-C8, 3,5 µm, columna de 4,6 x 50 mm utilizando un kit de columna de protección Agilent;

Horno de columna: 50°C;

Detección: absorbancia UV a 210 nanómetros (nm);

Gradiente: Disolvente A: 50/50 agua/acetonitrilo, y

25 Tabla B

Disolvente B: acetonitrilo

Tiempo (min)	Flujo (ml/min)	% A	% B
0,0	1,9	50	50
2,00	1,9	0	100
6,00	1,9	0	100

Tiempo de adquisición de datos: 8 min;

Tiempo de ejecución posterior: 2 min a 50/50 A/B;

30 Tiempo total de ejecución: 10 min con tiempo de equilibrado;

Inyección: 10 µL; y

Sistema de datos: Agilent EZChrom Elite.

La concentración de los componentes se calcula utilizando un procedimiento de calibración de patrón externo.

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención, pero no pretenden limitar el alcance de la invención.

35 **Ejemplos**

Resinas y reactivos.

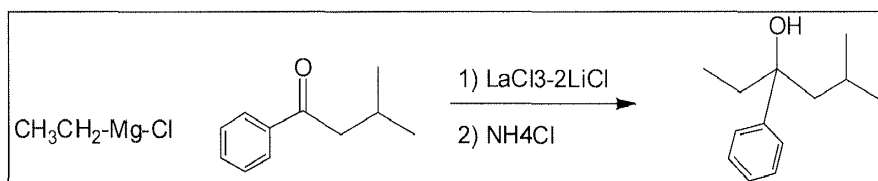
La resina A DOWLEXTM NG 2045B, disponible comercialmente de The Dow Chemical Company) es un copolímero de etileno/octeno que tiene un índice de fluidez de 1,0 g/10 min (a 190°C, 2,16 kg ASTM D-1238) y una densidad de 0,920 g/cm³ (ASTM D792). La resina A contiene un antioxidante secundario (cantidad de 1000 ppm).

40 La resina B (LDPE 219M, disponible comercialmente de The Dow Chemical Company) es una resina de homopolímero

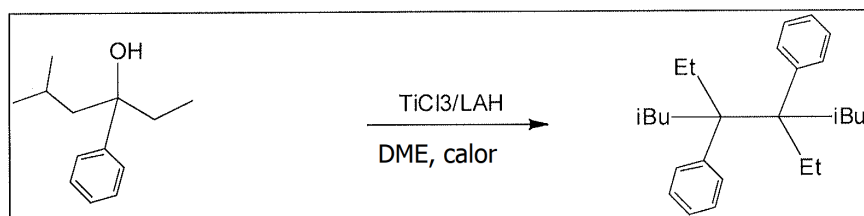
de etileno que tiene un índice de fluidez de 2,0 g/10 min (a 190°C, 2,16 kg ASTM D-1238) y una densidad de 0,922 g/cm³ (ASTM D792).

Síntesis del iniciador de radicales libres C-C (DiBuDPH)

Preparación representativa de alcoholes terciarios: dentro de una caja de manipulación con guantes llena de nitrógeno, se coloca una solución de cloruro de etilmagnesio (3,0 M en éter, 32,05 ml, 96,2 milimoles (mmol)) en un frasco. Luego se añaden cien (100) ml de THF rociado y seco al frasco seguido de LaCl₃-2(LiCl) 0,6M en THF (12,3 ml, 7,40 mmol) gota a gota a la solución de magnesio (puede formarse un precipitado dependiendo de la elección del reactivo de magnesio). Una vez completada la adición, agitar durante 30 minutos a temperatura ambiente (aproximadamente 23°C). Añadir isovalerofenona (12,0 g, 74,0 mmol) gota a gota con agitación mientras se enfría el recipiente de reacción con un ventilador. Después de 1 hora, la mezcla se retira de la atmósfera de nitrógeno, se enfría en un baño de hielo y la reacción se inactiva mediante la adición lenta de NH₄Cl acuoso frío. El producto se extrae con éter y las capas orgánicas se lavan con bicarbonato de sodio acuoso, salmuera y se secan con MgSO₄. Después de la eliminación de los volátiles, la RMN se registra en C₆D₆.

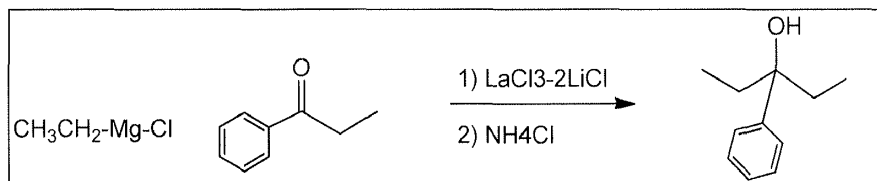


Preparación representativa de estructuras de difenil etano: dentro de una caja de manipulación con guantes llena de nitrógeno, se añade a un frasco TiCl₃ (5,75 g, 37,3 mmol). A esto se añaden 70 ml de 1,2-dimetoxietano anhidro. Como solución 2,0 M en THF, se añade hidruro de litio y aluminio (6,2 ml, 12,4 mmol) lentamente durante 20 minutos mientras se enfría el recipiente de reacción con un ventilador. Se observa la evolución de calor y gas. Después de agitar durante 20 minutos a temperatura ambiente (aproximadamente 23°C), se añade gota a gota 2-metil-4-fenil-4-hexanol (2,39 g, 12,4 mmol). Después de la adición, la mezcla se calienta hasta 65°C. Después de 3 horas, la mezcla se retira de la atmósfera de nitrógeno, se enfría en un baño de hielo y se inactiva la reacción mediante adición lenta de NH₄Cl acuoso frío. El producto se extrae con éter y las capas orgánicas se lavan con bicarbonato de sodio acuoso, salmuera y se secan con MgSO₄. Después de la eliminación de los volátiles, la RMN se registra en C₆D₆. El producto tiene una temperatura de descomposición de 139°C.



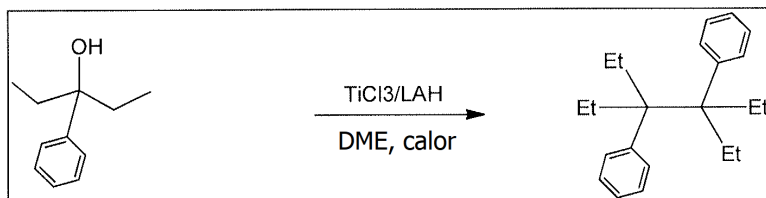
Síntesis de iniciadores radicales libres C-C: DEDPH

Preparación representativa de alcoholes terciarios: dentro de una caja de manipulación con guantes llena de nitrógeno, se coloca en un frasco una solución de cloruro de etilmagnesio (3,0 M en éter, 32,05 ml, 96,2 milimoles (mmol)). Luego se añaden cien (100) ml de THF rociado y seco al frasco seguido de LaCl₃-2(LiCl) 0,6M en THF (12,3 ml, 7,40 mmol) gota a gota a la solución de magnesio (puede formarse un precipitado dependiendo de la elección del reactivo de magnesio). Una vez completada la adición, agitar durante 30 minutos a temperatura ambiente (aproximadamente 23°C). Añadir propiofenona (9,9 g, 74,0 mmol) gota a gota con agitación mientras se enfría el recipiente de reacción con un ventilador. Después de 1 hora, la mezcla se retira de la atmósfera de nitrógeno, se enfría en un baño de hielo y la reacción se apaga mediante la adición lenta de NH₄Cl acuoso frío. El producto se extrae con éter y las capas orgánicas se lavan con bicarbonato de sodio acuoso, salmuera y se secan con MgSO₄. Después de la eliminación de los volátiles, la RMN se registra en C₆D₆.



Preparación representativa de estructuras de difenil etano: dentro de una caja de manipulación con guantes llena de nitrógeno, se añade a un frasco TiCl₃ (5,75 g, 37,3 mmol). A esto se añaden 70 ml de 1,2-dimetoxietano anhidro. Se añade como una solución 2,0 M en THF hidruro de litio y aluminio (6,2 ml, 12,4 mmol) lentamente durante 20 minutos

mientras se enfría el recipiente de reacción con un ventilador. Se observa la evolución de calor y gas. Después de agitar durante 20 minutos a temperatura ambiente (aproximadamente 23°C), se añade gota a gota 3[[4]]-fenil-3[[4]]-pentanol (2,03 g, 12,4 mmol). Después de la adición, la mezcla se calienta hasta 65°C. Después de 3 horas, la mezcla se retira de la atmósfera de nitrógeno, se enfría en un baño de hielo y la reacción se apaga. *vía* adición lenta de NH₄Cl acuoso frío. El producto se extrae con éter y las capas orgánicas se lavan con bicarbonato de sodio acuoso, salmuera y se secan con MgSO₄. Después de la eliminación de los volátiles, la RMN se registra en C₆D₆. El producto (DEDPH) tiene una temperatura de descomposición de 202°C.



Procedimiento: Producción de mezclas madre

- 10 Se preparan dos mezclas madre con Resina B como resina portadora y (a) 2500 ppm de CGX CR 946 (para ejemplos comparativos y ejemplos de la invención), o (b) 1200 ppm de DEDPH (para ejemplos de la invención). La resina B y CGX CR 946 o DEDPH se combinan en una extrusora de doble husillo entremezclada corrotatoria de 30 mm COPERION WERNER-PFLEIDERER ZSK-30 (ZSK-30) para formar una masa maestra. La ZSK-30 tiene diez secciones de tambor con una longitud total de 960 mm y una relación de longitud a diámetro de 32 (L/D). Se utiliza
- 15 una boquilla de dos orificios sin una placa de ruptura o conjunto de pantalla. La extrusora consta de un motor de CC, conectado a una caja de engranajes mediante correas trapezoidales. El motor de 15 Hp funciona con un variador de velocidad GE ubicado en una cabina de control. El intervalo de control de la velocidad del eje del husillo es 1:10. La velocidad máxima del eje del husillo es de 500 revoluciones por minuto (rpm). Se coloca un transductor de presión frente a la boquilla para medir la presión de la boquilla.
- 20 La extrusora tiene ocho secciones de tambor calentadas/enfriadas junto con un espaciador de 30 mm, que conforman cinco zonas de temperatura controlada. Tiene una sección de alimentación solo enfriada y una sección de boquilla solo calentada, que se mantienen unidas por tirantes y se apoyan en el bastidor de la máquina. Cada sección puede calentarse eléctricamente con calentadores angulares de media bóveda y enfriarse mediante un sistema especial de canales de enfriamiento.
- 25 Los husillos consisten en ejes continuos en los que están instalados componentes que avanzan con el husillo y elementos especiales de amasado. Los elementos se mantienen unidos radialmente mediante chavetas y chaveteros y axialmente mediante una punta de husillo atornillada. Los ejes de los husillos están conectados a los ejes de los engranajes mediante acoplamientos y pueden extraerse fácilmente del cilindro del husillo para su desmontaje.
- 30 Se utiliza un granulador Conair que es una unidad de corte sólido de velocidad variable de 220 voltios para granular las mezclas. El motor de velocidad variable acciona una rueda de corte mecanizada sólida, que a su vez acciona un rodillo metálico fijo. Un rodillo de goma móvil presionado contra el rodillo fijo ayuda a tirar de los cordones por fricción en la rueda de corte. La tensión en el rodillo móvil se puede ajustar según sea necesario.

Las temperaturas se establecen en la zona de alimentación, 4 zonas en la extrusora y la boquilla como:

Alimentación:	80°C
Zona 1:	160°C
Zona 2:	180°C
Zona 3:	185°C
Zona 4:	190°C
Boquilla:	210°C

- 35 La velocidad del eje del husillo se establece en 275 rpm, lo que da como resultado una velocidad de salida de 23,59 kg/h (52 lb/h).

Resinas ejemplo

El Ejemplo de control 1 es la Resina A.

El Ejemplo de control 2 se prepara a partir de la Resina A (a 54,43 kg/h (120 lb/h)) y Resina B (a 1,905 kg/h (4,2 lb/h)).

- 40 El Ejemplo de control 2 consiste en 96,6% en peso de Resina A y 3,4% en peso de Resina B. La Resina B es la

portadora de las mezclas madre como se describe en el Procedimiento: Producción de Mezclas madre.

El Ejemplo comparativo 1 es la Resina A combinada a 54,43 kg/h (120 lb/h) y la Resina B a 1,905 kg/h (4,2 lb/h), donde la Resina B se combina primero con 2500 partes por millón (ppm) de CGX (CGX CR946 (iniciador de radicales libres no C-C), un derivado de alcoxiamina que está disponible comercialmente de BASF), que da como resultado una resina con 51 ppm de CGX, 96,6% en peso de Resina A y 3,4% en peso de Resina B.

El Ejemplo de la invención 1 es una mezcla de Resina A (a 54,43 kg/h (120 lb/h)) y una resina mezclada en seco (a 1,905 kg/h (4,2 lb/h)) elaborada con 60% en peso de Resina B, donde la Resina B se combina primero con 2500 ppm de CGX, y 40 % en peso de Resina B, donde la resina B se combina con 1200 ppm de DEDPH, lo que da como resultado una resina con 51 ppm de CGX, 16 ppm de DEDPH, 96,6% en peso de Resina A y 3,4% en peso de Resina B.

El Ejemplo de la invención 2 es una mezcla de Resina A (a 54,43 kg/h (120 lb/h)) y una resina mezclada en seco (a 1,905 kg/h (4,2 lb/h)) elaborada con 80% en peso de Resina B, donde la Resina B se combina primero con 2500 ppm de CGX, y 20 % de Resina B donde la resina B se combina con 1200 ppm de DEDPH, lo que da como resultado una resina con 68 ppm de CGX, 22 ppm de DEDPH, 96,6% en peso de Resina A y 3,4% en peso de Resina B.

Cada uno de los Ejemplos de control, el Ejemplo comparativo y los Ejemplos de la invención contienen además la cantidad medida de IRGAFOS 168 (antioxidante secundario) que se muestra en las Tablas 1-2, respectivamente. IRGAFOS 168 es tris(2,4-diterc-butilfenil)fosfito, que está disponible comercialmente en BASF.

Preparación de la Composición que contiene el polímero a base de etileno modificado

El material de la mezcla madre apropiado se mezcla con Resina A usando la siguiente configuración: la mezcla madre se alimenta a través de una tolva a una extrusora de husillo único Sterling de 2½ pulgadas que se utiliza como transportador de brazo lateral con un disco de ruptura de 22 MPa (3200 psig). Las cuatro zonas de calentamiento en la extrusora de un solo husillo se ajustan a 220°C.

La Resina A se alimenta a través de otra tolva a una extrusora Century-ZSK-40 (extrusora de 37,13 de relación longitud-diámetro, una extrusora de doble husillo de 40 mm corrotatoria, entremezclada, con accionamiento de 150 caballos de fuerza (hp), 244 amperios de armadura (máximo) y husillo a 1200 rpm (máximo)). Las nueve zonas de calentamiento en la extrusora se configuran de la siguiente manera: la primera a 25°C, la segunda a 100°C y el resto a 200°C.

La bomba de masa fundida de polímero es una bomba MAAG de 100 centímetros cúbicos por revolución (cm³/rev) que transporta el polímero fundido desde la extrusora y a través del equipo aguas abajo. Está alimentada por un motor de 15 hp con un engranaje de reducción de 20,55/1. La bomba está equipada con un transmisor de presión y un disco de ruptura de 5200 psi (35,8 MPa) en la pieza de transición de entrada y salida. Hay zonas de calentamiento en la bomba de fusión y las piezas de transición de entrada y salida que se ajustan a 220°C.

La bomba de masa fundida está unida a la extrusora y el flujo de la extrusora de un solo husillo introduce la corriente de polímero a través de un inyector desde la extrusora de brazo lateral de un solo husillo. El inyector es un tubo de 1,9 cm (¾ de pulgada) que sobresale en la línea central de una tubería unida a la bomba de fusión con un diámetro interno de 7,9 cm (3,1 pulgadas).

El polímero proveniente de la extrusora se mezcla con la resina de la extrusor de husillo único mientras fluye a través de un mezclador estático con 18 elementos de mezcla KENICS™ dentro de una tubería de 7,9 cm (3,1 pulgadas) de diámetro interno. Los elementos de mezcla tienen una relación de longitud a diámetro de 1,3. Hay siete zonas de calentamiento en el mezclador estático y todas están ajustadas a 220°C.

El flujo combinado fluye luego a través de un sistema de granulación GALA. El GALA está equipado con una boquilla GALA de 12 orificios (orificios de 2,36 mm de diámetro) con cuatro de los orificios taponados. La cortadora tiene un cubo de cuatro cuchillas y funciona a aproximadamente 800 ppm. La temperatura del agua en el peletizador se mantiene a 30°C.

El tiempo de residencia de la masa madre en la extrusora de brazo lateral es de aproximadamente 20 minutos y el tiempo de residencia del polímero en el mezclador estático es de aproximadamente 3 minutos.

Las Tablas 1-2 muestran los resultados de los Ejemplos de control 1 y 2, el Ejemplo comparativo 1 y los ejemplos de la invención 1 y 2.

El Ejemplo de la invención 1 en comparación con el Ejemplo comparativo 1 muestra el efecto de 16 ppm de DEDPH, en particular disminuyendo el contenido de gel de 8,8 a 5,4. El Ejemplo de la invención 2 muestra que DEDPH también es efectivo a niveles aún más altos de CGX, que generalmente causan un aumento en el contenido de gel. Para el Ejemplo de la invención 2, 68 ppm de CGX y 22 ppm de DEDPH, se logra un MI menor de 0,55 MI, una resistencia en estado fundido mayor de 7,8 cN y un contenido de gel menor de 6,1 en comparación con el Ejemplo comparativo 1 con un Índice de fluidez de 0,69, un 5,7 Resistencia en estado fundido de cN y un contenido de gel de 8,8. Por lo tanto, se demuestra que DEDPH es un moderador efectivo de la reacción de CGX, permitiendo una reducción en los geles

en comparación a sin el uso del DEDPH.

Tabla 1: Ejemplos de control 1-2 y Ejemplo comparativo 1

	Ej. Control 1 (polímero de referencia)	Ej. Control 2	Ej. Comparativo 1 (no C-C)
% de Resina A	100	96,6	96,6
% Resina B	0	3,4	3,4
CGX (ppm)	0	0	51
DEDPH (ppm)	0	0	N/A
I ₂	0,96	0,90	0,69
I ₁₀ /I ₂	7,85	8,43	9,32
Densidad (g/cm ³)	0,9212	0,9208	0,9206
Resistencia en estado fundido (cN)	3,3	4,3	5,7
IRGAFOS 168 activo (ppm)	946	786	689
IRGAFOS 168 oxidado (ppm)	47	208	262
IRGAFOS 168 total (ppm)	992	993	951
Contenido de gel o GI200	6,14	7,32	8,81
Viscosidad a 0,1 rad/s (Pa-s)	8360	9007	12811
Viscosidad a 1 rad/s (Pa-s)	6726	7287	8803
Viscosidad a 10 rad/s (Pa-s)	4128	4372	4624
Viscosidad a 100 rad/s (Pa-s)	1682	1761	1746
Viscosidad a 0,1/100 rad/s	4,97	5,11	7,34
Tan Delta a 0,1 rad/s	10,88	7,63	4,39
G* (Pa) a 0,1 rad/s	836	901	1249
G* (Pa) a 1 rad/s	6726	7287	8234
G* (Pa) a 10 rad/s	41283	43716	39412
G* (Pa) a 100 rad/s	168200	176100	122270
Ángulo de fase (grados) a 0,1 rad/s	84,75	82,53	77,18
Ángulo de fase (grados) a 1 rad/s	76,59	75,51	69,28
Ángulo de fase (grados) a 10 rad/s	63,03	62,36	58,46
Ángulo de fase (grados) a 100 rad/s	46,51	46,25	44,46
Mw (g/mol)	119509	121586	122123
Mn (g/mol)	31571	30106	30545
Mz (g/mol)	331796	359068	363820
Mw/Mn	3,79	4,04	4,00
Mz/Mw	2,78	2,95	2,98
Temperatura de fusión Tm (°C)	123,8	123,0	122,5
Temperatura de fusión Tm2 (°C)	N/A	N/A	N/A
Temperatura de fusión Tm3 (°C)	N/A	N/A	N/A
Calor de fusión (J/g)	155,4	141,3	145,8
% de cristalinidad	53,2	48,4	49,9
Temperatura de cristalización Tc (°C)	107,8	109,5	110,3

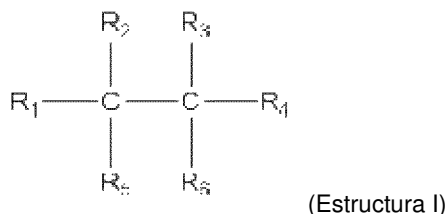
Tabla 2: Ejemplos de la invención 1-2

	Ej. de la invención 1	Ej. de la invención 2
% de Resina A	96,6	96,6
% de Resina B	3,4	3,4
CGX (ppm)	51	68
DEDPH (ppm)	16	22
I_2	0,67	0,55
I_{10}/I_2	9,35	10,98
Densidad (g/cm ³)	0,9212	0,9211
Resistencia en estado fundido (cN)	5,8	7,8
% de aumento de la resistencia en estado fundido frente al Ej. Comparativo 1	76	136
IRGAFOS 168 activo (ppm)	699	652
IRGAFOS 168 oxidado (ppm)	261	289
IRGAFOS 168 total (ppm)	960	941
Contenido de gel o GI200	5,35	6,12
Viscosidad a 0,1 rad/s (Pa-s)	13313	18595
Viscosidad a 1 rad/s (Pa-s)	9031	10786
Viscosidad a 10 rad/s (Pa-s)	4696	5056
Viscosidad a 100 rad/s (Pa-s)	1761	1792
Viscosidad a 0,1/100 rad/s	7,56	10,38
Tan Delta a 0,1 rad/s	4,27	3,00
G* (Pa) a 0,1 rad/s	1296	589
G* (Pa) a 1 rad/s	8420	4718
G* (Pa) a 10 rad/s	39876	28990
G* (Pa) a 100 rad/s	122960	131430
Ángulo de fase (grados) a 0,1 rad/s	76,81	71,54
Ángulo de fase (grados) a 1 rad/s	68,81	64,06
Ángulo de fase (grados) a 10 rad/s	58,12	55,01
Ángulo de fase (grados) a 100 rad/s	44,28	42,83
Mw (g/mol)	119113	121265
Mn (g/mol)	30075	29783
Mz (g/mol)	340007	359005
Mw/Mn	3,96	4,07
Mz/Mw	2,85	2,96
Temperatura de fusión Tm (°C)	123,0	123,1
Temperatura de fusión Tm2 (°C)	N/A	N/A
Temperatura de fusión Tm3 (°C)	N/A	N/A
Calor de fusión (J/g)	148,6	146,2
% de cristalinidad	50,9	50,1
Temperatura de cristalización Tc (°C)	110,0	110,2

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para formar una segunda composición que comprende un polímero a base de etileno modificado, comprendiendo el proceso hacer reaccionar a una temperatura menor de 280°C una primera composición que comprende un primer polímero a base de etileno con al menos lo siguiente:

- 5 (A) al menos un iniciador de radicales libres carbono-carbono (C-C) de Estructura I:



donde R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ y R₆ son cada uno, independientemente, hidrógeno o un grupo hidrocarbilo; y

donde, opcionalmente, dos o más grupos R (R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ y R₆) forman una estructura de anillo; y

- 10 con las condiciones de que (i) al menos uno de R₂ y R₅ es un grupo hidrocarbilo de al menos dos átomos de carbono, y (ii) al menos uno de R₃ y R₆ es un grupo hidrocarbilo de al menos dos átomos de carbono; y

(B) al menos un iniciador de radicales libres distinto del iniciador de radicales libres carbono-carbono (C-C) de la Estructura I (un iniciador de radicales libres no C-C).

2. El proceso de la reivindicación 1, donde la primera composición comprende adicionalmente menos de 10 ppm de un antioxidante de fenol impedido, basado en el peso de la primera composición.

- 15 3. El proceso de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, donde la resistencia en estado fundido de la segunda composición es al menos 15% mayor que la resistencia en estado fundido de la primera composición.

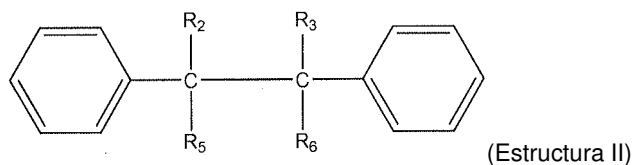
4. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la segunda composición tiene un contenido de gel menor que o igual a 40 como se determina por el método de prueba GI200, con un espesor de película de 76 ± 5 micrómetros.

- 20 5. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el primer polímero a base de etileno tiene al menos uno de los siguientes; (i) una densidad de 0,900 a 0,940 g/cm³, o (ii) una resistencia en estado fundido de al menos 3,0 cN.

6. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el primer polímero a base de etileno es un copolímero de etileno/α-olefina.

- 25 7. El proceso de la reivindicación 6, donde el copolímero de etileno/α-olefina tiene una densidad de 0,900 a 0,940 g/cm³.

8. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el iniciador de radicales libres C-C es de Estructura II:

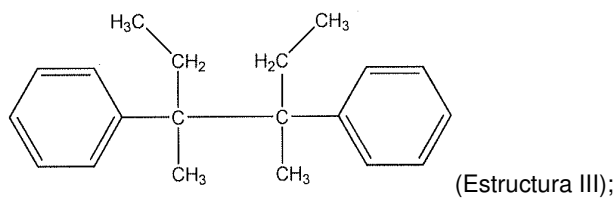


- 30 donde R₂, R₃, R₅ y R₆ son cada uno, independientemente, hidrógeno o un grupo hidrocarbilo; y

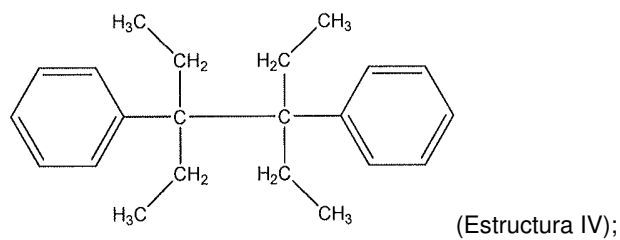
donde, opcionalmente, dos o más grupos R (R₂, R₃, R₅ y R₆) forman una estructura de anillo; y con las condiciones de que (i) al menos uno de R₂ y R₅ es un grupo hidrocarbilo de al menos dos átomos de carbono, y (ii) al menos uno de R₃ y R₆ es un grupo hidrocarbilo de al menos dos átomos de carbono.

- 35 9. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el iniciador de radicales libres C-C está seleccionado del grupo que consiste en las Estructuras III-VIII:

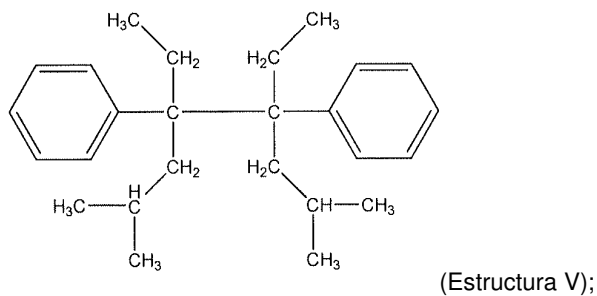
3,4-dimetil-3,4-difenil hexano (Estructura III)



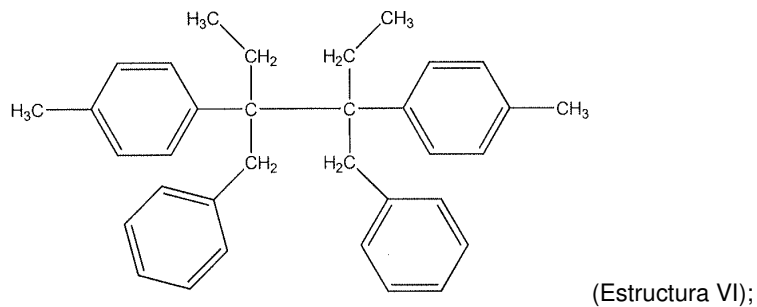
3,4-dietil-3,4-difenil hexano (Estructura IV)



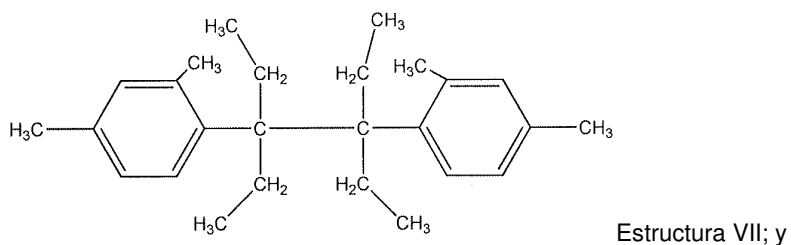
5 2,7-dimetil-4,5-dietil-4,5-difenil octano (DBuDPH) (Estructura V)



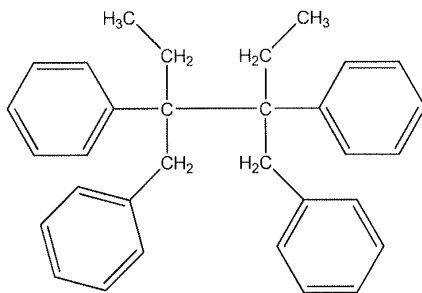
3,4-dibencil-3,4-ditolil hexano (DBnDTH) (Estructura VI)



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



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



Estructura VIII.

10. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el iniciador de radicales libres C-C tiene una temperatura de descomposición mayor que o igual a ($\geq$) 125°C según una medición de DSC.
- 5 11. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde al menos uno de los iniciadores de radicales libres no C-C de (B) es uno de los siguientes: un peróxido inorgánico u orgánico, un compuesto azoico, un compuesto de azufre o un compuesto halogenado.
12. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde al menos un iniciador de radicales libres no C-C de (B) es un éster de hidroxilamina impedido estéricamente.
- 10 13. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el iniciador de radicales libres C-C de (A) y el iniciador de radicales libres no C-C de (B) están presentes en una relación en peso de iniciador C-C a iniciador no C-C de 0,10 a 0,60.
14. Un polímero a base de etileno elaborado por el proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
15. Un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de una composición que comprende el polímero a base de etileno de la reivindicación 14.